

## **THESE**

pour l'obtention du grade de

**Docteur d'Aix-Marseille Université**

**Discipline : Géosciences de l'Environnement**

Présentée par

**Sophie Darfeuill**

---

**Vers une meilleure compréhension  
des paléothermomètres moléculaires  $U^{k'}$ <sub>37</sub> et  $TEX_{86}$  :  
apports d'une double approche données-modèles  
appliquée à la marge ibérique**

---

Sous la direction de

Edouard Bard, Guillemette Ménot et Xavier Giraud

Thèse soutenue publiquement le 7 décembre 2015

devant la commission d'examen composée de :

Masa Kageyama	Directrice de Recherche CNRS, LSCE, Gif-sur-Yvette	Rapporteur
Antoni Rosell-Melé	Professeur à l'UAB, ICREA, Barcelone	Rapporteur
Vincent Grossi	Directeur de Recherche CNRS, LGLTPE, Lyon	Examineur
Frédéric Diaz	Maître de Conférences (HDR) AMU, MIO, Marseille	Examineur
Bruno Malaizé	Maître de Conférences (HDR) UBX, EPOC, Pessac	Examineur
Edouard Bard	Professeur au Collège de France, CEREGE, Aix-en-Provence	Directeur
Guillemette Ménot	Professeur ENS Lyon, LGLTPE, Lyon	Co-directrice
Xavier Giraud	Maître de Conférences AMU, CEREGE, Aix-en-Provence	Co-directeur

**Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement**

Europôle de l'Arbois BP80 13545 Aix-en-Provence







# Résumé

---

L'objectif de ma thèse est de mieux comprendre le fonctionnement des deux proxies organiques de température de surface de l'océan,  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$ , notamment en terme de saison et de profondeur de production des alcènones et des tétraéthers, au cours des 160 000 dernières années au niveau de la marge ibérique. L'originalité de ce projet de thèse réside dans sa double approche, avec d'une part l'acquisition des enregistrements sédimentaires, et d'autre part l'utilisation d'un outil de modélisation régionale couplée physique-biogéochimie pour simuler ces proxies.

Trois carottes de sédiment marin ont ainsi été choisies selon un transect latitudinal couvrant la marge ibérique, cette zone étant stratégique pour enregistrer la variabilité climatique rapide de l'hémisphère Nord au cours des derniers cycles glaciaire-interglaciaire. L'interprétation des résultats s'est faite grâce à des tests de scénarios de production avec l'outil de modélisation sous 3 modes climatiques : au présent, lors du dernier maximum glaciaire, et lors d'événements de Heinrich.

Dans un premier temps, les signaux de température  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  à haute résolution pour la carotte au sud de la marge ont été obtenus, depuis la dernière période glaciaire jusqu'à nos jours. Ces enregistrements ont été confrontés à des proxies de température modélisés (Tproxy) avec des hypothèses de production paramétrée (saison et profondeur) reposant uniquement sur un modèle de physique régional en premier lieu. Les signaux moléculaires semblent finalement enregistrer une température de surface moyenne annuelle et permettent de quantifier les variations climatiques des 70 000 dernières années.

Par la suite, des formulations plus complexes de production des alcènones et des tétraéthers basées sur un modèle biogéochimique, ont permis d'obtenir des Tproxies directement comparables à des données déjà publiées des paléothermomètres moléculaires en marge ibérique. L'applicabilité de l' $U^{k'}_{37}$  et du  $TEX_{86}$  a ainsi été testée par l'outil de modélisation pour différents sites de la marge, à l'actuel et dans le paléo. Le site de Shackleton est vraisemblablement le meilleur pour mener des études paléo avec ces paléothermomètres moléculaires.

Enfin, les enregistrements des paléothermomètres selon un transect latitudinal, de la Terminaison II au début du dernier stade glaciaire, ont permis de quantifier les variations de gradients thermiques latitudinaux, et d'envisager des réorganisations des masses d'eaux de surface et intermédiaires au niveau de la marge ibérique, selon le climat glaciaire ou interglaciaire lors des événements de type 'Heinrich'.



*"People don't understand the earth, but they want to, so they build a model, and they have two things they don't understand."*

Gerard Roc, in "The Whale and the Supercomputer" by Charles Wohlforth (2005)

*"I am never content until I have constructed a mechanical model of the subject I am studying. If I succeed in making one, I understand; otherwise I do not."*

Lord Kelvin, in "Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and The Wave Theory of Light" (1904)

*Les amis sont les anges qui nous soulèvent quand nos ailes n'arrivent plus à se rappeler comment voler.*

- Anonyme-

Cette thèse leur est dédiée...





# Remerciements

---

La vie n'est pas un long fleuve tranquille. La thèse non plus. Mais c'est une bonne école de vie ! Ma thèse a été un long travail et cheminement personnel, qui n'aurait pas été possible sans l'aide de nombreuses personnes, présentes depuis le début, ou découvertes au fil des jours.

Tout d'abord, je tiens à remercier mes encadrants, qui m'ont proposé ce sujet passionnant, m'ont ouvert les portes de disciplines dont j'avais si peu connaissance il y a quelques années, et m'ont laissé une grande autonomie et liberté pour mener mon projet à mon rythme... Merci Edouard d'avoir accepté d'être mon directeur officiel, mais aussi et surtout pour ta clairvoyance scientifique, ton expertise pluridisciplinaire et ta curiosité qui ont su orienter et canaliser les grands axes comme les petits détails de mes recherches ! Merci Guillemette d'avoir joué le rôle de "maman" de thèse : tu as su m'écouter, m'aider dans mes démarches, me consoler, et me 'réprimander' quand nécessaire ; et j'en avais besoin ! Enfin, un très grand merci à Xavier, mon maître Jedi de la modélisation, qui a su me prendre par la main et "dompter le cheval", malgré mes nombreux refus d'obstacles... Tu as su prendre du temps pour me mettre en confiance, pas à pas, et m'encourager pour progresser dans le monde numérique des Terminaux, comme on apprend à un petit enfant à marcher. Ça n'était vraiment pas gagné d'avance, alors merci pour ta patience et ton humanité !

Merci à l'ENS Lyon et son équipe administrative, qui m'ont permis d'être financée pendant 4 ans (1 an sur la 4ème année d'étude à l'ENS, et 3 ans de bourse de thèse ministérielle fléchée normalien). C'est une chance d'avoir eu un peu plus de temps pour mener à bien un projet basé sur divers aspects chronophages (chimie des échantillons, formation à la modélisation). Merci à mes encadrants d'avoir pu financer l'aspect scientifique de ma thèse (analyses, missions, congrès), par leur dynamisme scientifique via le financement de projets et leur rayonnement national et international (projet CYBER-CAMS, P4F, Collège de France). Merci à Vincent Grossi et Frédéric Diaz d'avoir participé activement à mon comité de thèse. Merci aux 5 rapporteurs et examinateurs de mon jury de thèse (Masa, Antoni, Vincent, Frédéric et Bruno) d'avoir pris le temps d'évaluer mes travaux et d'être venus m'écouter et discuter lors de ma soutenance.

Au cours de la partie analytique de mes recherches, qui m'a occupé de nombreux mois, j'ai reçu l'aide de Frauke Rostek, qui m'a formée à l'extraction par ASE-Dionex et qui a réalisé toutes les analyses des alcènones par GC. Un grand merci pour cet énorme travail ! Merci également à Marta Garcia et Kazuyo Tachikawa pour m'avoir formée aux analyses et dépouillage des résultats XRF de l'ITRAX, pour leur confiance et leur soutien au cours de ces 4 dernières années. Merci Yoann Fagault pour ta science du dépannage à tout moment : commandes, bouteilles d'azote, problèmes sur le LC, recyclage ! L'homme multitâches du labo, et

avec le sourire en plus ! :-) Merci aussi à Nicolas Barbarin pour son petit programme Labview qui m'a évité de passer des heures et des heures à recopier des chiffres dans Excel ! Je remercie également Guillaume Leduc pour son écoute et ses suggestions lors de mes interprétations hasardeuses de fin de thèse. Et merci aux informaticiens - Cyrille Blanpain, Julien Charpin, Antoine Maltese, Christophe Yohia, Philippe Dussouillet - pour leurs aides et dépannages en geekeries.

Et puis j'ai aussi beaucoup appris de mes frères et sœurs de thèse ! Parmi les grands, il y a eu Guillaume, étrange personnage qui s'est progressivement révélé être un tendre sous ses airs assez vulgaires : tu m'as appris à ne pas baisser les bras face à l'adversité, et à garder de l'humour en toutes circonstances ! Olivier, mon "grand bizutheur", dès le début tu m'as donné tous les petits tuyaux qui rendent la vie quotidienne du scientifique un peu plus facile, et que j'ai tâché de transmettre aux petits. Puis Lise a pris le relais d'Olivier pour répondre à toutes mes petites questions techniques. Non seulement tu m'as tout appris au labo ma Lisette, mais en plus tu m'as montré/ouvert la voie de la persévérance, et de "la Paix et l'Amour". Ma copresque-tout, ma confidente, mon amie : merci du début, jusqu'à la fin ! Je te dois beaucoup. Lulu, mon radeau du Sud-Ouest, ma co-promo, ma soupape de sécurité, grâce à qui je me suis sentie moins seule lors de mes pétages de câble intempestifs mais nécessaires et salvateurs ! C'était bon de t'avoir à mes côtés quasiment tout le long ! Et puis il y a eu Nicolas, l'ennemi des horaires de bureau, mais l'ami du labo, qui m'a appris, peut-être à son insu, à relativiser. Puis Marine, dite Petite est arrivée, ce rayon de soleil qui déménage, range, paillette, et qui a réveillé un peu plus mon amour du "transmettre". Une bouffée d'air frais, directe et pétillante, une nouvelle amie sur qui compter ! Et puis les petits derniers : Céline-Kikitte et le grand Pierrot ont su perpétuer la bonne humeur ! Merci pour ces agréables petits moments au bureau : bananas, bulles, trous-du-culs, gâteaux au chocolat, etc... même si ma présence s'est faite de plus en plus rare sur la fin, et que je vous connais un peu moins.

J'ai eu la chance de participer à la mission en mer MONOPOL à bord du Marion Dufresne en mai-juin 2012. J'y ai rencontré de merveilleuses personnes et la joie du travail et de la vie en mer. Probablement parmi les plus beaux souvenirs de ces 4 années de thèse ! Je vais oublier de nombreux noms, mais merci à Franck et Luc pour avoir mené la mission, à Bruno pour l'Université Flottante, à tout l'équipage pour son professionnalisme et sa bonne humeur, aux nouveaux collègues rencontrés qui par leur passion m'ont rappelé pourquoi j'aimais cette discipline/ce métier, à TdGT pour m'avoir donné de façon peu conventionnelle le 'coup de pied au cul' dont j'avais besoin à ce moment précis pour avancer dans la vie et continuer ma thèse ! Une spéciale dédicace à Alissia ma cocab', et Véronique qui en plus d'être une collègue efficace est devenue une amie : c'est drôle de se découvrir autant de points communs nous donnant l'impression qu'on se connaît depuis toujours, ou presque ! Un nouveau Guillaume, mon belge préféré, s'est aussi révélé lors de cette mission, et est devenu un sympathique camarade lors de nouvelles aventures (la Réunion, la Sainte Victoire, Barcelone et Sitges).

Du côté marseillais, j'ai eu aussi l'occasion d'aller m'aérer en sciences... merci à Laurence Vidal et Bruno Arfib pour la balade dans une jolie grotte pas loin d'Aubagne, avec ses sympathiques spéléothèmes. Merci aussi à Laetitia, Thibault, Jean-Charles et l'équipage de l'Antédon II pour l'escapade en mer à la recherche de plancton au large de Marseille !

Sans amis au cours de ces 4 ans, la vie aurait été plus fade, voire presque amère... Je pense aux habitués de l'équipe GG et assimilés, qui ont bercé mon quotidien : Mélanie (c'était vraiment cool d'enseigner avec toi et de manipuler à tes côtés !), Marta (Holà ! :-)), Lise (s) (la grande et Zez !), Patricia (pour combler mon handicap administratif), Thibaut, Yoann, Xavier, Guillemette, Manuela, Nina, Sébastien, Pierre, Kazuyo (ma bonne étoile, ma marraine de thèse), Laurence, Corinne, Frauke, Guillaume(s), Laetitia, Christine, Thibault, Paula, Abel, Wulfran, François. Je pense aussi à la foule de joyeux thésards qui ont animé la vie au CEREGE : Guillaume, Olivier, Fabienne, Julien, Jade, Camille, Adrien, Lise, Alice TC, Marine P., Nicoco, Rémi, Mélanie, Nico Bonnet, Cécile, Aurore, Lucie, Julie mon Pupin, Jim, Manon, Alban (merci à tous pour votre accueil au Perchoir), Nathan, Astrid, Nico F., Marine, Alexia, Wuhib, Pierre, PA, Xavier, Thiago, Chloé, PackPack, Céline, et bien d'autres sûrement. A mes colocs d'Aix qui m'ont supporté entre 2 et 4 ans : Lise bien sûr et Prince, Vincent, Marianna ma Krouchkrouchka, Irène, Danielle, et une pensée très spéciale pour ma brillante Camille, qui en plus de m'avoir cultivée quotidiennement sur de nombreux sujets plus ou moins d'actualité, m'a finalement conquise par ses valeurs à toute épreuve, sa pugnacité et sa persévérance qui m'ont ouvert la voie pendant 4 ans. Pensée spéciale aussi pour notre symbiote Julien et sa fidélité en tous temps, et puis aussi Dame Carole, Philou, monsieur Bisous, Karine. Et puis il y a toujours eu les amis de longue date, présents même à distance : Agathe, Paulette, Tuctuc, Manue, Marie Q, ma Poop, Carlounet, Léa, Annouille, Raph, Séb, Gautier, Marie, et j'en oublie ! Alors merci à tous pour votre soutien, vos témoignages d'affection, votre écoute, les pauses café, les fous rires, les petits potins, les larmes et les câlins, les folies, les fiestas, les débats et les bonnes bouffes ! Tout ça, ça compte beaucoup !

Enfin, rien n'aurait été possible sans ma famille aimante qui m'a toujours soutenue. Un merci tout spécial à mes grands-parents et à mes parents qui m'ont élevée et à qui je dois la personne que je suis devenue aujourd'hui. Je salue également ma nouvelle belle-famille qui m'a accueillie à bras ouverts ! Et puis Vincent, mon pilier, mon amour, ma vie, merci d'avoir été là, tout simplement.



# Table des matières

RÉSUMÉ	v
REMERCIEMENTS	ix
PRÉAMBULE ET PROBLÉMATIQUE	1
CHAPITRE 1 — INTRODUCTION GÉNÉRALE	5
1.1 Variations climatiques au cours des 400 000 dernières années	5
1.1.1 Cycles glaciaire-interglaciaire	5
1.1.2 Variabilité climatique millénaire	8
1.2 Les paléothermomètres moléculaires	11
1.2.1 Les alcénones et l' $U^{k'}_{37}$	11
1.2.2 Les GDGTs et le $TEX_{86}$	12
1.2.3 Potentiels biais affectant les reconstructions de SSTs	17
1.3 La marge ibérique, zone de forts contrastes	18
1.3.1 Colonne d'eau actuelle sous l'influence de masses d'eau contrastées	18
1.3.2 Contrastes saisonniers et spatiaux en surface actuellement	21
1.3.3 Paléoclimat et paléocéanographie contrastés au cours de la dernière période glaciaire	25
1.3.4 Paléoclimat et paléocéanographie contrastés au cours de la dernière période interglaciaire (MIS 5)	27
1.3.5 Présentation des carottes étudiées	28
1.4 Rappel des objectifs et déroulement du manuscrit	29
CHAPITRE 2 — MATÉRIELS ET MÉTHODES	33
2.1 Cadre chronologique pour les 3 carottes de marge ibérique	33
2.1.1 Pourquoi de nouveaux modèles d'âge homogènes et sur une échelle de temps absolue ?	33
2.1.2 Méthode de construction des modèles d'âge	37
2.1.3 Modèle d'âge final pour chacune des carottes MD95-2042, MD95-2040 et MD99-2331	44
2.2 Acquisition de données de biomarqueurs	50
2.2.1 Protocole d'analyse des biomarqueurs	50
2.2.2 Tests préliminaires de conservation des échantillons de sédiment marin	53
2.2.3 Implication sur le plan d'expérimentation de cette thèse et l'acquisition des séries temporelles	56
2.2.4 Tests de dégradation de la MO sous l'effet de la température et des UVs - Stage de Gabrielle Harlé	57
2.3 Outils et plan d'expérimentation de modélisation	70
2.3.1 Les modèles ROMS et PISCES	70
2.3.2 Choix de la grille et paramétrisation	72
2.3.3 Simulations de trois périodes clés : PD, LGM, HE	73
2.3.4 L'outil Tproxy	75
2.3.5 Tests de scénarios de production	76
2.3.6 Bilan de l'ensemble des simulations conduites pour ce manuscrit de thèse	79

CHAPITRE 3 — RECONSTRUCTION DES TEMPÉRATURES DE SURFACE DE L’OCÉAN AU COURS DES DERNIERS 70 000 ANS AU LARGE DU PORTUGAL : DONNÉES DE BIOMARQUEURS ET MODÉLISATION RÉGIONALE	83
3.1 Introduction	86
3.2 Possible biases for organic SST proxies	87
3.2.1 $U^{k'}_{37}$ biases	87
3.2.2 $TEX_{86}$ biases	88
3.3 Materials and Methods	89
3.3.1 Study area present and past surface hydrology and core MD95-2042 location	89
3.3.2 New chronostratigraphy for core MD95-2042	91
3.3.3 $U^{k'}_{37}$ and $TEX_{86}$ analyses	92
3.3.4 Present and paleo Tproxy simulations for the Iberian Margin	96
3.4 Results	99
3.4.1 $TEX_{86}$ and $U^{k'}_{37}$ Indices and associated biomarker concentrations	99
3.4.2 SST- $TEX_{86}$ and SST- $U^{k'}_{37}$ reconstructions	101
3.4.3 Evaluation of present and paleo simulations	104
3.4.4 Tproxy results	107
3.5 Discussion	108
3.5.1 Alkenone thermometry : reliable annual mean SST ?	108
3.5.2 $TEX_{86}$ thermometry : a reliable tool for absolute temperature reconstructions off Portugal ?	111
3.5.3 Possible regional biases leading to SST- $TEX_{86}^H$ overestimation	112
3.5.4 Reconciling data and model	114
3.5.5 A new regional $TEX_{86}$ calibration	115
3.5.6 Iberian Margin millennial scale surface variability	117
3.6 Conclusions	121
3.7 Supporting Information	122
3.7.1 Introduction	122
3.7.2 Text S1 : Age model justification	123
3.7.3 Text S2 : Conversion of XRF-Ca intensity into quantitative % $CaCO_3$	123
3.7.4 Text S3 : New sampling of core MD95-2042 for biomarker analysis	124
3.7.5 Text S4 : Lipid extraction	124
3.7.6 Text S5 : Alkenone analyses and reliability of our new record	125

CHAPITRE 4 — APPLICABILITÉ DES PALÉOTHERMOMÈTRES $U^{k'}_{37}$ ET $TEX_{86}$ À LA MARGE IBÉRIQUE TESTÉE PAR MODÉLISATION RÉGIONALE DES PROXIES DE TEMPÉRATURE	129
4.1 Introduction	132
4.2 State-of-the-art production and export of biomarkers	133
4.2.1 Alkenones	133
4.2.2 Isoprenoid GDGTs	136
4.3 Data and modeling methods	139
4.3.1 Study area : the Iberian Margin	139
4.3.2 Present and paleo Tproxies simulations for the Iberian Margin	143
4.4 Results and discussion	147
4.4.1 Simulated present and paleo temperatures and currents	147
4.4.2 Seasonal/monthly origin of surface signal for each core location	148
4.4.3 Seasonality, depth and spatial distribution of simulated production of alkenones and iGDGTs	149

4.4.4	Tproxies results at core sites and comparison to biomarker data . . . . .	153
4.4.5	Iberian cores and paleothermometers applicability . . . . .	158
4.5	Conclusions . . . . .	160
 CHAPITRE 5 — GRADIENTS THERMIQUES ET RÉORGANISATIONS DES MASSES D’EAU DE SURFACE ET INTERMÉDIAIRE EN MARGE IBÉRIQUE : APPORT DES PALÉOTHERMOMÈTRES MOLÉCULAIRES $U^{k'}_{37}$ ET $TEX_{86}$		167
5.1	Introduction . . . . .	168
5.2	Hydrologie actuelle et passée de la marge ibérique . . . . .	170
5.2.1	Période actuelle - interglaciaire . . . . .	170
5.2.2	La dernière glaciation . . . . .	171
5.3	Résultats . . . . .	173
5.3.1	Indices $U^{k'}_{37}$ et $TEX_{86}$ et reconstructions de températures . . . . .	173
5.3.2	Concentrations en alcénones et GDGTs . . . . .	176
5.4	Discussion . . . . .	179
5.4.1	L’ $U^{k'}_{37}$ pour la quantification des gradients thermiques en surface . . . . .	179
5.4.2	Un double enregistrement par le $TEX_{86}$ ? . . . . .	181
5.4.3	Déphasage des signaux $U^{k'}_{37}$ et $TEX_{86}$ au cours du MIS 5 . . . . .	183
5.4.4	Quels scénarios possibles pour les phasage/déphasage glaciaire/interglaciaire-H5 ? . . . . .	186
5.5	Conclusion . . . . .	197
 CHAPITRE 6 — CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES		201
 BIBLIOGRAPHIE		213
 ANNEXE A — Liste des acronymes		265
 ANNEXE B — Données publiées pour les 3 carottes étudiées		269
 ANNEXE C — Posters présentés lors de congrès/workshops		273





# Liste des figures

1.1	Position des enregistrements présentés en Figure 1.2 sur la carte mondiale. . . . .	6
1.2	Variabilité climatique à l'échelle mondiale au cours des 400 000 dernières années, et zoom sur le dernier cycle glaciaire-interglaciaire. . . . .	8
1.3	Ensemble des molécules intervenant dans le calcul des indices $U^{k'}_{37}$ , $TEX_{86}$ et BIT. . . . .	13
1.4	Répartition mondiale des sédiments de surface ayant servi à établir les calibrations globales linéaires pour reconstruire des SSTs à partir de l' $U^{k'}_{37}$ (A) et du $TEX_{86}$ (B). . . . .	14
1.5	Caractère régional des déviations des reconstructions SST- $TEX^H_{86}$ avec la calibration globale de Kim et al. (2010) par rapport à la SST moyenne annuelle. . . . .	17
1.6	Ensemble des processus pouvant influencer l'enregistrement de température par les proxys organiques $U^{k'}_{37}$ et $TEX_{86}$ . . . . .	18
1.7	Position de la marge ibérique et saisonnalité de son hydrologie de surface. . . . .	19
1.8	Principales masses d'eau en marge ibérique et saisonnalité de l'hydrologie de surface. . . . .	21
1.9	Données mensuelles de climatologies à la position de chacune des 3 carottes ibériques : vents, température de l'eau et concentration en chlorophylle. . . . .	25
2.1	$\%CaCO_3$ mesuré et dérivé du signal de Ca XRF pour les carottes MD95-2042 et MD95-2040. . . . .	38
2.2	Calage des signaux $\%CaCO_3$ -XRF sur $\delta^{18}O$ des spéléothèmes chinois pour les carottes MD95-2042 et MD95-2040. . . . .	41
2.3	Modèles d'âge des carottes MD95-2042 et MD95-2040. . . . .	42
2.4	Calage temporel des signaux $\%CaCO_3$ entre les carottes MD99-2331 et MD95-2042 (A), et modèle d'âge de la carotte MD99-2331 (B). . . . .	43
2.5	Signaux $\%CaCO_3$ des carottes MD99-2331 (c), MD95-2040 (d) et MD95-2042 (e), calés sur le $\delta^{18}O$ de spéléothèmes chinois corrigé de l'insolation (a), et comparés au signal synthétique de $\delta^{18}O_{glace}$ du Groenland (b) (Barker et al., 2011) au cours des 400000 dernières années. . . . .	45
2.6	Zoom de la Figure 2.5 sur le dernier cycle glaciaire-interglaciaire, entre 0 et 170 ka B.P. . . . .	46
2.7	Zoom de la Figure 2.5 sur la dernière période glaciaire, entre 10 et 65 ka B.P. . . . .	47
2.8	Zoom de la Figure 2.5 sur l'avant dernier cycle glaciaire-interglaciaire, entre 110 et 260 ka B.P. . . . .	48
2.9	Zoom de la Figure 2.5 sur l'ante pénultième cycle glaciaire-interglaciaire, entre 220 et 400 ka B.P. . . . .	49
2.10	Résumé des étapes de chimie et d'analyse pour déterminer l' $U^{k'}_{37}$ et le $TEX_{86}$ d'un échantillon de sédiment. . . . .	50
2.11	Effet de trois types de conservations différents sur les températures $U^{k'}_{37}$ (A) et $TEX_{86}$ - (C), et les concentrations en alcénones $C_{37tot}$ (B) et en GDGTs isoprénoides (D) pour 3 échantillons à profondeurs différentes de la carotte MD95-2042. . . . .	55
2.12	La boîte à UVs pour tests de dégradation. . . . .	61
2.13	Evolution du rapport et des quantités de standards pour alcénones C32 et 36 sous l'effet des UVs (bleu) ou de la température à 58°C (rouge). . . . .	62
2.14	Evolution du rapport et des quantités de standards pour GDGTs, C46 et GDGT-0, sous l'effet des UVs (bleu) ou de la température à 58°C (rouge). . . . .	63
2.15	Evolution de l'indice $U^{k'}_{37}$ et des concentrations en alcénones $C_{37tot}$ , dans les TLEs et sédiments broyés de l'ogive de la MD95-2042, sous l'effet des UVs (bleu) ou de la température à 58°C (rouge). . . . .	64
2.16	Evolution des indices $TEX_{86}$ et BIT, et des concentrations en iGDGTs et brGDGTs, dans les TLEs et sédiments broyés de l'ogive de la MD95-2042, sous l'effet des UVs (bleu) ou de la température à 58°C (rouge). . . . .	66

2.17	Evolution des indices $TEX_{86}$ et BIT, et des concentrations en iGDGTs et brGDGTs, dans les TLEs et sédiments broyés du Lac Tchad, sous l'effet des UVs (bleu) ou de la température à 58°C (rouge).	68
2.18	Fonctionnement de base des modèles ROMS et PISCES.	71
2.19	Modèle de biogéochimie marine PISCES.	73
2.20	Méthodologie et fonctionnement de l'outil Tproxy.	76
3.1	Location of the studied area ; modern and past hydrology of the Iberian Margin simulated by ROMS or IPSL-CM4	90
3.2	New SpeleoAge model for core MD95-2042	92
3.3	Tuning assessment for core MD95-2042.	94
3.4	Biomarker results for core MD95-2042.	101
3.5	SST reconstructions for core MD95-2042 based on different published linear calibrations.	103
3.6	Correlations between different biomarker parameters in core MD95-2042 during the last 70 ka BP.	105
3.7	Temperature comparison between forcings (modern climatology – IPSL-CM4) and ROMS outputs (mean of the last 10 years of simulation, y116-y125) at MD95-2042 location, for 3 climate modes (A), and Climate mode effect on Tproxy results (B)	106
3.8	A data-model comparison of annual mean temperatures at MD95-2042 location for three climate modes.	110
3.9	Annual mean SST reconstructions based on $U^{k'}_{37}$ and $TEX_{86}$ or $TEX^H_{86}$ in core MD95-2042 for the last 70 ka BP ; and Histograms of this study's measured parameters for comparison of the millennial scale variability patterns for the last 70 ka BP in core MD95-2042	121
4.1	Studied sites and surface hydrology on the Iberian Margin for PD, LGM and HS.	140
4.2	ROMS results : Present Day Summer (1) and Winter (2) currents on surface (A) and at 200m depth (B).	148
4.3	Monthly spatial origins of seasonal surface Tproxies for different core locations.	150
4.4	Temperature, Chla concentration, Alkenone and GDGT Production rate seasonal/clusterised profiles between 0 and 250m depth.	152
4.5	Comparison of biomarker data, simulated temperatures and various Tproxy results.	156
4.6	Correlations for sites 1 to 3 on the Iberian Margin, between sedimentary index and independently corresponding simulated Tproxy.	159
5.1	Hydrologie actuelle de la marge ibérique	170
5.2	Variations climatiques au cours des 160 dernières années, au Groenland, en marge ibérique et en Antarctique.	175
5.3	Variations des SST- $U^{k'}_{37}$ et SST- $TEX_{86}$ dans les 3 carottes de marge ibérique entre 160 et 45 ka B.P.	176
5.4	Timing des variations climatiques au Groenland, en Antarctique, et en marge ibérique par l' $U^{k'}_{37}$ et le $TEX_{86}$ , pour les évènements froids GS24 et GS22 au cours du MIS 5.	177
5.5	Variations des concentrations en alcènones C37 et iGDGTs dans les 3 carottes de marge ibérique entre 160 et 45 ka B.P.	178
5.6	Gradients thermiques latitudinaux portés par l' $U^{k'}_{37}$ et le $TEX_{86}$ en marge ibérique.	180
5.7	Analyses spectrales croisées des signaux $TEX_{86}$ et $U^{k'}_{37}$ de la carotte MD95-2042 (A), et Antarctique et Groenland (B) au cours du MIS5.	184
5.8	Décomposition fréquentielle pour le cycle de période 5000 ans des signaux $TEX_{86}$ et $U^{k'}_{37}$ de la carotte MD95-2042 (A), et Antarctique et Groenland (B) au cours du MIS5.	185
5.9	Analyses spectrales croisées des signaux $TEX_{86}$ de la carotte MD95-2042 et $\delta D$ EDC de l'Antarctique (A), et $U^{k'}_{37}$ de la carotte MD95-2042 et $GL_{T-syn}$ du Groenland (B) au cours du MIS5.	187

5.10	Scénario de production des alcénones et des GDGTs, et réorganisation des masses d'eau de surface et intermédiaires, selon la période glaciaire ou interglaciaire. . . . .	190
5.11	Zooms sur les événements froids H5, GS22, GS24 et GS25 pour différents enregistrements de la carotte MD95-2042 comparés aux enregistrements du Groenland et de l'Antarctique. . . . .	197
C.1	Poster présenté lors des Journées de Paléocéanographie (2011), à Aix-en-Provence. . . . .	274
C.2	Poster présenté lors des Journées Climat Impacts (2012), à Orsay. . . . .	275
C.3	Poster présenté à l'International Conference of Paleoceanography (ICP 2013), Sitges-Barcelona.	276



# Liste des tableaux

2.1	Chronique des différents modèles d'âge construits pour la carotte MD95-2042. . . . .	35
2.2	Chroniques des différents modèles d'âge construits pour les carottes MD95-2040 et MD99-2331. . . . .	36
2.3	Points de calage pour les carottes MD95-2042, MD95-2040 et MD99-2331. . . . .	40
2.4	Méthode et points de calage utilisées pour modèles d'âge des carottes MD95-2042, MD95-2040 et MD99-2331. . . . .	44
2.5	Bilan analytique des paléothermomètres moléculaires pour les carottes MD95-2042, MD95-2040 et MD99-2331. . . . .	57
2.6	Bilan des échantillons et des conditions expérimentales appliquées pour les tests de dégradation sous l'effet des UVs et de la température. . . . .	59
2.7	Bilan des simulations numériques et des tests de scénarios de Tproxies conduits au cours de ma thèse. . . . .	80
3.1	Position of each tie point for MD95-2042 chronology, its associated SpeleoAge (kyr BP) and climatic event. . . . .	93
3.2	Conducted ROMS simulations and Tproxy experimentation . . . . .	99
3.3	Published $TEX_{86}$ and $U^{k'}_{37}$ temperature calibrations. . . . .	102
3.4	ROMS temperature inputs and outputs and Tproxy results at MD95-2042 location . . . . .	108
4.1	Location, reference and SST proxy data of the 4 core sites on the Iberian Margin. . . . .	142
4.2	Modeled temperatures and Tproxy results for Site 1. . . . .	162
4.3	Modeled temperatures and Tproxy results for Site 2. . . . .	162
4.4	Modeled temperatures and Tproxy results for Site 3. . . . .	163
4.5	Modeled temperatures and Tproxy results for Site 4. . . . .	163
5.1	Comparaison observations actuelles et données de SST- $U^{k'}_{37}$ et SST- $TEX_{86}$ des 1000 dernières années pour les 3 carottes étudiées. . . . .	173
B.1	Données publiées pour la carotte MD99-2331. . . . .	269
B.2	Données publiées pour la carotte MD95-2040. . . . .	270
B.3	Données publiées pour la carotte MD95-2042. . . . .	271



# Préambule et Problématique

Comprendre la variabilité climatique est un défi primordial pour lequel la complémentarité entre techniques analytiques et modélisation joue un rôle important. La température étant l'un des paramètres principaux caractérisant le climat, des efforts soutenus ont été conduits pour reconstituer ses variations passées à partir de différents indicateurs géochimiques. Les températures des eaux de surface de l'océan (SSTs) peuvent ainsi être reconstituées en utilisant des biomarqueurs organiques comme les alcénones (indice  $U^{k'}_{37}$ ) synthétisées par les algues Haptophytes (Prah et Wakeham, 1987), ou les lipides membranaires tétraéthers isoprénoïdes (indice  $TEX_{86}$ ) produits par des Archées marines (Schouten et al., 2002). Cependant, de nombreuses études portant sur l'analyse conjointe de ces indices montrent que les séries temporelles indiquent parfois des tendances et/ou des valeurs absolues différentes, dans différents contextes environnementaux et climatiques. Les explications communément fournies impliquent des différences dans la saison et la profondeur de vie des organismes producteurs ainsi que dans le degré de préservation de chaque porteur de proxy dans la colonne d'eau. Ces paramètres peuvent également varier dans l'espace et dans le temps. Mais la caractérisation et la compréhension des différences entre proxies de SSTs et des processus variés à l'origine de ces différences restent encore très floues. Ces points importants sont éclaircis au cours de ma thèse afin d'obtenir des reconstructions de températures marines valables et solides à partir de séquences sédimentaires, et interpréter les signaux obtenus en terme de paléoclimatologie et paléocéanographie.

Dans mon projet de thèse, la zone étudiée est la marge ibérique, située entre 36-44°N et 8-12°W au niveau de la côte Atlantique de l'Espagne et du Portugal. Cette zone est caractérisée par un système d'upwelling côtier saisonnier (et donc par des productivités primaires associées importantes). De plus, les taux de sédimentation importants la rendent particulièrement appropriée pour étudier les variations rapides du climat, observées au cours des derniers cycles glaciaires-interglaciaires. Par ailleurs, en lien avec ces variations climatiques, cette zone a connu des variations hydrologiques intenses, en surface comme en profondeur. La marge ibérique est ainsi l'exemple type couramment cité pour les variations climatiques dans l'Atlantique Nord (Martrat et al., 2007). Tout ceci fait donc de la marge ibérique une zone intéressante, adaptée à l'étude des variations des différences entre proxies organiques de SSTs au cours des 160 000 dernières années.

La grande question posée au cours de mes travaux de thèse est ainsi la suivante :

**Quel est le signal véritablement enregistré par les proxies  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  au cours des 160 000 dernières années en marge ibérique ?**

L'originalité de ce projet de thèse réside dans sa double approche, à la fois analytique et de modélisation, qui permet de mieux comprendre le fonctionnement des proxies  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  et les processus les influençant.

Les trois principaux objectifs de ma thèse sont donc de : (1) documenter la variabilité spatiale et tempo-

relle des déphasages et des différences d'amplitudes entre les proxies organiques de température de surface marine ( $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$ ) au niveau de la marge ibérique au cours des 160 000 dernières années ; (2) identifier et quantifier les processus responsables des différences de comportements de ces indicateurs de SSTs sous différents contextes climatiques ; et (3) fournir un outil de modélisation pour simuler le devenir de ces proxies de température depuis leur production jusqu'à leur enregistrement dans le sédiment, dans des conditions modernes et passées.

L'acquisition d'enregistrements d' $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  pour 3 carottes marines de marge ibérique disposées selon un transect latitudinal est réalisée dans un premier temps, pour caractériser les variations de SSTs de l'avant dernière période glaciaire (160 ka B.P.) jusqu'à nos jours. Ces enregistrements sont utilisés pour identifier les différences de comportement de ces proxies organiques de SSTs sous différents contextes climatiques (interglaciaire, glaciaire, événements de Heinrich) au niveau de la marge ibérique. L'interprétation des résultats se fait à l'aide d'un outil de modélisation permettant de simuler un proxy de température et dont l'intérêt réside en sa capacité à tester différents scénarios de production. L'utilisation d'un modèle régional couplé physique-biogéochimie (ROMS + PISCES) sous différents états climatiques (actuel, glaciaire, Heinrich), permet d'évaluer quels sont les scénarios possibles de production (en terme de saison, profondeur ou hypothèse biologique) expliquant nos enregistrements sédimentaires.

Ainsi, la double approche de ce projet de thèse, à la fois analytique et de modélisation, semble être le couple parfait pour aider à une meilleure compréhension des proxies organiques de température marine, et aller vers une meilleure interprétation de scénarios paléoclimatiques et paléocéanographiques.



# Chapitre 1



# Introduction Générale

---

## 1.1 Variations climatiques au cours des 400 000 dernières années

Cette section introductive de la paléoclimatologie met en lumière de façon non exhaustive la variabilité climatique des derniers 400 000 ans, associée aux relations entre les différents compartiments de l'enveloppe terrestre (atmosphère, océan, glace).

### 1.1.1 Cycles glaciaire-interglaciaire

L'ère Quaternaire, depuis 2.6 Ma, a vu la mise en place de glaciations majeures alternées avec des phases plus tempérées aux moyennes et hautes latitudes. Ce sont les cycles glaciaire-interglaciaire. Les glaciations désignent les périodes de forte croissance des calottes de glace aux hautes latitudes, en réponse à une accumulation de neige supérieure à sa fonte et à son ablation. La théorie astronomique des climats de Milankovitch, en 1941, postule que les variations de l'orbite terrestre autour du soleil influencent le climat de la Terre par des variations d'insolation, induisant l'alternance de périodes glaciaires (forte accumulation de glace et climat globalement froid) et interglaciaires (globalement chaudes). En effet, sous l'effet de l'attraction gravitationnelle des autres planètes, l'orbite terrestre varie en fonction de trois paramètres astronomiques — l'excentricité, l'obliquité et la précession des équinoxes — qui modulent l'insolation d'été reçue par la Terre, notamment aux hautes latitudes. À partir des variations d'insolation ont lieu des boucles de rétroactions en cascade entre les différents compartiments de l'enveloppe terrestre (albedo et volume de glaces continentales, température-salinité et circulation thermohaline océanique, gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ ) dans l'atmosphère ou l'océan, etc...); celles-ci conduisent à la mise en place plus ou moins rapide des états glaciaires ou interglaciaires. L'alternance glaciaire-interglaciaire serait donc contrôlée au premier ordre par les paramètres orbitaux.

Au cours des 400 000 dernières années, on peut observer ces variations de volume de glace estimées par le  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères benthiques (Lisiecki and Raymo, 2005), en relation avec les 4 derniers cycles glaciaire-interglaciaire (bas de la Figure 1.2). Plus le volume de glaces continentales augmente, plus le niveau marin diminue (-120 mètres lors du dernier maximum glaciaire (Waelbroeck et al., 2002)). Les stades isotopiques marins (MIS) ont été définis sur cet enregistrement de  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères benthiques, et

traduisent un climat plutôt glaciaire pour les numéros pairs (e.g. MIS 2, 4, 6), ou interglaciaire pour les numéros impairs (e.g. MIS 1, 5), avec une exception pour le MIS 3 qui est en plein coeur de la dernière période glaciaire.

On remarque que de façon globale, les cycles climatiques glaciaire-interglaciaire ont lieu à l'échelle mondiale (Figures 1.1 et 1.2), avec des variations du volume de glace et de températures observées de l'Antarctique ( $\delta D_{glace}$ , bleu, Figure 1.2) (EPICA Community Members et al., 2004; Jouzel et al., 2007) au Groenland ( $\delta^{18}O_{glace}$ , rouge, Figure 1.2) (Barker et al., 2011), en passant par l'océan Atlantique Nord-Est au niveau de la marge ibérique (températures de surface  $U^k_{37}$ , vert, Figure 1.2) (Martrat et al., 2007).

La transition d'un état interglaciaire à un état glaciaire se fait progressivement (de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers d'années) (Figure 1.2), car elle nécessite l'extension de la calotte Antarctique, et la mise en place des grandes calottes de glace de l'hémisphère Nord : les calottes Laurentide (nord de l'Amérique du Nord), et Fennoscandinave (nord de l'Europe). En parallèle, des modifications des modes de circulation thermohaline ont lieu (Guihou et al., 2010, 2011; Böhm et al., 2015), ainsi que la diminution des concentrations de gaz à effet de serre atmosphérique (EPICA Community Members et al., 2004).

En revanche, la transition d'un état glaciaire à un état interglaciaire se fait de façon instable et rapide (en quelques milliers d'années), et s'appelle 'Terminaison'. L'effondrement et la fonte des calottes de l'hémisphère Nord peut avoir lieu rapidement et de façon pulsée (Soulet et al., 2013), apportant ponctuellement mais de façon massive de l'eau douce au niveau du nord de l'Atlantique Nord, ce qui perturbe la circulation thermohaline (McManus et al., 2004) et donc le climat général. Lors des Terminaisons, on remarque également que les grands systèmes de mousson des basses voire moyennes latitudes réagissent aux transitions glaciaire-interglaciaire, attestant de réorganisations atmosphériques et de modifications de la position de la zone de convergence intertropicale (ITCZ) (e.g. mousson asiatique Figure 1.2, rose) (Cheng et al., 2009).

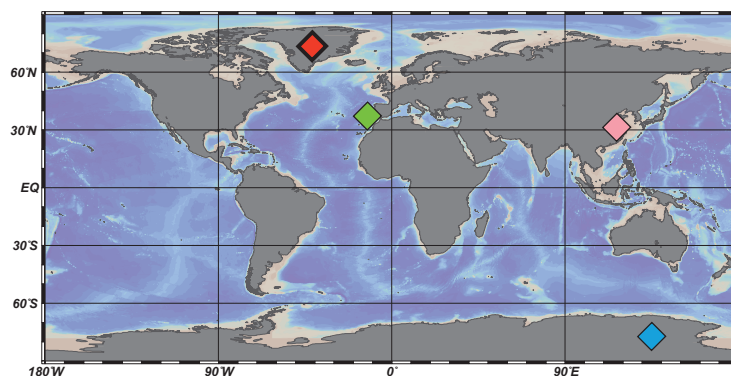


FIGURE 1.1 – Position des enregistrements présentés en Figure 1.2 sur la carte mondiale.

1.1. Variations climatiques au cours des 400 000 dernières années

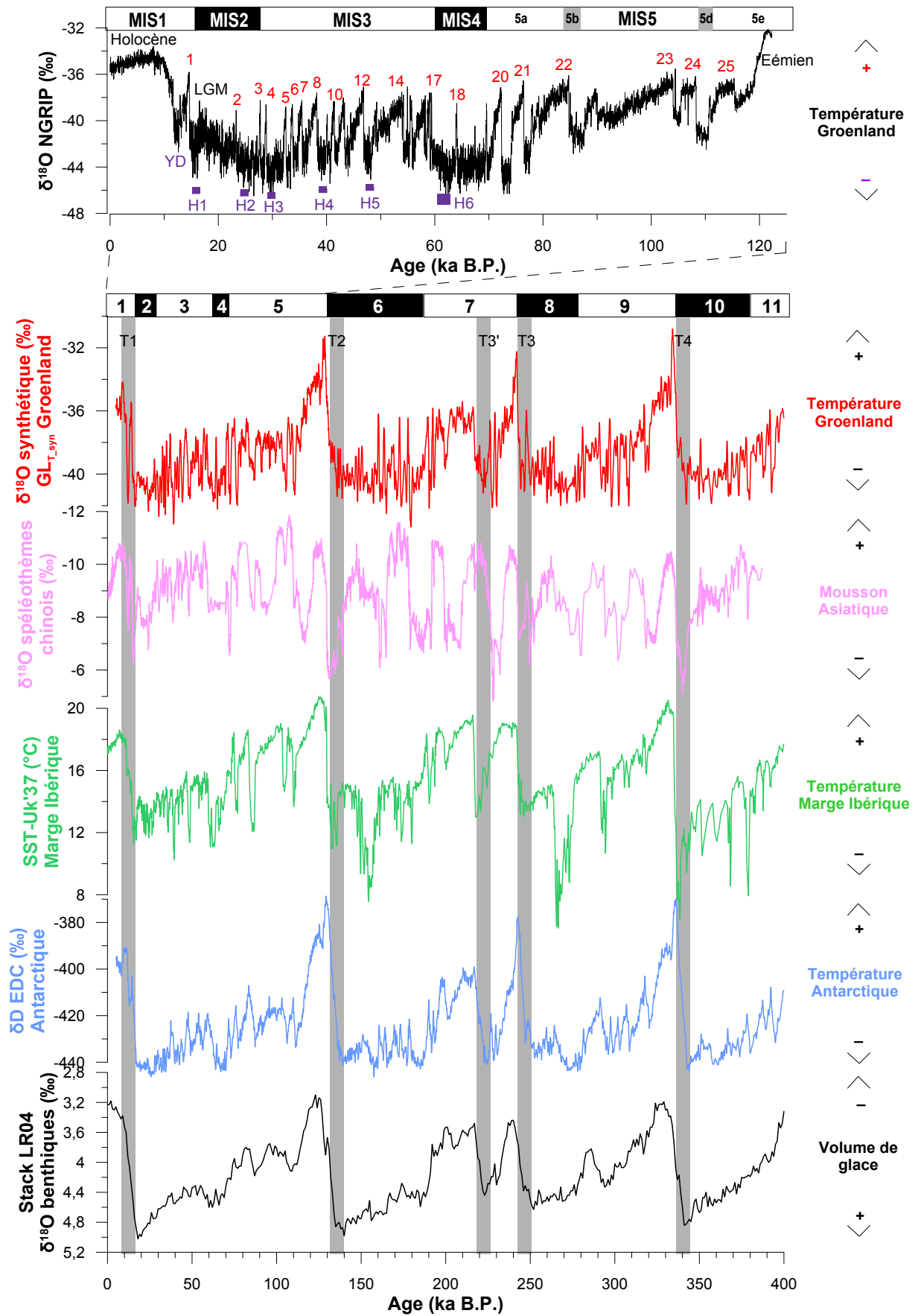


FIGURE 1.2 – **Variabilité climatique à l'échelle mondiale au cours des 400 000 dernières années, et zoom sur le dernier cycle glaciaire-interglaciaire.** Signaux  $\delta^{18}O_{glace}$  du Groenland reconstruit de façon synthétique (Barker et al., 2011) (rouge),  $\delta^{18}O_{calcite}$  des spéléothèmes chinois (Wang et al., 2001; Dykoski et al., 2005; Wang et al., 2008; Cheng et al., 2009) (rose), SST- $U^{k'}_{37}$  en marge ibérique (Martrat et al., 2007) (vert),  $\delta^{18}O_{glace}$  Antarctique de la carotte de glace EPICA Dôme C (EPICA Community Members et al., 2004; Jouzel et al., 2007) (bleu), stack LR04 du  $\delta^{18}O$  des foraminifères benthiques (Lisiecki and Raymo, 2005) (noir). Dans la partie supérieure, un zoom sur le dernier cycle glaciaire-interglaciaire est présenté, basé sur l'enregistrement du  $\delta^{18}O_{glace}$  de la carotte NGRIP au Groenland (NGRIP members et al., 2004) (noir). Les numéros en rouge sont les interstades de Dansgaard-Oeschger, et les carrés violets représentent les événements de Heinrich. A droite des graphiques sont représentées les significations et tendances des signaux. Les stades isotopiques marins (MIS) et les Terminaisons sont numérotés. Les bandes grises soulignent les transitions glaciaire vers interglaciaire (Terminaisons).

Au cours des 160 000 dernières années qui nous intéressent, le climat est passé d'une phase glaciaire (MIS 6) à l'avant dernier interglaciaire (MIS 5, ~130-70 ka B.P.), dont l'optimum climatique est nommé Eémien (MIS 5e). Puis la dernière période glaciaire est identifiée du MIS 4 au MIS 2 (~70-16 ka B.P.), ce dernier étant caractérisé par l'occurrence du dernier maximum glaciaire il y a 21 000 ans (LGM), où les conditions d'englacement étaient maximales. Enfin, lors de la Terminaison 1, le climat est passé (en plusieurs phases) à la période interglaciaire actuelle, appelée Holocène.

### 1.1.2 Variabilité climatique millénaire

Surimposée à la variabilité climatique orbitale des cycles glaciaire-interglaciaire, une variabilité climatique sub-orbitale (millénaire ou abrupte) est présente et caractérise en particulier le dernier épisode glaciaire. Il s'agit des stades (froids) et interstades (chauds) de Dansgaard-Oeschger (DO), aussi appelés Greenland Stadials (GS) ou Greenland Interstadials (GIS). Les cycles de Dansgaard-Oeschger ont été identifiés au nombre de 25 au cours du dernier cycle glaciaire-interglaciaire (Figure 1.2, haut) (Wolff et al., 2010). Ils se caractérisent par des phases de réchauffement abrupte à l'échelle décennale, suivies d'un refroidissement plus progressif en 3 phases (Sanchez Goñi and Harrison, 2010).

Cette variabilité rapide fut initialement révélée à la communauté scientifique par la reconstruction des températures atmosphériques du Groenland à partir du  $\delta^{18}O$  des carottes de glace (Figure 1.2, haut) (Dansgaard et al., 1984; NGRIP members et al., 2004), puis mise en évidence dans les carottes de sédiment océaniques (e.g. Bond et al., 1993) et les archives continentales dans le monde entier (températures des eaux de surface, formation d'eau profonde, ventilation des eaux, intensité des vents, mousson, conditions climatiques des continents, végétation) (Voelker, 2002). Cette variabilité millénaire s'exprime également en période interglaciaire, comme c'est notamment le cas au MIS 5 (Figure 1.2, haut); ou au cours des Terminaisons. Ainsi, au sein de la dernière transition glaciaire-interglaciaire très instable (MIS 2 au MIS 1), se sont succédées des périodes froides (Dryas récent - YD) et chaudes (Bølling-Allerød ou DO 1), au cours des-

quelles la machine climatique terrestre s'est complètement réorganisée (Denton et al., 2010; Shakun et al., 2012).

Les cycles de Bond (Bond et al., 1993) correspondent à une alternance d'interstades et de stades de DO avec un cyclicité autour de 1500 ans (Yiou et al., 1997; Wunsch, 2000; Yiou et al., 2001; Hinnov et al., 2002; Long and Stoy, 2013), se terminant par un évènement de Heinrich (Heinrich, 1988) lors d'un stade de DO. Les Stades d'Heinrich (HS) font partie intégrante de la variabilité millénaire, et ont une occurrence tous les 2 à 5 cycles de DO, avec une périodicité de 5 000 à 8 000 ans (Cortijo et al., 1995; Yiou et al., 1995, 1996, 1997, 2001; Wunsch, 2000; Hinnov et al., 2002; Long and Stoy, 2013). Les stades d'Heinrich correspondent à des périodes très froides en hémisphère Nord associées à des débâcles massives d'icebergs dans l'Atlantique Nord. Dans les sédiments marins d'Atlantique Nord, la présence de grains détritiques grossiers issus de la fonte de ces icebergs (IRDs) signent ces évènements de Heinrich (Heinrich, 1988; Bond et al., 1992; Bard et al., 2000). La fonte massive d'icebergs apporte de l'eau douce aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord conduisant à une réduction voire un arrêt de la circulation thermohaline (Rahmstorf, 2002; Böhm et al., 2015), stoppant la redistribution de chaleur de l'Atlantique Sud vers l'Atlantique Nord. Ceci conduit ainsi à un refroidissement intense en hémisphère Nord en surface, alors qu'un réchauffement est observé en hémisphère Sud (e.g. EPICA Community Members et al., 2004). Ce mécanisme est appelé "bipolar seesaw" (balance bipolaire), et sous-entend des variations thermiques en antiphasse entre les deux hémisphères (e.g. Stocker and Johnsen, 2003).

L'origine de la variabilité de Dansgaard-Oeschger et d'Heinrich est encore discutée, mais mettrait également en lien la dynamique des calottes polaires et de la glace de mer avec les variations de la circulation thermohaline, via l'apport d'eau douce au niveau des zones de convection du nord de l'Atlantique Nord (e.g. Ganopolski and Rahmstorf, 2001; Broecker, 2003; Kageyama et al., 2010; Zhang et al., 2014a). Clement and Peterson (2008) évoquent également des changements dans la formation de glace de mer ou la variabilité des climats tropicaux qui pourraient avoir lieu. Toujours est-il que les variations seraient transmises via l'océan et l'atmosphère à tout l'hémisphère Nord depuis l'océan Atlantique Nord vers les régions méditerranéennes (e.g. Cacho et al., 1999; Fleitmann et al., 2009), et jusqu'aux confins de l'Asie, comme en témoignent les variations d'intensité de la mousson asiatique au cours du dernier glaciaire (e.g. Wang et al., 2001, 2008) (Figure 1.2, rose).

Le dernier mécanisme en date pour expliquer la variabilité DO et sa forme si particulière a été proposé par Petersen et al. (2013), et verrait son origine en mer du Nord. Lors d'un stade de DO, l'extension des calottes glaciaires et donc des plateformes glaciaires (avancée des glaces continentales sur la mer) ainsi que de la glace de mer contribuerait au recul des zones de convection de la circulation thermohaline (THC) vers le sud, et donc à son léger ralentissement. Ce ralentissement conduirait à une augmentation de température de la subsurface en Atlantique Nord (150 à 800m, voire jusqu'à 2000-3000 m selon les simulations) (Shaffer

et al., 2004; Mignot et al., 2007; Kageyama et al., 2010; Brady and Otto-Bliesner, 2011; Marcott et al., 2011; Schmidt et al., 2012; Thiagarajan et al., 2014; Hernández-Almeida et al., 2015) capable de disloquer et faire fondre la glace de mer et les plateformes glaciaires en mer du Nord. L'albedo diminuant brusquement et les eaux de subsurface étant brassées et en contact avec l'atmosphère, l'air et la surface se réchaufferaient très brusquement. Ces conditions d'interstade seraient favorables à l'accumulation de glace aux pôles, et à la ré-extension progressive de calottes continentales, plateformes glaciaires et glace de mer, conduisant progressivement vers un nouveau stade de DO, la boucle étant bouclée. La variabilité DO serait donc une oscillation interne et autonome du système climatique en mode glaciaire, par interaction entre la THC et les calottes/plateformes glaciaires et la glace de mer.

Dans le cas des stades d'Heinrich, de nombreuses études ont montré que le ralentissement de la THC ainsi que le refroidissement en surface ont lieu avant le dépôt d'IRDS, à savoir avant la fonte d'icebergs. Ce ne sont donc pas eux le déclencheur de l'évènement, même s'ils ont pu contribuer au renforcement du refroidissement ultérieur (Bond and Lotti, 1995; Zahn et al., 1997; Alley and Clark, 1999; Barker et al., 2015). Un stade de DO commence donc avant que l'évènement d'Heinrich soit déclenché en son sein. Plusieurs études menées en modélisation proposent le mécanisme suivant (Shaffer et al., 2004; Mignot et al., 2007; Alvarez-Solas et al., 2010; Brady and Otto-Bliesner, 2011; Marcott et al., 2011; Alvarez-Solas and Ramstein, 2011; Alvarez-Solas et al., 2013). Après plusieurs stades de DO successifs, les calottes glaciaires auraient relativement augmenté de volume, et donc l'entrée dans un nouveau stade de DO verrait une réduction de la THC plus importante que précédemment, engendrant un plus grand stockage de chaleur en subsurface. Cette chaleur serait capable de disloquer et faire fondre la plateforme glaciaire au Nord du Canada associée à la calotte Laurentide (en baie d'Hudson et mer du Labrador) en quelques décennies à 1000 ans. Ces icebergs seraient alors relargués dans tout l'Atlantique Nord, et leur fonte en plein océan serait responsable des dépôts d'IRDS, en particulier au niveau de la ceinture d'IRDS (au-delà de 40°N dans l'Atlantique Nord), et jusqu'aux côtes portugaises (Bard et al., 2000). La fonte de ces icebergs au niveau des zones de convections conduirait à une réduction supplémentaire de la plongée d'eaux profondes, et même à un arrêt pour les évènements de Heinrich proches du dernier maximum glaciaire (Böhm et al., 2015). Ceci entraînerait la phase très froide observée en surface, alors qu'une augmentation supplémentaire de la température en subsurface serait enregistrée (Shaffer et al., 2004; Incarbona et al., 2010; Marcott et al., 2011; Brady and Otto-Bliesner, 2011; Kim et al., 2012b; Schmidt et al., 2012). A la fin d'un évènement de Heinrich, l'arrêt d'ajout d'eau douce au niveau des zones de convection conduirait à une recirculation et une remontée des eaux chaudes de subsurface, contribuant à un réchauffement rapide de la surface et au retour en condition d'interstade de DO.

L'étude de Bard et al. (1987b) a décrit pour la première fois l'évènement de Heinrich 1 en marge



ibérique. De nombreuses études multiproxies ont été menées sur la carotte MD95-2042 prélevée au large de Lisbonne (isotopes de l'oxygène et du carbone ( $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$ ) des foraminifères benthiques et planctoniques, températures des eaux de surface (SSTs) dérivées des valeurs des alcènones ou des assemblages de foraminifères planctoniques, grains détritiques grossiers provenant de débâcles d'iceberg (IRDs), abondance du foraminifère polaire *N. pachyderma* (s), grains de pollen, dinocysts, micro-charbons, susceptibilité magnétique). Ces études ont montré que l'océan Atlantique Nord-Est et la végétation de l'Europe de l'Ouest ont été affectés par la variabilité orbitale et millénaire (Cayre et al., 1999; Sánchez Goñi et al., 1999, 2000, 2002, 2005, 2008b, 2009, 2013; Eynaud et al., 2000, 2009; Shackleton et al., 2000, 2002, 2003; Thouveny et al., 2000, 2004; Moreno et al., 2002; Pailler and Bard, 2002; Daniaux et al., 2007; Salgueiro et al., 2010; Voelker and de Abreu, 2011). Martrat et al. (2007) ont également montré que cette variabilité climatique abrupte a touché la marge ibérique au cours des 4 derniers cycles glaciaires-interglaciaire (Figure 1.2, vert).

## 1.2 Les paléothermomètres moléculaires

La température de surface océanique (SST) est un paramètre permettant de caractériser le climat, de façon locale et globale. Pour mieux comprendre les changements climatiques, et notamment ses variations abruptes passées, des indicateurs de paléo-température (paléothermomètres) sont nécessaires. Des efforts soutenus ont ainsi été conduits pour reconstituer les variations climatiques passées à partir de différents indicateurs géochimiques (Waelbroeck et al., 2009).

Dans l'océan, les méthodes usuelles reposent sur des données paléontologiques, et plus précisément sur l'identification et la quantification de fossiles végétaux ou animaux sensibles à la température de leur milieu de vie supposé en surface. Les travaux d'Imbrie and Kipp (1971) sur les assemblages de foraminifères marins, et le développement de méthodes mathématiques (fonctions de transfert), ont permis les premières quantifications de SST dans le passé. Cette méthode historique s'est très rapidement développée (e.g. Prell and Hutson, 1979; Prell and Curry, 1981; Prell, 1985), et reste régulièrement utilisée aujourd'hui (e.g. Salgueiro et al., 2014). De nouvelles méthodes ont vu le jour depuis, avec l'arrivée de l'ère analytique et géochimique. Il s'agit entre autres du rapport Mg/Ca de foraminifères planctoniques (Nurnberg et al., 1996; Elderfield and Ganssen, 2000; Anand et al., 2003), ou bien des paléothermomètres moléculaires qui nous intéressent particulièrement —  $U^{k'}_{37}$  (Prah et Wakeham, 1987) et  $\text{TEX}_{86}$  (Schouten et al., 2002)) — pour lesquels la transformation en SST se fait par le biais d'une équation de calibration.

### 1.2.1 Les alcènones et l' $U^{k'}_{37}$

Le premier proxy organique de SST à avoir été développé est l'indice  $U^{k'}_{37}$  (pour "C<sub>37</sub> ketone Unsaturation ratio"), qui repose sur l'abondance relative d'alcènones plus ou moins insaturées (Prah et Wa-

keham, 1987). Ces alcénones sont des cétones à longue chaîne carbonée (ici 37 carbones). Celles qui nous intéressent ici présentent 2 ou 3 insaturations (doubles liaisons), et sont appelées alcénones C<sub>37:2</sub> et C<sub>37:3</sub>, respectivement (Figure 1.3). Elles sont produites par une petite partie du groupe des algues Haptophytes, et en particulier les deux principales espèces de l'ordre des Coccolithophoridés : *Emiliana huxleyi* et *Gephyrocapsa oceanica*, qui se développent à la surface des océans comme la plupart du nanophytoplancton (de Leeuw et al., 1980; Volkman et al., 1980; Marlowe et al., 1984b; Conte et al., 1994; Volkman et al., 1995). La localisation et le rôle exact des alcénones dans la cellule de coccolithophoridé sont encore discutés (Herbert, 2003), mais il apparaît de façon claire que la proportion de C<sub>37:3</sub> par rapport à C<sub>37:2</sub> diminue quand la température de l'eau augmente (Brassell et al., 1986; Prahl and Wakeham, 1987).

L' $U'_{37}$  est ainsi calculé de la façon suivante, définie par Prahl and Wakeham (1987) :

$$U'_{37} = \frac{[C_{37:2}]}{[C_{37:2}] + [C_{37:3}]} \quad (1.1)$$

La culture des organismes producteurs montre ainsi que l' $U'_{37}$  est corrélé à la température du milieu de vie des organismes (Prahl et al., 1988; Volkman et al., 1995). De même, les études sur les sédiments de surface mondiaux ont montré que les variations de l'indice  $U'_{37}$  sont corrélées linéairement avec la SST moyenne annuelle (Prahl and Wakeham, 1987; Prahl et al., 1988; Müller et al., 1998; Conte et al., 2006). Ces relations linéaires entre  $U'_{37}$  et SST (ou température in-situ) sont appelées des équations de calibration, et sont toutes équivalentes entre elles. La dernière en date, établie par Conte et al. (2006), fournit la relation suivante, en se basant sur la base de données de sédiments de surface (core-tops) présentée Figure 1.4-A :

$$SST(^{\circ}C) = 29.876 * U'_{37} - 1.334; (n = 592, r^2 = 0.97, STD = 1.1^{\circ}C) \quad (1.2)$$

L'équation 1.2 de calibration globale permet ainsi de convertir l'indice  $U'_{37}$  mesuré dans le sédiment marin en SST moyenne annuelle. Le proxy  $U'_{37}$  a ainsi été appliqué dans de nombreuses études, et sa justesse pour reconstruire les SSTs dans de nombreux contextes océanographiques fait de lui un outil paléocéanographique fiable (Herbert, 2003, et références incluses).

### 1.2.2 Les GDGTs et le TEX<sub>86</sub>

Le proxy TEX<sub>86</sub> a été développé plus récemment, et se base sur l'abondance relative de tétraéthers dialkyl de glycérol isoprénoïdes ou iGDGTs (isoprenoid Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraether) plus ou moins cyclisés (Schouten et al., 2002) (Figure 1.3). Les iGDGTs sont produits par un phylum d'Archées marines, Thaumarchaeota (anciennement Crenarchaeota Groupe 1.1) (Sinninghe Damsté et al., 2002; Brochier-Armanet et al., 2008), qui occupe une place importante parmi les procaryotes chimio-autotrophes de nos

## 1.2. Les paléothermomètres moléculaires

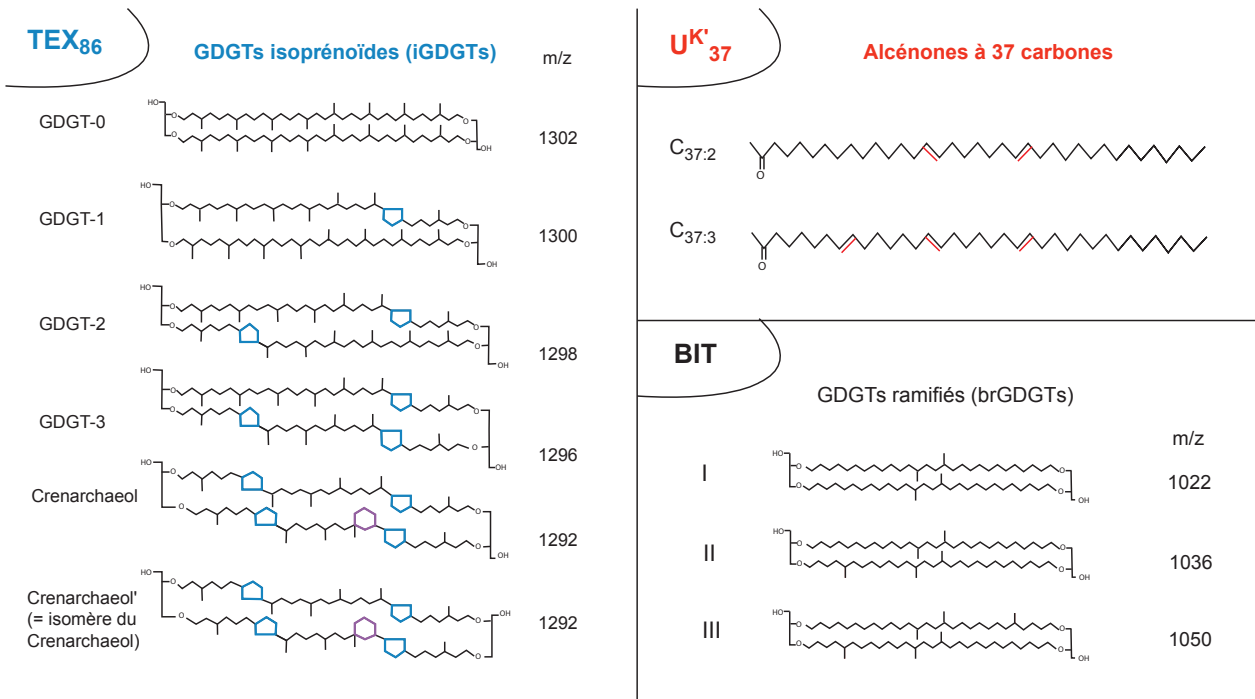


FIGURE 1.3 – Ensemble des molécules intervenant dans le calcul des indices  $U^{k'}$ <sub>37</sub>,  $TEX_{86}$  et  $BIT$ .

océans actuels (Karner et al., 2001; Herndl et al., 2005; Könneke et al., 2005; Wuchter et al., 2006a; Ingalls et al., 2006). Les études de cultures de ces organismes en mésocosmes ont montré que la proportion de cycles dans les molécules de GDGT augmente quand la température du milieu de vie augmente (Wuchter et al., 2004; Schouten et al., 2007).

Le  $TEX_{86}$  est ainsi calculé de la façon suivante, définie initialement par Schouten et al. (2002) :

$$TEX_{86} = \frac{[GDGT - 2] + [GDGT - 3] + [Crenarchaeol']}{[GDGT - 1] + [GDGT - 2] + [GDGT - 3] + [Crenarchaeol']} \quad (1.3)$$

où les chiffres représentent le nombre de cycles pentane au sein des GDGTs, et *Crenarchaeol'* représente le régioisomère du Crenarchaeol, possédant 4 cycles pentane et un cycle hexane supplémentaire (Figure 1.3).

Le  $TEX_{86}$  ainsi formulé est corrélé à la température du milieu de vie des organismes producteurs cultivés en mésocosme (Wuchter et al., 2004; Schouten et al., 2007). De même, la mesure du  $TEX_{86}$  dans des sédiments de surface mondiaux montre une corrélation linéaire entre l'indice  $TEX_{86}$  et la SST moyenne annuelle (Schouten et al., 2002), fournissant ainsi la première équation de calibration.

Plus récemment, Kim et al. (2010) ont proposé des indices un peu modifiés, qui présentent une meilleure corrélation globale à la SST moyenne annuelle, et qui sont calculés de la façon suivante :

$$T \leq 15^\circ C : TEX_{86}^L = \log \left( \frac{[GDGT - 2]}{[GDGT - 1] + [GDGT - 2] + [GDGT - 3]} \right) \quad (1.4)$$

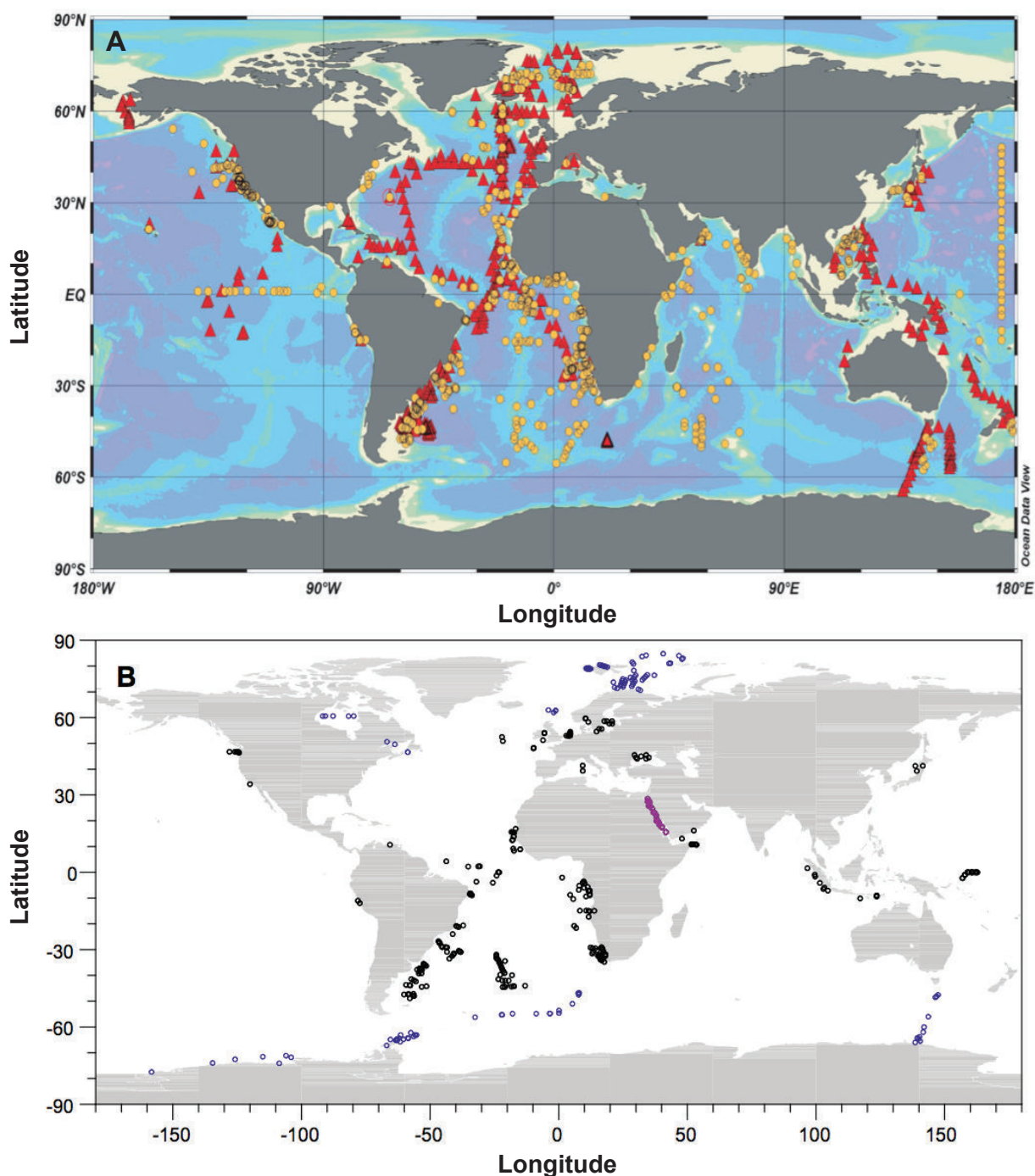


FIGURE 1.4 – Répartition mondiale des sédiments de surface ayant servi à établir les calibrations globales linéaires pour reconstruire des SSTs à partir de  $l'U^{k'}_{37}$  (A) et du  $TEX_{86}$  (B). Figures issues de Conte et al. (2006) et Kim et al. (2010). En (A), les cercles jaunes représentent les sédiments de surface. En (B), les sédiments en cercles bleus ont été utilisés pour établir la calibration polaire  $TEX^L_{86}$ , alors que les cercles noirs ont permis d'établir la calibration globale  $TEX^H_{86}$ , les cercles violets de mer Rouge n'ont pas été utilisés car trop éloignés de la droite de calibration.

$$T \geq 15^{\circ}C : TEX_{86}^H = \log(TEX_{86}) \quad (1.5)$$

Le  $TEX_{86}^L$  est notamment calculé pour les sédiments des zones polaires (cercles bleus, Figure 1.4-B), alors que le  $TEX_{86}^H$  est appliqué partout ailleurs dans le monde (cercles noirs, Figure 1.4-B), avec un exception pour la mer Rouge (cercles violets, Figure 1.4-B) où le  $TEX_{86}$  manifeste des reconstructions de température trop élevées (Kim et al., 2010). Les équations de calibration associées au  $TEX_{86}^L$  en zone polaire, et au  $TEX_{86}^H$  dans le reste du monde (sauf la mer Rouge) sont les suivantes :

$$SST = 67.5 * TEX_{86}^L + 46.9; (n = 592, r^2 = 0.86, STD = 4.0^{\circ}C) \quad (1.6)$$

$$SST = 68.4 * TEX_{86}^H + 38.6; (n = 255, r^2 = 0.87, STD = 2.5^{\circ}C) \quad (1.7)$$

La calibration globale  $TEX_{86}^H$  de Kim et al. (2010) (Equation 1.7) est actuellement la plus utilisée en dehors des zones polaires, mais montre des spécificités régionales dans ses reconstructions de température pour la dernière base de données mise à jour de sédiments de surface (Tierney and Tingley (2015) et Kim et al. (2015), plus données non publiées, n=1318) (Figure 1.5). En effet, on remarque que la différence entre  $SST-TEX_{86}^H$  des sédiments de surface et la SST moyenne annuelle présente des déviations jusqu'à +8°C en mer Méditerranée ou -5°C en Atlantique Ouest Equatorial. Ces spécificités régionales peuvent trouver leur origine dans différents biais (section 1.2.3).

Une petite parenthèse pour parler de l'indice BIT qui permet d'évaluer la proportion d'apports terrigènes par rapport à la production organique marine. Il se base sur un rapport entre des GDGTs continentaux ramifiés, et le Crenarchaeol qui est un iGDGT produit en milieu marin (Hopmans et al., 2004). Les GDGTs ramifiés ('branched' GDGTs = brGDGTs) se distinguent des iGDGTs par leur structure non-isoprénoïde (Figure 1.3). Ils seraient produits par des bactéries anaérobies vivant principalement dans les sols (Weijers et al., 2006), et sont décelables dans le milieu marin au niveau des estuaires (Hopmans et al., 2004; Menot et al., 2006). L'indice BIT peut être mesuré en même temps que le  $TEX_{86}$  dans les échantillons marins, et se calcule de la façon suivante (Hopmans et al., 2004), selon la dénomination des molécules de la Figure 1.3 :

$$BIT = \frac{[I] + [II] + [III]}{[I] + [II] + [III] + [Crenarchaeol]} \quad (1.8)$$

Ce rapport est donc compris entre 0 et 1. Plus il est élevé, plus la fraction terrigène incluse dans le sédiment marin est importante (Hopmans et al., 2004), donc plus l'apport des rivières est important (Menot et al., 2006). Mais le Crenarchaeol serait produit de façon ubiquiste et en petites quantités dans les sols. Ainsi, pour des valeurs importantes de BIT pour des sédiments marins (>0.3), l'indice  $TEX_{86}$  pourrait être biaisé et nécessiterait une correction (Weijers et al., 2006).

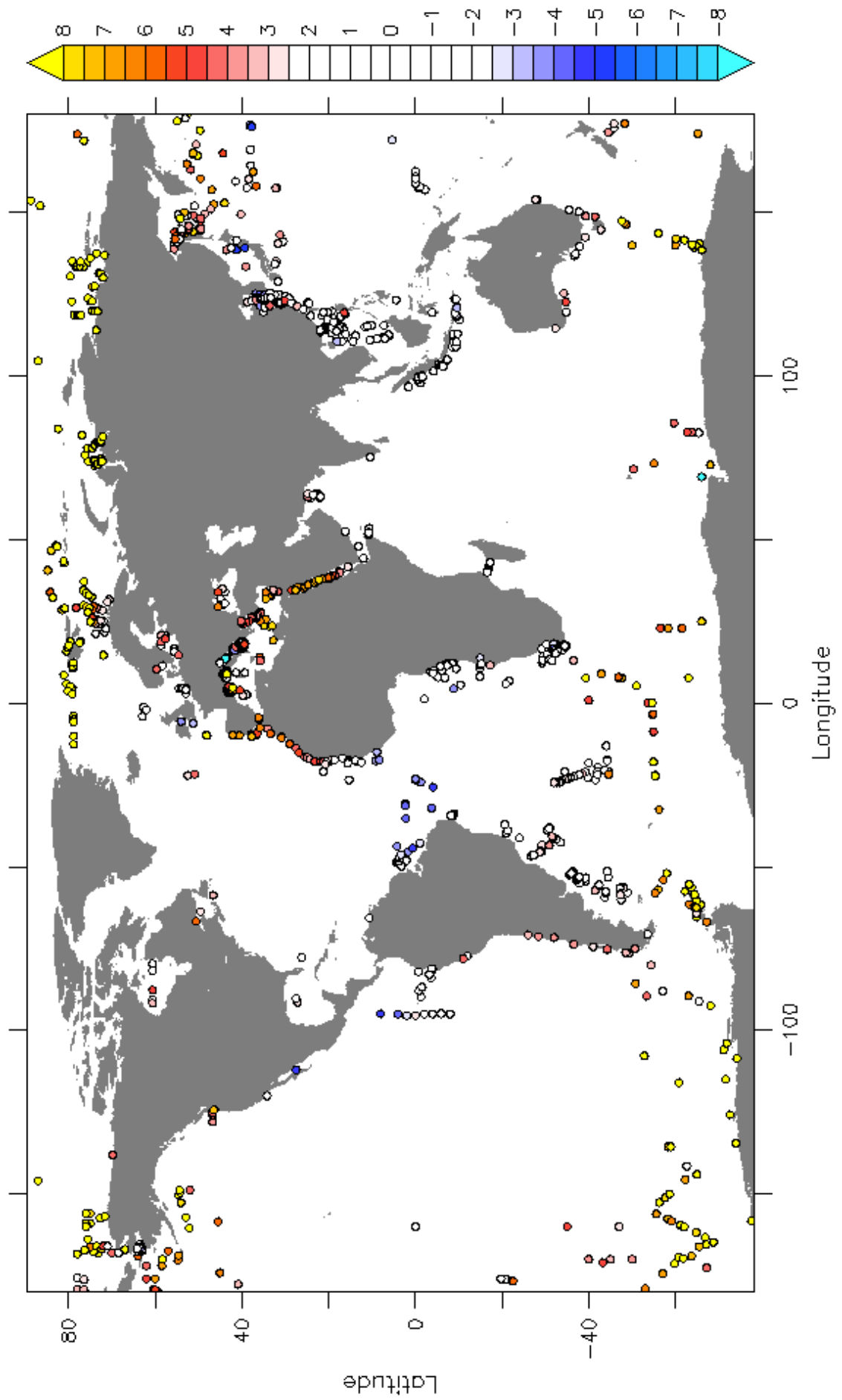


FIGURE 1.5 – **Caractère régional des déviations des reconstructions SST-TEX<sup>H</sup><sub>86</sub> avec la calibration globale de Kim et al. (2010) par rapport à la SST moyenne annuelle.** La différence SST-TEX<sup>H</sup><sub>86</sub> (Kim et al., 2010) - SST moyenne annuelle est exprimée en °C. La SST moyenne annuelle provient de la climatologie WOA09 (Locarnini et al., 2010). Les données TEX<sub>86</sub> des sédiments de surface sont issus de la dernière base de données Tierney and Tingley (2014, 2015), que j'ai mise à jour avec mes résultats de marge ibérique, ainsi que les données méditerranéennes de Kim et al. (2015).

### 1.2.3 Potentiels biais affectant les reconstructions de SSTs

De nombreuses études portant sur l'analyse conjointe des indices U<sup>k'</sup><sub>37</sub> et TEX<sub>86</sub> montrent que les séries temporelles indiquent parfois des tendances et/ou des valeurs absolues différentes, dans des contextes environnementaux et climatiques variés (Huguet et al., 2006c; Saher et al., 2009; Castañeda et al., 2010; Leider et al., 2010; Huguet et al., 2011; Shintani et al., 2011; Shevenell et al., 2011; Richey et al., 2011; Jia et al., 2012; Kim et al., 2012b; McClymont et al., 2012; Nakanishi et al., 2012b; Seki et al., 2012; Studer et al., 2012; Grauel et al., 2013; Li et al., 2013; Lopes dos Santos et al., 2013; Nieto-Moreno et al., 2013; Shaari et al., 2013; Turich et al., 2013; Zhang et al., 2013; O'Brien et al., 2014; Kaiser et al., 2014; Chen et al., 2014; Ho and Laepple, 2015; Xing et al., 2015; Mollenhauer et al., 2015). Les explications communément fournies impliquent des différences dans la saison et la profondeur de vie des organismes producteurs, ainsi que dans le degré de préservation de chaque porteur de proxy (alcénones et iGDGTs) dans la colonne d'eau (Figure 1.6). Ces paramètres peuvent également varier dans le temps et dans l'espace.

Une description plus complète de l'état de l'art sur la production (producteurs, saison, profondeur) et l'export des alcénones et des iGDGTs en milieu marin est menée au chapitre 4, sections 4.2.1 et 4.2.2. Les synthèses de Herbert (2003) et Schouten et al. (2013b) donnent également une vision complète des proxies U<sup>k'</sup><sub>37</sub> et TEX<sub>86</sub> en général, et des processus pouvant les affecter.

La Figure 1.6 résume schématiquement l'ensemble des processus qui peuvent affecter les molécules organiques spécifiques des proxies U<sup>k'</sup><sub>37</sub> et TEX<sub>86</sub>. Cela va de la production des alcénones et des iGDGTs selon les conditions nutritives et de lumière, de température et de salinité (donc du climat), et de la dynamique de l'écosystème, qui déterminent la saison et la profondeur de production des organismes, et donc la température enregistrée par les proxies (voir par exemple le panel central de la Figure 1.9). Puis les chemins d'export vers le sédiment (continu, par effet ballast) et de dégradation différentielle dans la colonne d'eau peuvent affecter les rapports moléculaires initiaux. L'apport de molécules allochtones (transport, re-suspension et re-sédimentation) ou produites en profondeur (pour les iGDGTs) est également possible. Une fois dans le sédiment, la bioturbation et les phénomènes diagénétiques (fronts d'oxydo-réduction notamment) sont de nouvelles sources de déphasage des signaux des différentes fractions ou de dégradation des molécules. Une fois la carotte sédimentaire prélevée, les conditions de stockage de celle-ci et de ses

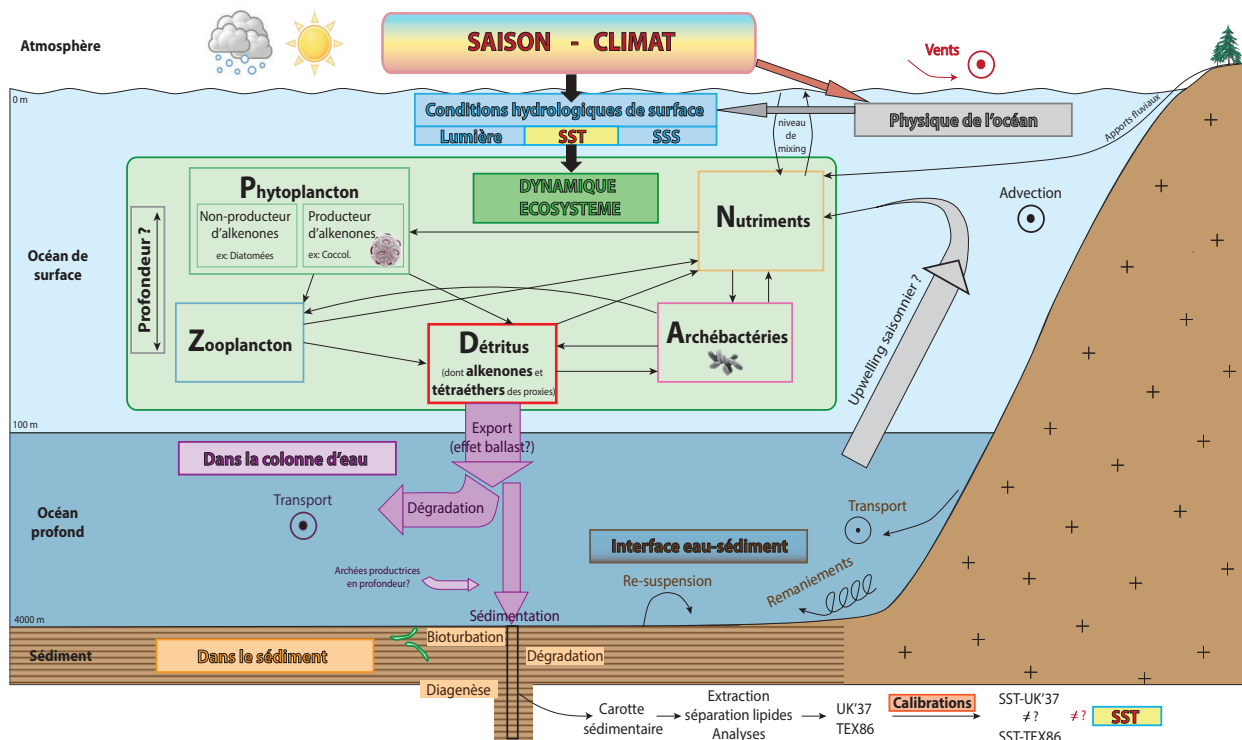


FIGURE 1.6 – Ensemble des processus pouvant influencer l'enregistrement de température par les proxies organiques  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$ , depuis leur production jusqu'à leur mesure, en passant par leur emprisonnement final dans le sédiment.

échantillons est primordiale, la chimie et l'analyse sont des étapes clé, et la reconstruction de température dépendra de la calibration utilisée.

Une description plus complète des biais affectant potentiellement l' $U^{k'}_{37}$  et le  $TEX_{86}$  de façon spécifique est donnée en section 3.2.

### 1.3 La marge ibérique, zone de forts contrastes

La marge ibérique au sens strict est limitée au domaine  $37^{\circ}\text{N}$ - $43^{\circ}\text{N}$  /  $12^{\circ}\text{W}$ - $8^{\circ}\text{W}$  (Figure 1.7). Elle est marquée par de forts contrastes hydrographiques saisonniers en surface, mais également dans toute la colonne d'eau selon l'état climatique (glaciaire-interglaciaire). Voici quelques points d'éclaircissement de ces grands traits hydrologiques caractéristiques de ma zone d'étude.

#### 1.3.1 Colonne d'eau actuelle sous l'influence de masses d'eau contrastées

La marge ibérique est baignée par différentes masses d'eau de diverses origines (Fiuza, 1984). Le cadre océanographique et le positionnement simplifié des masses d'eau de notre zone d'étude est présenté en Figure 1.8.



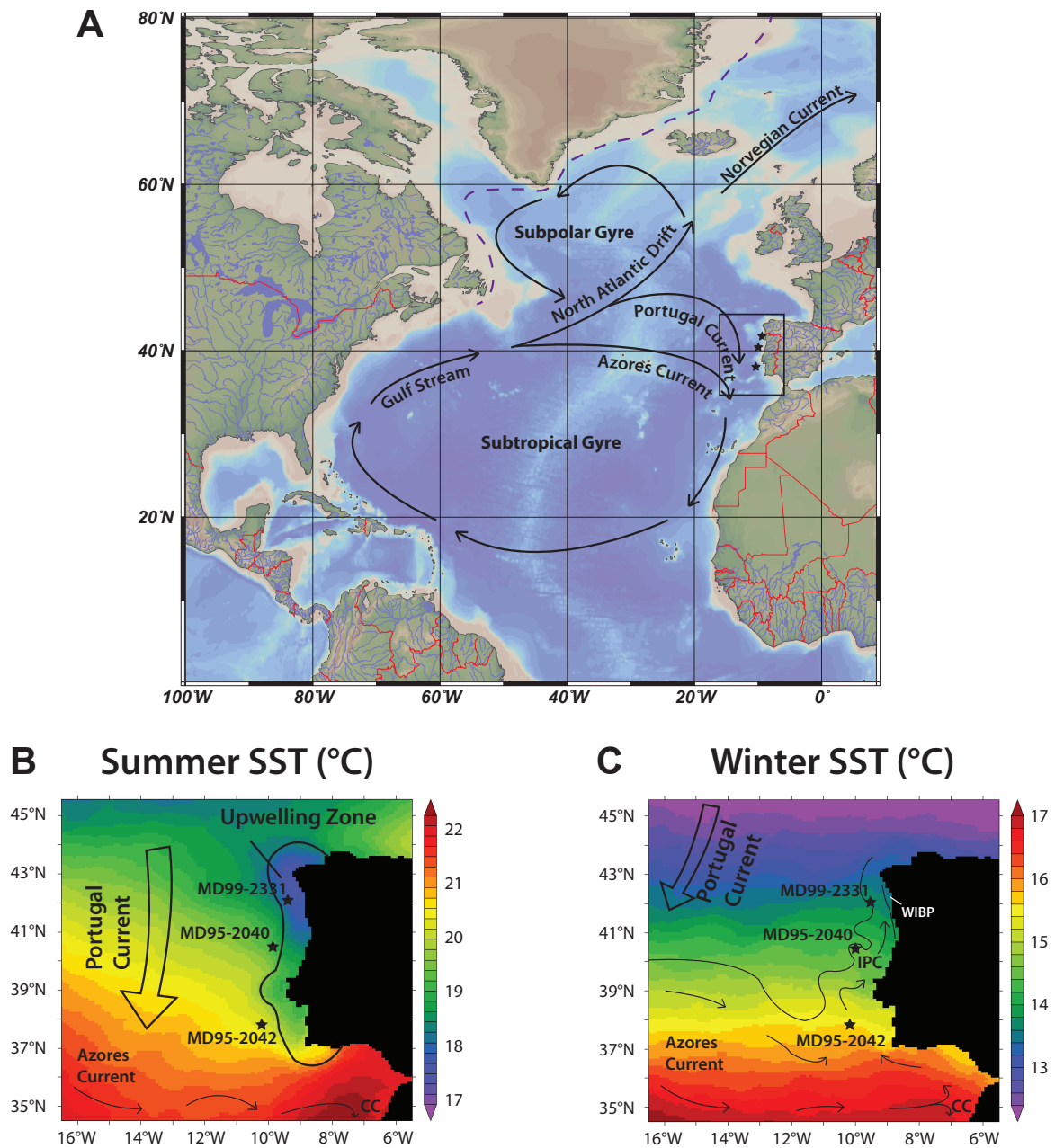


FIGURE 1.7 – **Position de la marge ibérique et saisonnalité de son hydrologie de surface.** Position de la marge ibérique en Atlantique Nord, sous l'influence de la gyre subtropicale (A). La ligne en pointillés violet représente la position actuelle du Front Polaire. Températures de surface de l'océan en été (B) et en hiver (C) (données de la climatologie Pathfinder 9km de résolution (Armstrong and Vazquez-Cuervo, 2001)) et principaux courants de surface affectant la marge : PC = Portugal Current, AzC = Azores Current, CC = Canary Current, IPC = Iberian Poleward Current, WIBP = Western Iberian Buoyant Plume. Les étoiles donnent la position des carottes sédimentaires étudiées dans cette thèse.

En surface, la marge ibérique est sous l'influence de la gyre subtropicale Nord Atlantique (Figure 1.7-A), avec des eaux provenant du centre de l'Atlantique Nord (McCartney and Talley, 1982; Brambilla et al., 2008), appelées ENACW (Eastern North Atlantic Central Water) (Figure 1.8). Cette masse d'eau s'étend

jusqu'à 500 mètres de profondeur, et est parcourue en surface par de rapides courants issus de branches dérivées de la gyre subtropicale. Le courant du Portugal (PC = Portugal Current) domine au large de la marge, orienté du nord vers le sud. Au sud de la marge, le courant des Açores (AzC = Azores Current) venant de l'ouest entre dans le golfe de Cadiz où il se sépare en deux branches, l'une entrant dans la mer Méditerranée, et l'autre se détournant vers le sud en suivant la côte marocaine pour contribuer au courant des Canaries (CC = Canary Current) (Pingree et al., 1999). Ces courants persistent toute l'année au niveau de la marge ibérique.

En dessous des ENACW, se trouvent les eaux d'origine méditerranéenne (MOW = Mediterranean Outflow Water) mélangées aux eaux antarctiques intermédiaires (AAIW = Antarctic Intermediate Water) (Cabeçadas et al., 2002, 2003, 2010; Louarn and Morin, 2011) (Figure 1.8).

Les MOW sont issues du débordement au niveau du détroit de Gibraltar d'eaux méditerranéennes intermédiaires (LIW = Levantine Intermediate Water) et profondes (WMDW = Western Mediterranean Deep Water) (Rohling et al., 2009). Les MOW se dirigent en partie vers le sud, mais principalement vers le nord, sa branche supérieure longeant la marge ibérique (Zenk and Armi, 1990; Danialt et al., 1994; Mazé et al., 1997; van Aken, 2000; Ambar et al., 2002). Elles sont marquées par une salinité bien plus importante que les masses d'eau au dessus et en dessous d'elles (36.3 g/l contre 35.6 g/l), et une température un peu plus élevée (11°C). Les MOW sont pauvres en nutriments et en oxygène dissout (Ambar et al., 2002). Les caractéristiques de cette masse d'eau se font moins distinctes tandis qu'elle progresse et se mélange avec les autres masses d'eau en allant vers l'ouest et vers le nord (Stevens and Johnson, 1997).

Les AAIW, elles, sont marquées par des salinités et des températures plus faibles que les MOW (environ 35.8 g/l et 10°C), mais une concentration en nutriments et en oxygène dissout plus importante (Cabeçadas et al., 2002, 2003, 2010). Cette masse d'eau se mélange avec les MOW à partir du golfe de Cadiz, et remonte en se diluant avec elle le long de la marge ibérique.

Vers environ 1500 mètres de profondeur, on retrouve les eaux profondes de l'Atlantique Nord (NADW = North Atlantic Deep Water), et ce jusqu'à environ 3500-4000 mètres de profondeur (Fiuza, 1984; Fiúza et al., 1998; Alvarez et al., 2004). Ces eaux ont une salinité moyenne autour de 35 g/l, sont pauvres en nutriments et riches en oxygène.

Enfin, les eaux Antarctiques de fond (AABW = Antarctic Bottom Water) se dirigeant vers le nord baignent la plaine abyssale ibérique après s'être frayé un passage au niveau du 'Discovery Gap' vers 37°N (Saunders, 1987). Ces eaux ont une faible salinité (environ 34.7 g/l), une faible température (0 à 3°C) et sont riches en nutriments et pauvres en oxygène.

Cette répartition générale des masses d'eau est valable tout au long de l'année à l'actuel. Cependant, la couche de surface, où baignent les ENACW (0-500 mètres), est soumise à des variations saisonnières.

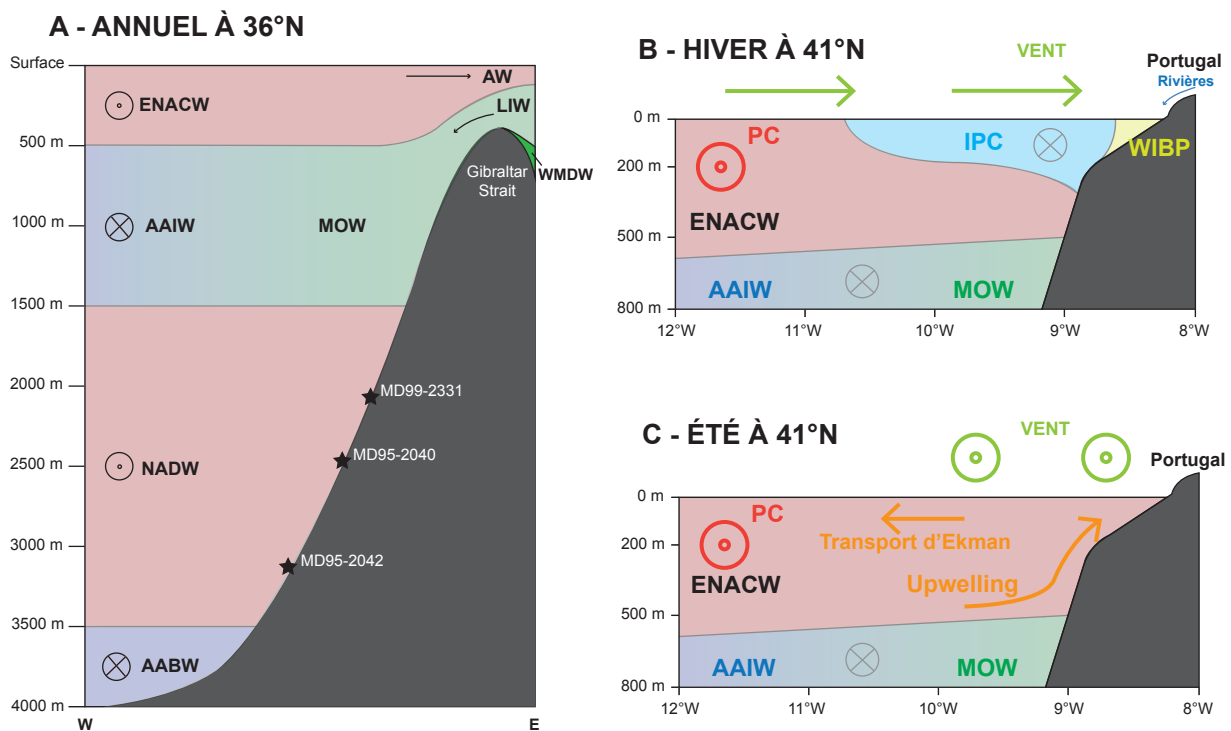


FIGURE 1.8 – *Principales masses d'eau en marge ibérique et saisonnalité de l'hydrologie de surface.* Masses d'eau baignant la marge ibérique toute l'année (A), la coupe longitudinale schématisée est supposée passer à 36°N au niveau du détroit de Gibraltar connectant l'Atlantique et la Méditerranée. Coupes longitudinales de la subsurface à 41°N, schématisant la variation de circulation des eaux de surface entre hiver (B) et été (C) en plein coeur de la marge ibérique. Principales masses d'eau affectant la marge : ENACW = Eastern North Atlantic Central Water, AAIW = Antarctic Intermediate Water, MOW = Mediterranean Outflow Water, NADW = North Atlantic Deep Water, AABW = Antarctic Bottom Water, LIW = Levantine Intermediate Water, WMDW = Western Mediterranean Deep Water. Principaux courants de surface de la marge : PC = Portugal Current, IPC = Iberian Poleward Current, WIBP = Western Iberian Buoyant Plume. Les étoiles donnent la position en profondeur des carottes sédimentaires étudiées dans cette thèse.

### 1.3.2 Contrastes saisonniers et spatiaux en surface actuellement

A l'actuel, le climat et l'océanographie de surface de la côte portugaise sont contrôlés par l'anticyclone des Açores. La Figure 1.9 représente des données modernes pour les 3 sites étudiés proches des positions des carottes MD99-2331, MD95-2040 et MD95-2042. Le panel supérieur montre la variation d'intensité mensuelle des vents d'ouest et du nord. Les 3 sites sont caractérisés par la même variabilité saisonnière qui caractérise l'upwelling ibérique estival.

En hiver, l'anticyclone est faible et très au sud de la marge ibérique, ce qui conduit à de faibles vents d'ouest touchant la côte portugaise. La marge ibérique se trouvant à l'interface entre une zone de basses pressions au nord et une zone de hautes pressions au sud (anticyclone des Açores), il y a une légère divergence des vents (Mazé et al., 1997; Sanchez and Relvas, 2003) (Figure 1.9) à l'origine d'un mouvement

vers le nord d'eaux de surface chaudes dérivées du courant des Açores : l'IPC (Iberian Poleward Current) (Peliz et al., 2005) (Figure 1.8-B). Au dessus de 40°N, une petite langue d'eau de surface froide et peu salée est présente le long de la côte : c'est le WIBP (Western Iberian Buoyant Plume) (Peliz et al., 2005) (Figure 1.8-B). Ces eaux sont confinées dans cette zone par l'IPC et sont peu salées du fait de l'apport d'eaux douces et riches en nutriments par les fleuves pendant l'hiver (Cotte-Krief et al., 2000). Ces différentes masses d'eau de surface se distinguent en terme de températures de surface (SSTs) (Figure 1.7-C).

En été, de mai à septembre, l'anticyclone des Açores se renforce et migre vers le nord, se rapprochant ainsi de la marge ibérique et lui imposant de forts vents venant du nord. Ces vents du nord entraînent un recul des eaux de surface vers l'ouest (transport d'Ekman). Ceci provoque une remontée d'eaux froides profondes ( 500 mètres de profondeur, Figure 1.8-C) le long de la côte qui s'étendent sur une largeur de 50 à 200 kilomètres (Fiuza, 1984; Fiúza et al., 1998; Stevens and Johnson, 1997; Mazé et al., 1997; Sanchez and Relvas, 2003; Sánchez et al., 2007) (Figure 1.7-B). En été, on observe ainsi une anomalie froide des SSTs le long de la côte (Figure 1.7-B), ainsi qu'une déflexion dans l'évolution mensuelle des températures de surface et subsurface (en particulier pour la carotte MD99-2331, Figure 1.9). Ces eaux froides sont également plus riches en nutriments qu'habituellement en surface, conduisant à de fortes productivités primaires le long de la côte, associées à l'upwelling estival (Bode et al., 1996; Bode and Varela, 1998; Sprangers et al., 2004; Navarro and Ruiz, 2006; Silva et al., 2008, 2009; Moita et al., 2010). Les images satellites révèlent ainsi des concentrations en chlorophylle-a (Chl-a) plus importantes en surface le long de la côte en période estivale (Smyth et al., 2001).

Au niveau de la marge ibérique, la principale limitation à la productivité primaire est la réserve disponible en nutriments et le renouvellement de ce stock, ainsi que les conditions de lumière et de température. La productivité primaire est donc variable dans le temps et dans l'espace car elle est étroitement liée aux changements de masses d'eau et à leurs caractéristiques physico-chimiques. En marge ibérique, la productivité primaire est très variable selon la saison, et selon un gradient côte-large, du fait de la présence de l'upwelling estival qui apporte des eaux riches en nutriments. Ainsi, la productivité globale de la marge ibérique est estimée comme proportionnelle à l'intensité de l'upwelling estival (Paillet and Bard, 2002). Les variations spatiales de productivité et les comportements saisonniers différents des concentrations en Chl-a sont expliquées par Navarro and Ruiz (2006).

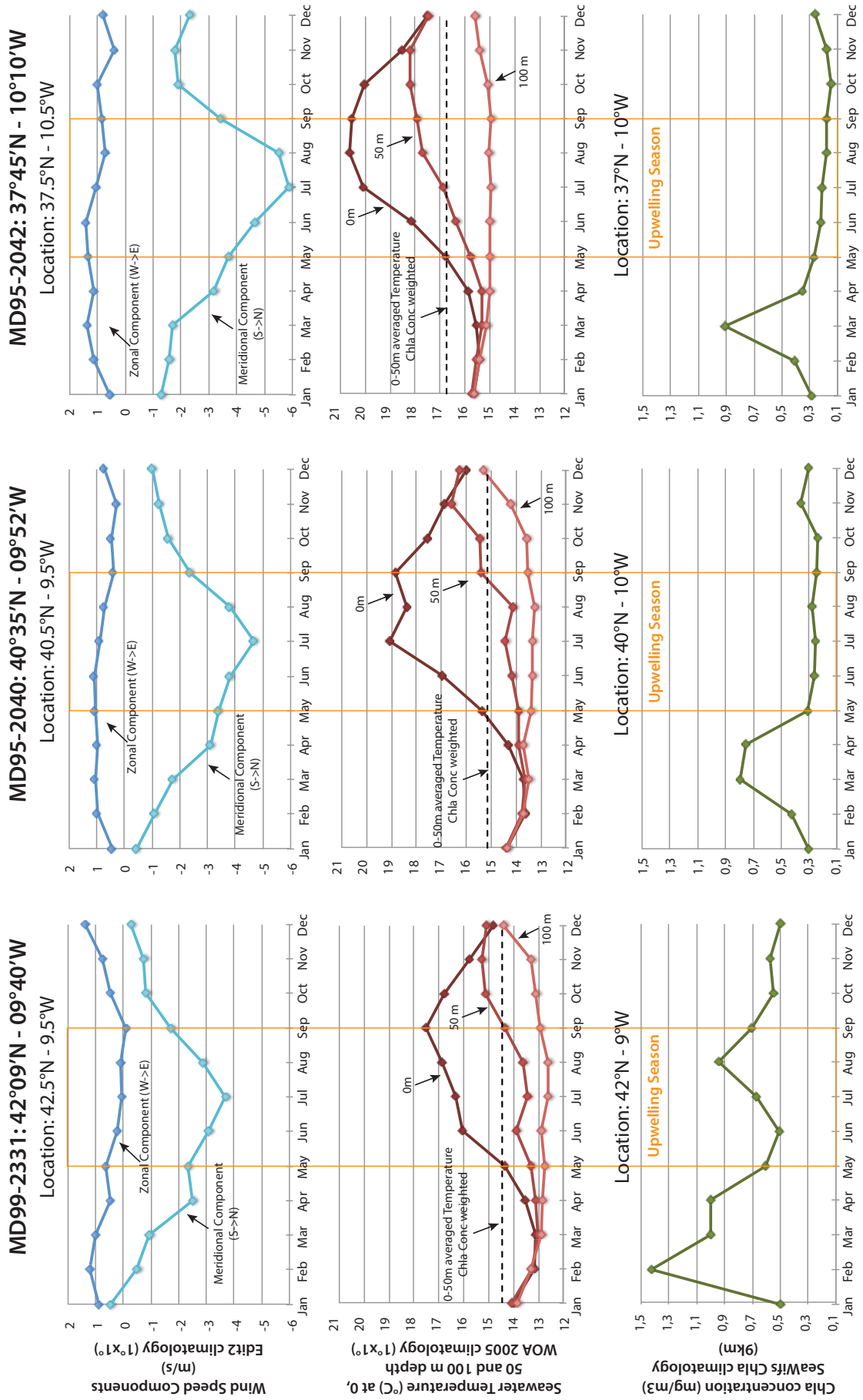
En été, bien au large de la marge ibérique, en zone de mer ouverte, les eaux sont très stratifiées en surface car la température de surface est très importante. Du fait de la stratification de la colonne d'eau, la couche de surface est un système fermé où les nutriments ne sont pas renouvelés. La ressource de nourriture étant épuisable, les organismes photosynthétiques sont limités dans leur croissance et la productivité primaire est très faible. Cependant, très proche des côtes, la remontée d'eaux profondes froides et riches en nutriments

permet une importante productivité de surface avec l'occurrence d'un bloom estival dans cette zone, dominé par les diatomées, même si les autres formes de phytoplancton se développent également (Bode et al., 1996; Bode and Varela, 1998; Sprangers et al., 2004; Navarro and Ruiz, 2006; Silva et al., 2008, 2009; Moita et al., 2010).

En hiver, bien au large, les températures de surface sont beaucoup moins importantes qu'en été. Les eaux ne sont plus autant stratifiées, ce qui permet un mélange avec les couches sous-jacentes plus riches en nutriments sous l'effet du vent (c'est la mixed layer). Ainsi, ce renouvellement en nutriments permet une augmentation de la productivité en hiver et au printemps, lorsque l'ensoleillement augmente et que les eaux de surface sont encore brassées. Dans la zone où il y a un upwelling uniquement estival, la productivité de surface hivernale devrait être négligeable par rapport à celle de l'été. Cependant, près des côtes, au niveau de la masse d'eau WIBP, l'apport plus important d'eau douce riche en nutriments par les fleuves en hiver et au printemps favorise la productivité dans cette zone (Guerreiro et al., 2013).

Pourtant, cette séparation côte/large pour interpréter les variations de productivité n'est pas aussi simple si on se place en zone intermédiaire/de transition, au dessus du talus continental. Ainsi aux positions des carottes MD95-2040 et MD95-2042, on a bien une évolution de la concentration en Chl-a typique d'une zone de mer ouverte, au large de la marge, avec un bloom en fin d'hiver début du printemps (Figure 1.9). La carotte MD99-2331, elle, se trouve plus proche de la côte, et voit donc sa productivité moyenne annuelle de surface augmenter (Figure 1.9). A cet endroit, il y a un bloom hivernal et un bloom printanier encore plus important (favorisés par l'apport de nutriments par les rivières). On constate aussi la présence d'un petit bloom estival probablement associé à l'upwelling. Mais les concentrations en Chl-a au niveau des carottes sont tout de même bien inférieures à celles atteintes en région côtière. Se pose donc la question de la provenance de la matière organique dans le sédiment marin à la position des carottes : coule-t-elle uniquement directement à l'aplomb de la carotte, ou est-ce qu'une partie provient de l'exportation de matière depuis le plateau continental (où il y a une forte productivité liée à l'upwelling et l'apport de nutriments par les fleuves) vers le large ?

En été, des filaments d'upwelling sont amenés vers le large, et contribuent à l'approvisionnement de matière organique à la verticale des profondeurs importantes du talus (Smyth et al., 2001; Helmke et al., 2005; Sánchez et al., 2007; Pires et al., 2013). De plus, un export de matière (sous forme de détritiques d'organismes) a lieu depuis le plateau continental vers le talus et les plaines abyssales (Olli et al., 2001; Slagstad and Wassmann, 2001), permettant une alimentation de ces zones en matière organique, même s'il n'y a que peu de productivité les surplombant. Ainsi, en dehors du plateau continental, l'export de matière organique particulière de la zone euphotique vers le fond est tel (25 à 42% de la productivité primaire intégrée) que le dépôt de matière organique dans le fond (proche de la position de la carotte MD99-2331) atteint environ  $38 \text{ mgC.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  en période d'upwelling (Olli et al., 2001).



**FIGURE 1.9 – Données mensuelles de climatologies à la position de chacune des 3 carottes ibériques : vents, température de l'eau et concentration en chlorophylle.** Les données de climatologies proche des carottes MD99-2331, MD95-2040 et MD95-2042 sont représentées aux colonnes de gauche, centre et droite, respectivement. Le panel supérieur représente les variations mensuelles des composantes zonale (ouest -> est) et méridionale (sud -> nord) du vent (en m/s) (Edit2 Climatology of Surface Marine Observations, NOAA); le panel central représente les températures océaniques de surface, à 50m et 100m de profondeur (en °C) (climatologie World Ocean Atlas 2005 (Locarnini et al., 2006)); le panel inférieur représente les variations de concentration en Chlorophylle-a (en mg/m<sup>3</sup>) (Climatologie SeaWifs (McClain et al., 2004)). Ces données de climatologies proviennent d'une position spatiale proche de la carotte, et explicitée systématiquement.

On retiendra que la productivité primaire est globalement plus importante en été près des côtes, grâce à l'upwelling estival au niveau de la marge ibérique ; et que la matière organique présente dans le sédiment des carottes étudiées provient probablement en grande partie de zone côtière productive, et ce environ toute l'année mais principalement en été.

#### 1.3.3 Paléoclimat et paléocéanographie contrastés au cours de la dernière période glaciaire

Le Front Polaire actuel suit de manière étroite les marges continentales du Groenland et du Canada (Figure 1.7-A). Dans l'océan, il est défini comme une limite océanographique caractérisée par des gradients de température et de salinité très importants séparant deux masses d'eau de surface différentes : les eaux assez chaudes et salées de l'Atlantique Central, et les eaux polaires froides et peu salées se dirigeant vers le sud via les courants de Labrador et du Groenland. La position de cette limite océanographique, le Front Polaire, a évolué entre les périodes glaciaires et interglaciaires, et au sein de la dernière période glaciaire en particulier.

En conditions glaciaires, l'extension de la calotte Laurentide jusqu'à 45°N a très probablement modifié la force et le schéma de circulation des vents en Atlantique Nord. La limite entre les gyres subpolaire et subtropicale et les courants associés dans l'Atlantique Nord était positionnée plus au sud qu'actuellement, vers 40°N (Keffer et al., 1988; Eynaud et al., 2009; Voelker et al., 2009; Salgueiro et al., 2010). Ces changements sont supposés modifier l'océanographie au large du Portugal, bien que les conséquences sur l'upwelling ne soient pas directes car elles dépendent de l'intensité et de la direction des vents.

En condition glaciaire (hors événements de Heinrich), le Front Polaire n'a pas atteint la marge ibérique (Eynaud et al., 2009). Les conditions hydrographiques saisonnières n'étaient pas très différentes de celles d'aujourd'hui (Voelker et al., 2009; Voelker and de Abreu, 2011). Salgueiro et al. (2010) montrent qu'il y a une augmentation de température de surface de 2 à 3°C du nord au sud de la marge ibérique, ce qui est similaire à l'actuel. Les SSTs, reconstruites à partir des alcénones ou des assemblages de foraminifères planctoniques, étaient cependant de 1 à 5°C plus basses qu'aujourd'hui (Pailler and Bard, 2002; Martrat

et al., 2007; Waelbroeck et al., 2009; Voelker and de Abreu, 2011), le Front Arctique étant estimé passer au nord de la marge ibérique (Eynaud et al., 2009). La productivité exportée est supposée plus importante qu'en interglaciaire (Pailler and Bard, 2002; Salgueiro et al., 2010), en particulier au sud de la marge ibérique ( $>100 \text{ gC/m}^2/\text{an}$ ) (Salgueiro et al., 2014). Voelker et al. (2009) montrent que la productivité exportée était importante à l'ouest de la péninsule Ibérique, et faible dans le golfe de Cadiz, ce qui est en accord avec la situation actuelle. Tous ces éléments sont en faveur d'un upwelling plus intense en période glaciaire au niveau de la marge ibérique grâce à une intensification de la cellule anticyclonique des Açores (Pailler and Bard, 2002), ou alors d'un upwelling de vigueur similaire ou plus faible qu'aujourd'hui si on se réfère à l'interprétation de Giraud and Paul (2010) : ils proposent que la productivité exportée apparente pour l'upwelling nord-ouest africain est plus importante qu'à l'actuel car le niveau marin étant plus bas, la zone de productivité est rapprochée de la position des carottes. Toujours est-il qu'il semble que le système d'upwelling était présent en période glaciaire.

La circulation méridienne Atlantique (AMOC = Atlantic Meridional Overturning Circulation) était cependant différente de l'actuel, active mais en mode 'froid' : le NADW était remplacé par le GNAIW (Glacial North Atlantic Intermediate Water) plongeant moins profondément à partir des hautes latitudes de l'Atlantique Nord (Rahmstorf, 1994; Boyle, 1995; Rahmstorf, 2002; Lynch-Stieglitz et al., 2007; Böhm et al., 2015); les AABW remontaient vers de plus hautes latitudes de l'hémisphère Nord et occupaient ainsi une plus grande couche au fond de l'océan au large du Portugal (jusqu'à 2500-3000m de profondeur) (Shackleton et al., 2000; Voelker and de Abreu, 2011). Au niveau de la marge ibérique, les MOW étaient encore présentes, mais plus profondément qu'à l'actuel, entre 1600 et 2200 m (Schönfeld and Zahn, 2000), du fait de températures plus froides et de salinités plus importantes des eaux en Méditerranée (Thiede, 1978; Thunell and Williams, 1989; Rohling et al., 2009). La dispersion de ces MOW vers le nord de la marge ibérique était probablement moins importante (Schönfeld and Zahn, 2000). Enfin, Montero-Serrano et al. (2011) évoquent aussi la présence éventuelle d'AAIW glaciaires dans le golfe de Cadiz, à des profondeurs intermédiaires comparables à l'actuel.

Lors des événements de Heinrich, des incursions du Front Polaire ont été enregistrées au niveau de la marge ibérique, vers  $40^\circ\text{N}$  : présence d'IRDs (Bard et al., 2000) et d'un pourcentage supérieur à 80% de *N. Pachyderma* (Eynaud et al., 2009; Salgueiro et al., 2010). Les SSTs chutent drastiquement, jusqu'à des valeurs parfois inférieures à  $7^\circ\text{C}$  comme évalué à partir des alcénones, des assemblages ou du Mg/Ca sur foraminifères planctoniques (Pailler and Bard, 2002; Martrat et al., 2007; Salgueiro et al., 2010, 2014; Patton et al., 2011); et les productivités sont très faibles ( $<80 \text{ gC/m}^2/\text{an}$ ) (Salgueiro et al., 2010, 2014). D'après Voelker et al. (2009); Voelker and de Abreu (2011), pendant ces événements, la productivité était très faible à l'ouest de la péninsule ibérique (à l'endroit où il y a l'upwelling estival à l'actuel). En revanche, au niveau



du golfe de Cadiz, la productivité est plus importante pendant les événements de Heinrich. Ces éléments semblent donc en faveur d'un arrêt de l'upwelling au niveau de la marge, avec deux explications possibles. Soit parce que l'anticyclone des Açores restait bloqué à de basses latitudes et les vents venant du sud-ouest ne pouvaient pas permettre la mise en place de l'upwelling (Pailler and Bard, 2002). Soit parce que la fonte d'icebergs et l'arrivée des eaux polaires au niveau de la marge ibérique a mis en place une halocline très marquée, avec des eaux très peu salées en surface, empêchant ainsi mécaniquement les eaux de 500 mètres de profondeur de remonter, alors que les conditions étaient encore favorables à la mise en place d'un upwelling (Lebreiro et al., 1997; Voelker et al., 2009; Voelker and de Abreu, 2011). Eynaud et al. (2009) évoquent ainsi un schéma de circulation de surface similaire à celui des hivers actuels proposé par Peliz et al. (2005), avec une remontée vers le nord au sud de la marge d'eaux plus chaudes provenant du paléo-courant des Açores. Cette réorganisation de surface est très probablement accompagnée d'une réorganisation des circulations intermédiaires et profondes en Atlantique Nord lors des événements de Heinrich. En effet, l'AMOC aurait fortement ralenti, voire se serait arrêtée (McManus et al., 2004; Gherardi et al., 2005, 2009; Grunert et al., 2015; Böhm et al., 2015), laissant place à l'occupation de la majorité de la colonne d'eau par les AABW (Rahmstorf, 2002; Martrat et al., 2007; Böhm et al., 2015). En revanche, au niveau de la couche intermédiaire, les MOW auraient un comportement complexe lors des événements de Heinrich, en s'accéléralant sans pour autant se disperser (Voelker et al., 2006; Bahr et al., 2014). Les AAIW, elles, auraient une empreinte plus marquée au sud de la marge ibérique en comparaison à l'état glaciaire moyen (Montero-Serrano et al., 2011), signant potentiellement leur présence au niveau de la marge ibérique lors des événements de Heinrich.

#### 1.3.4 Paléoclimat et paléocéanographie contrastés au cours de la dernière période interglaciaire (MIS 5)

Au début du dernier complexe interglaciaire, la marge ibérique a connu un optimum climatique dans un premier temps : le MIS 5e ou Eémien. Les températures de surface, reconstruites par les alcénones ou les assemblages de foraminifères planctoniques, étaient plus chaudes qu'à l'actuel d'environ 1 à 2°C (Cayre et al., 1999; Pailler and Bard, 2002; Salgueiro et al., 2010; Martrat et al., 2014), le niveau marin plus élevé de 7 m (Kopp et al., 2009, 2013), les productivités estimées comparables à l'actuel (Pailler and Bard, 2002; Salgueiro et al., 2010; Martrat et al., 2014), et la végétation de la péninsule ibérique de type méditerranéenne (Sánchez Goñi et al., 1999). En cette période, le schéma de la circulation thermohaline est envisagé similaire à l'actuel, mais peut-être avec un NADW moins vigoureux (Guihou et al., 2011) ou des eaux profondes peu ventilées (Grunert et al., 2015), expliquant le 'plateau' de  $\delta^{13}\text{C}$  des foraminifères benthiques observé à ce moment là en marge ibérique (Shackleton et al., 2003; Gouzy et al., 2004).

Dans le reste du dernier complexe interglaciaire, l'entrée vers des conditions glaciaires s'est faite très

progressivement, comme en témoigne l'évolution globale des SSTs au MIS 5 (Pailler and Bard, 2002; Sánchez Goñi et al., 2013). La marge ibérique a été marquée ponctuellement par des évènements très froids (Cayre et al., 1999; Eynaud et al., 2000; Pailler and Bard, 2002), assimilés à des sortes d'évènements de Heinrich à cause de la présence d'IRDs (Eynaud et al., 2000).

De façon générale, Guihou et al. (2011) voient un renforcement de la circulation des NADW à des profondeurs intermédiaires dès le MIS 5d, alors que la partie plus profonde se ralentit brusquement à la fin du MIS 5a, reflétant l'installation définitive des GNAIW au début de la période glaciaire (Guihou et al., 2010).

L'hydrologie générale (masses d'eau, courants, gradients de température) de la marge ibérique au MIS 5 est cependant encore peu documentée et mal comprise. Le chapitre 5 de cette thèse est donc consacré à son étude plus en détails, avec un transect latitudinal.

### 1.3.5 Présentation des carottes étudiées

Les carottes MD95-2042 (37°45'N, 10°10'W, 3146 m de profondeur), MD95-2040 (40°35'N, 9°52'W, 2465 m de profondeur) et MD99-2331 (42°09'N, 9°41'W, 2110 de profondeur) ont été récupérées au niveau de la marge ibérique lors des campagnes IMAGES I (1995) et V (1999) sur le navire de recherche Marion Dufresne, avec un carottier Calypso. Elles consistent principalement en des sédiments argilo-calcaires. Les 3 carottes sont disposées selon un transect latitudinal et couvrent le sud, le centre et le nord de la marge ibérique (Figure 1.7). Les carottes MD99-2331 et MD95-2040 se trouvent à environ 100km de la ligne de côte moderne, ce qui est 50km plus proche que la carotte MD95-2042 qui se trouve plus au sud et en zone plus profonde. Elles sont situées toutes les trois un peu plus au large que la zone de forte productivité estivale liée à l'upwelling. Mais se trouvant en milieu (voir bas) de pente au niveau de canyons sous-marins, elles reçoivent épisodiquement des apports de matériel fin provenant du plateau continental lors de tempêtes (Naughton et al., 2007). De plus, comme évoqué précédemment, elles peuvent recevoir de la matière organique des blooms offshore de phytoplancton au printemps, mais également l'été avec la présence de filaments d'upwelling atteignant leur position distale.

La carotte MD95-2042 mesure 3140 cm de long, la carotte MD95-2040 3840 cm de long, et la carotte MD99-2331 3720 cm de long. Toutes couvrent au moins le dernier interglaciaire et le dernier cycle glaciaire-interglaciaire, de 160 ka B.P. à l'actuel. La carotte MD95-2040 est plus longue et permet de remonter quasiment jusqu'à il y a 400 000 ans.

Dans cette thèse, la carotte MD95-2042 est étudiée sur toute sa longueur, de 160 ka B.P. à l'actuel. Les carottes MD95-2040 et MD99-2331, elles, ne sont étudiées qu'en partie, entre 160 ka B.P. et 45 ka B.P., pour caractériser le dernier interglaciaire et ses transitions avant et après avec les stades glaciaires.

En Annexe B sont résumés les différents enregistrements déjà publiés pour les 3 carottes étudiées au

cours de cette thèse.

### 1.4 Rappel des objectifs et déroulement du manuscrit

Problématique de la thèse :

**Quel est le signal véritablement enregistré par les paléothermomètres moléculaires  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  au cours des 160 000 dernières années en marge ibérique ?**

Objectifs :

(1) fournir les premiers enregistrements paléoclimatiques à partir du  $TEX_{86}$  pour la marge ibérique et augmenter la résolution des enregistrements déjà existants d' $U^{k'}_{37}$ , pour ainsi documenter la variabilité spatiale et temporelle des déphasages et des différences d'amplitudes entre les proxies organiques de température de surface marine ( $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$ ) au niveau de la marge ibérique au cours des 160 000 dernières années ;

(2) identifier et quantifier les processus responsables des différences de comportements de ces indicateurs de SSTs sous différents contextes climatiques ;

(3) fournir un outil de modélisation pour simuler le devenir de ces proxies de température depuis leur production jusqu'à leur enregistrement dans le sédiment, dans des conditions modernes et passées.

Afin de répondre à la problématique de cette thèse et aux différents objectifs, voici comment j'ai procédé :

- Dans le chapitre 2, je présente rapidement les méthodes utilisées dans les chapitres suivants. De plus, j'ai révisé le cadre chronologique pour les 3 carottes étudiées, et j'ai mené des tests préliminaires sur la conservation/dégradation de la matière organique dans des échantillons conservés différemment.

- Dans le chapitre 3, je m'intéresse à l'intervalle 70 ka B.P. jusqu'à l'actuel, par l'étude des signaux conjoints haute résolution d' $U^{k'}_{37}$  et de  $TEX_{86}$  dans la carotte MD95-2042. Afin d'interpréter l'enregistrement de températures porté par les biomarqueurs, des scénarios de production (saison et profondeur) sont testés par la modélisation d'un proxy de température (Tproxy) idéalisé sous différents états climatiques. Ce chapitre est sous la forme de l'article soumis à la revue *Paleoceanography*.

- Dans le chapitre 4, l'outil de modélisation Tproxy est utilisé de façon idéalisée et avec une production biologique différente pour les alcénones et les iGDGTs, afin de comparer ces résultats de modélisation aux données de biomarqueurs déjà publiées pour la marge ibérique pour 3 états climatiques (actuel, glaciaire, Heinrich). Ceci nous donnera des informations sur l'applicabilité potentielle des proxies  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  en

marge ibérique sous différents climats. Ce chapitre est sous la forme d'un article prêt à être soumis.

- Enfin, dans le chapitre 5, je m'intéresse à l'intervalle 160-45 ka B.P pour les 3 carottes de marge ibérique selon un transect latitudinal. L'étude des signaux conjoints d' $U^{k'}_{37}$  et de  $TEX_{86}$  nous fournit des informations sur les gradients thermiques de surface et de subsurface à l'oeuvre dans cette zone.

## **Chapitre 2**



# Matériels et Méthodes

---

Dans ce chapitre, l'ensemble du matériel, des outils et des méthodes utilisés au cours de cette thèse est recensé, ainsi que les démarches mises en place :

- élaboration des modèles d'âge des carottes étudiées (section 2.1),
- protocole expérimental pour l'analyse des alcénones et des GDGTs ; tests préliminaires de conservation des échantillons ayant influencé le plan d'expérience de cette thèse et justifié la proposition d'un stage de Master 1 pour des tests de dégradation de la matière organique sous l'effet des UVs et de la température (section 2.2),
- modèles utilisés, leur paramétrisation et le nouvel outil de modélisation d'un proxy de température (section 2.3).

## 2.1 Cadre chronologique pour les 3 carottes de marge ibérique

Un prérequis de toutes les études paléoclimatiques en général est l'obtention d'âges précis pour les enregistrements des carottes sédimentaires. Ici, je présente de nouveaux modèles d'âge pour les trois carottes de marge ibérique étudiées au cours de cette thèse : MD95-2042, MD95-2040 et MD99-2331.

### 2.1.1 Pourquoi de nouveaux modèles d'âge homogènes et sur une échelle de temps absolue ?

La construction de modèles d'âge se fait soit par l'obtention d'âges  $^{14}\text{C}$  pour des âges inférieurs à 50000 ans, soit par "tuning", c'est-à-dire en trouvant des points de calage (ou "tie points") entre un signal de la carotte à dater, et un signal de référence déjà daté. Pour les carottes que l'on étudie, il existe quelques âges  $^{14}\text{C}$ , mais surtout une grande diversité d'approches de tuning : d'une part par l'utilisation variable de signaux de la carotte concernée ( $\delta^{18}\text{O}$  ou  $\delta^{13}\text{C}$  des foraminifères planctoniques ou benthiques, pollens, biomarqueurs,  $\% \text{CaCO}_3$ , susceptibilité magnétique, etc...), et d'autre part par l'utilisation de signaux de référence plus ou moins bien datés (datation relative ou absolue) ( $\delta^{18}\text{O}$  des carottes de glace GRIP (Johnsen et al., 1992), GISP2 (Stuiver and Grootes, 2000; Meese et al., 1997) , NGRIP (Svensson et al., 2008) ; stack  $\delta^{18}\text{O}$  SPECMAP (Imbrie et al., 1984; Martinson et al., 1987) ou stack  $\delta^{18}\text{O}$  benthique LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005) ; terrasses coralliennes datées par U/Th,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$  de spéléothèmes datés par U/Th (Wang

et al., 2001); autre carotte déjà datée). Cette grande diversité d'approches pour réaliser les modèles d'âge des carottes MD95-2042, MD95-2040 et MD99-2331 est résumée dans les Tables 2.1 et 2.2, qui montrent le caractère très hétérogène de ces divers modèles d'âge publiés. Les carottes MD95-2042 et MD99-2331 couvrent la période allant de MIS 6 à l'actuel (soit environ 160 000 ans), et la carotte MD95-2040 couvre les 3 derniers cycles glaciaire-interglaciaire (soit environ 400 000 ans). Le problème majeur est qu'au-delà de la période de datation par  $^{14}\text{C}$ , les modèles d'âge reposent souvent sur des enregistrements à fortes incertitudes temporelles : les carottes de glace ayant des chronologies basées sur des modèles de flux de glace (e.g. jusqu'à 2000 ans à 40 ka B.P. pour GRIP (Johnsen et al., 1992), et erreur d'âge de 10 à 20% sur la partie 50-110 ka B.P. (Svensson et al., 2008)), et les stacks étant calés sur les paramètres orbitaux (Imbrie et al., 1984; Martinson et al., 1987; Lisiecki and Raymo, 2005) (incertitude de 4000 ans jusqu'à 1 Ma B.P. (Lisiecki and Raymo, 2005)).

Au cours de la dernière décennie, l'obtention de nouvelles séries temporelles à haute résolution et datées de manière absolue a ouvert de nouveaux horizons aux chronologies des diverses archives paléoclimatiques. Il s'agit en particulier  $\delta^{18}\text{O}$  des spéléothèmes (Wang et al., 2001; Dykoski et al., 2005; Wang et al., 2008; Cheng et al., 2009; Fleitmann et al., 2009; Boch et al., 2011) pouvant être datés de façon radiochronologique par U/Th, avec des erreurs considérablement réduites ( $\sim 2000$  ans à 380 ka B.P. (Cheng et al., 2009)).

Aussi, l'objectif est ici de produire de nouvelles chronologies pour nos trois carottes de marge ibérique. Ces chronologies sont voulues homogènes (une seule méthode de datation utilisée pour les 3 carottes), et sur une échelle de temps absolue afin d'avoir les erreurs d'âge minimales. Pour cela, nous avons utilisé le signal  $\% \text{CaCO}_3$  de nos carottes sédimentaires que nous avons calé sur les enregistrements de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$  de spéléothèmes chinois très bien datés par U/Th, et connus pour retracer à haute résolution la variation d'intensité de la mousson asiatique au cours des 400 000 dernières années (Wang et al., 2001; Dykoski et al., 2005; Wang et al., 2008; Cheng et al., 2009).

A première vue, il ne semble pourtant pas si évident que les variations rapides de  $\% \text{CaCO}_3$  en marge ibérique soient synchrones aux variations de mousson asiatique enregistrées par le  $\delta^{18}\text{O}$  de spéléothèmes chinois. Cependant, le lien manquant est porté par les variations climatiques au Nord de l'Océan Atlantique Nord (enregistré par le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  du Groenland). Le climat des hautes latitudes de l'Hémisphère Nord joue un rôle de pacemaker influençant à la fois les moyennes latitudes de l'Océan Atlantique Nord, mais aussi la position et l'intensité de la mousson asiatique (Zhang and Delworth, 2005). De récentes études, basées sur le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ , les ions  $\text{Ca}^{2+}$  des poussières, ainsi que le  $\delta^{15}\text{N}$  et le  $\text{CH}_4$  mesurés dans la même carotte de glace groenlandaise, montrent des variations synchrones (à 50 ans près) de la variabilité climatique rapide au cours du dernier cycle glaciaire-interglaciaire entre les températures au Nord de l'Atlantique et les changements de précipitation de la mousson en Asie (Steffensen et al., 2008; Baumgartner et al., 2014) (voir Bard et al. (2013) pour de plus amples informations). En se basant sur cette hypothèse, un enregistrement



## 2.1. Cadre chronologique pour les 3 carottes de marge ibérique

TABLE 2.1 – *Chronique des différents modèles d'âge construits pour la carotte MD95-2042.*

MD95-2042			
Papier	Prof. (cm)	Age	Nature des points de calages (Tie points)
Sanchez-Goni et al., EPSL (1999)	1950-2700	~70-135 ka BP	Comp. La Grande Pile
Cayre et al., Paleocean (1999)	0 - 3000	0-150 ka BP	d18O plank. on d18O SU81-18 d18O plank. on SPECMAP stack
Eynaud et al., MM (2000)	1950-2650	70-135 ka BP	idem Cayre et al., 1999 + Sanchez-Goni et al., 1999
Sanchez-Goni et al., QR (2000)			idem Cayre et al., 1999
Shackleton et al., Paleocean (2000)		24-64 ka BP	d18O plank. on d18O GRIP (Johnsen et al., 1992)
Thouveny et al., EPSL (2000)	0-3000	0-1500	d18O plank. + Susc. Magn. on SU81-18 and MD95-2039
		1500-3000	5 TP d18O plank. on SPECMAP stack
Sanchez-Goni et al., CD (2002)		26-48 ka BP	idem Cayre et al., 1999
Paillet & Bard, Paleocean (2002)	0-3140	0-160 ka BP	idem Cayre et al., 1999
Moreno et al., EPSL (2002)	0-2600	0-90 ka BP	d18O plank. on GISP2 d18O
		90-130 ka BP	d18O plank. on SPECMAP stack
Hinnov et al., QSR (2002)		0-120 ka BP	d18O plank. on GISP2 d18O
Shackleton et al., QR (2002)		100-140 ka BP	d18O benth. on U/Th dated coral terraces (Shackleton et al., 2003)
Shackleton et al., GPC (2003)		100-140 ka BP	d18O benth. on U/Th dated coral terraces + speleothems
Thouveny et al., EPSL (2004)	0-3150	0-160 ka BP	d18O plank. + Susc. Magn. on SU81-18 and MD95-2039 (based on SPECMAP stack)
Bard et al., QR (2004)	448-1581	15,5-50 ka BP	16 points 14C
			Equivalent by tuning d18O plank (+ susc. Magn. + SST-alk) on GISP2 (Stuiver & Grooves, 2000)
Shackleton et al., QSR (2004)		10-80 ka BP	12 points 14C + d18O plank. on GRIPSS09sea (Johnsen et al., 2001)
Sanchez-Goni et al., EPSL (2005)		100-135 ka BP	idem Shackleton et al., 2003
Sanchez-Goni, Q (2006)		0-135 ka BP	idem Bard et al., 2004 + Shackleton et al., 2003-2004
Daniau et al., QSR (2007)		0-160 ka BP	mix of Bard et al., 2004 + Shackleton et al., 2000, 2003, 2004 (same than Sanchez-Goni 2006)
Sanchez-Goni et al., QSR (2008)	0-3000	0-26 ka BP	Correlation to SU81-18 (Turon et al., 2003)
		26-47 ka BP	Ages 14C (Bard et al., 2004)
		47-77 ka BP	Correlation d18O plank. on GRIPSS09sea (Shackleton et al., 2004)
		77-140 ka BP	d18O benth. still stands on U/Th dated coral terraces (Shackleton et al., 2003)
		52.8 ka BP	G. hirsuta left to right (DO-14)
Sanchez-Goni et al., G3 (2009)	1000-1800	28-61 ka BP	idem Sanchez-Goni et al., 2008
Eynaud et al., G3 (2009)		5-45 ka BP	idem Sanchez-Goni et al., 2008
Salgueiro et al., QSR (2010)	0-3000	0-150 ka BP	idem Shackleton et al., 2000 (on GISP2) + modif to suit with MD40
Hodell et al., QSR (2010)		0-80 ka BP	idem Shackleton et al., 2004 (SF04)
		80-135 ka BP	d18O benth. On LR04 stack (Lisiecki & Raymo, 2005)
Voelker et al., AGU (2011)		0-150 ka BP	idem Shackleton et al., 2000 (tuning on GISP2)
Sanchez-Goni et al., Nat Geo (2013)		68-85 ka BP	d18O plank. on d18O NGRIP (Svensson et al., 2008)
			d18O benth. on U/Th dated coral terraces (Shackleton et al., 2003)
Bard et al., Radiocarbon (2013)	250-1600	10-50 ka BP	14 points 14C + tuning SST-Uk'37 on Hulu Cave (Wang et al., 2001 + Edwards et al., submitted EPSL)

TABLE 2.2 – *Chroniques des différents modèles d'âge construits pour les carottes MD95-2040 et MD99-2331.*

MD95-2040			
Papier	Prof. (cm)	Age	Nature des points de calages (Tie points)
Thomson et al., EPSL (1999)	0-2000	0-140 ka BP	%CaCO <sub>3</sub> on %CaCO <sub>3</sub> MD95-2039
Hall and McCave, EPSL (2000)	0-2000	0-140 ka BP	%CaCO <sub>3</sub> on %CaCO <sub>3</sub> MD95-2039
Pailler & Bard, Paleocean (2002)	0-1950	0-160 ka BP	%CaCO <sub>3</sub> (Thomson et al., 1999) on %CaCO <sub>3</sub> -MD42
Moreno et al., EPSL (2002)	0-3200	0-380 ka BP	Susc. Magn on MD95-2039
Thouveny et al., EPSL (2004)	0-3200	0-400 ka BP	Susc. Magn. on MD95-2039 (based on 14C and SPECMAP stack)
de Abreu et al., MG (2003)	152-866	12-39 ka BP	16 points 14C
	0-1280	0-74 ka BP	SST record On GISP2 (Stuiver & Grootes 2000 + Meese et al., 1997)
	1343-2120	92-184 ka BP	d18O plank. on SPECMAP (Martinson et al., 1987)
Schönfeld et al., GPC (2003)	0-2120	0-184 ka BP	idem deAbreu et al., 2003
Voelker et al., G3 (2009)	150-750	12-32 ka BP	idem deAbreu et al., 2003
Eynaud et al., G3 (2009)		5-45 ka BP	idem de Abreu et al., 2003 and Schönfeld et al., 2003
Salgueiro et al., QSR (2010)	0-1700	0-150 ka BP	idem de Abreu et al., 2003 + ajustements for MIS 6 (=>LR04 Lisiecki and Raymo, 2005)
Voelker et al., AGU (2011)		0-360 ka BP	MIS1-3: idem Salgueiro et al., 2010
			MIS4-5: tuned on MD42 (GISP2 chrono)
			MIS6: idem Margari et al., Nat. Geo. (2010) (MD01-2444 benthic d18O on dD EDC3 time scale(Jouzel et al., Science, 2007))
			>MIS7: tuned on LR04 (Lisiecki & Raymo, 2005)
Patton et al., EPSL (2011)			idem Salgueiro et al., 2010
MD99-2331			
Papier	Prof. (cm)	Age	Nature des points de calages (Tie points)
Gouzy et al., QSR (2004)	0-2500	0-160 ka BP	11 Tie points d18O plank. on GRIP 7 Ties points d18O benth. on SPECMAP
Sanchez-Goni et al., EPSL (2005)	1495-2000	65-135 ka BP	Pollen on MD42 pollen (age model Shackleton et al., 2003)
Naughton et al., MM (2007)	200-655	15-25 ka BP	20 14C data (reservoir age 400 ans)
Sanchez-Goni et al., QSR (2008)	0-2000	0-135 ka BP	14C Ages (Naughton et al., 2007)
			Correlation d18O plank., IRD, N pachy. on MD42 G. hirsuta left to right (DO-14 = 52.8 ka)
Sanchez-Goni et al., G3 (2009)	750-1350	28-61 ka BP	idem Sanchez-Goni et al., 2008
Eynaud et al., G3 (2009)		5-45 ka BP	idem Sanchez-Goni et al., 2008
Naughton et al., EPSL (2009)	200-1040	15-40 ka BP	55 (tot) 14C data (reservoir age 400 ans)
Voelker et al., AGU (2011)		0-80 ka BP	idem Sanchez-Goni et al., 2008 (corr. on NGRIP)
Sanchez-Goni et al., Nat. GeoS. (2013)		68-85 ka BP	8 Tie points forest increase (pollens) on MD42

du Groenland de synthèse a été placé sur l'échelle d'âge absolue "SpeleoAge", en corrélant les évènements froids du Groenland aux évènements de faible intensité de mousson enregistrés par le  $\delta^{18}\text{O}$  des spéléothèmes déconvolué du signal d'insolation pour faire ressortir la variabilité climatique rapide (Barker et al., 2011). De plus, il a été montré de façon non ambiguë et à de nombreuses reprises une corrélation entre les signaux de  $\delta^{18}\text{O}$  de foraminifères planctoniques ou de SST de la marge ibérique avec les variations de température au Groenland au cours de la dernière période glaciaire (e.g., Cayre et al., 1999; Shackleton et al., 2000; Pailler and Bard, 2002; Martrat et al., 2007; Barker et al., 2011). Tout cela a mené des études récentes à caler

## 2.1. Cadre chronologique pour les 3 carottes de marge ibérique

---

les enregistrements de SST de la marge ibérique sur les enregistrements de  $\delta^{18}\text{O}$  des spéléothèmes chinois (Barker et al., 2011; Bard et al., 2013). Enfin, les variations du rapport Ca/Ti, mesuré par XRF pour une carotte proche de la carotte MD95-2042 et considéré comme un proxy fiable du  $\% \text{CaCO}_3$ , sont synchrones aux variations du  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères planctoniques ou de la SST de la même carotte (Hodell et al., 2013a), comme cela a déjà été montré par Pailler and Bard (2002) sur le domaine de la marge ibérique. On peut donc caler des enregistrements sédimentaires de marge ibérique, comme le  $\% \text{CaCO}_3$  par exemple, sur des enregistrements de spéléothèmes chinois datés de manière absolue, afin de placer les signaux de nos carottes sédimentaires sur une échelle d'âge "SpeleoAge" absolue.

### 2.1.2 Méthode de construction des modèles d'âge

Une plus grande résolution, à la fois du signal à caler temporellement, ainsi que du signal de référence, permet de diminuer les incertitudes liées aux choix des points de calage. Aussi, pour les carottes MD95-2042 et MD95-2040 stockées au CEREGE, nous avons opté pour l'obtention de signaux XRF haute résolution de Calcium transformé en  $\% \text{CaCO}_3$ . Ces signaux ont été calés temporellement sur les enregistrements de  $\delta^{18}\text{O}$  de spéléothèmes chinois. En revanche, nous n'avons pas la carotte MD99-2331 à disposition sur place, et nous nous sommes contentés de signaux mesurés de  $\% \text{CaCO}_3$  déjà publiés (Gouzy et al., 2004), calés sur le signal de  $\% \text{CaCO}_3$  de la carotte MD95-2042 en échelle de temps SpeleoAge. La construction des modèles d'âge des trois carottes est détaillée ci-dessous.

#### 2.1.2.1 Cas des carottes MD95-2042 et MD95-2040

Depuis 1995, les carottes MD95-2042 et MD95-2040 sont stockées dans des containers réfrigérés au CEREGE, à Aix-en-Provence. La partie Archive de la carotte MD95-2042 mesurant 31,5 mètres (soit 21 sections) a déjà été en partie échantillonnée, mais est en bon état de préservation pour mener des mesures scandées par XRF. Cependant, la première section n'est pas utilisable car le sédiment est étiré depuis l'origine (Thouveny et al., 2000), mais aussi craquelé plus récemment et en partie sec. Même si les sections suivantes (jusqu'à 10 mètres) ont également été étirées à cause de la succion exercée par le piston du carottier Calypso (Thouveny et al., 2000), elles sont bien préservées (encore humides et non craquelées) et donc utilisables pour les mesures XRF. Concernant la carotte MD95-2040 qui mesure 35 mètres (soit 24 sections), la partie archive n'a jamais été ouverte depuis son emballage initial en 1995. Le sédiment est parfaitement conservé, humide et continu, idéal pour les mesures XRF. J'ai été formée à l'acquisition et au traitement de données XRF par Kazuyo Tachikawa et Marta Garcia du CEREGE, que je remercie.

Pour capturer la variabilité rapide du  $\% \text{CaCO}_3$  des archives des carottes MD95-2042 et MD95-2040, l'intensité du Calcium (Ca) a été mesurée par XRF (Fluorescence des Rayons X) en utilisant le scanner de carottes ITRAX (COX Analytical Systems) du CEREGE, avec une résolution de 5 mm (correspondant

grossièrement à 25 ans pour MD95-2042, et 55 ans pour MD95-2040). Afin d'optimiser l'obtention du signal de Calcium, l'instrument a été réglé de la façon suivante : utilisation de la source de Molybdène pour les rayons X, à 30 kV et 45 mA, avec un temps d'acquisition de 15 secondes. Le traitement des données s'est fait par élimination si occurrence d'au moins deux des critères suivants : (i) validity d'ITRAX = 0 ; (ii) MSE > 5 ; (iii) kcps < 27000 accompagné de l'intensité d'Ar plus élevée (présence de craquelure, plus d'air donc d'Argon) ; (iv) changement brutal des intensités sans relation avec le sédiment.

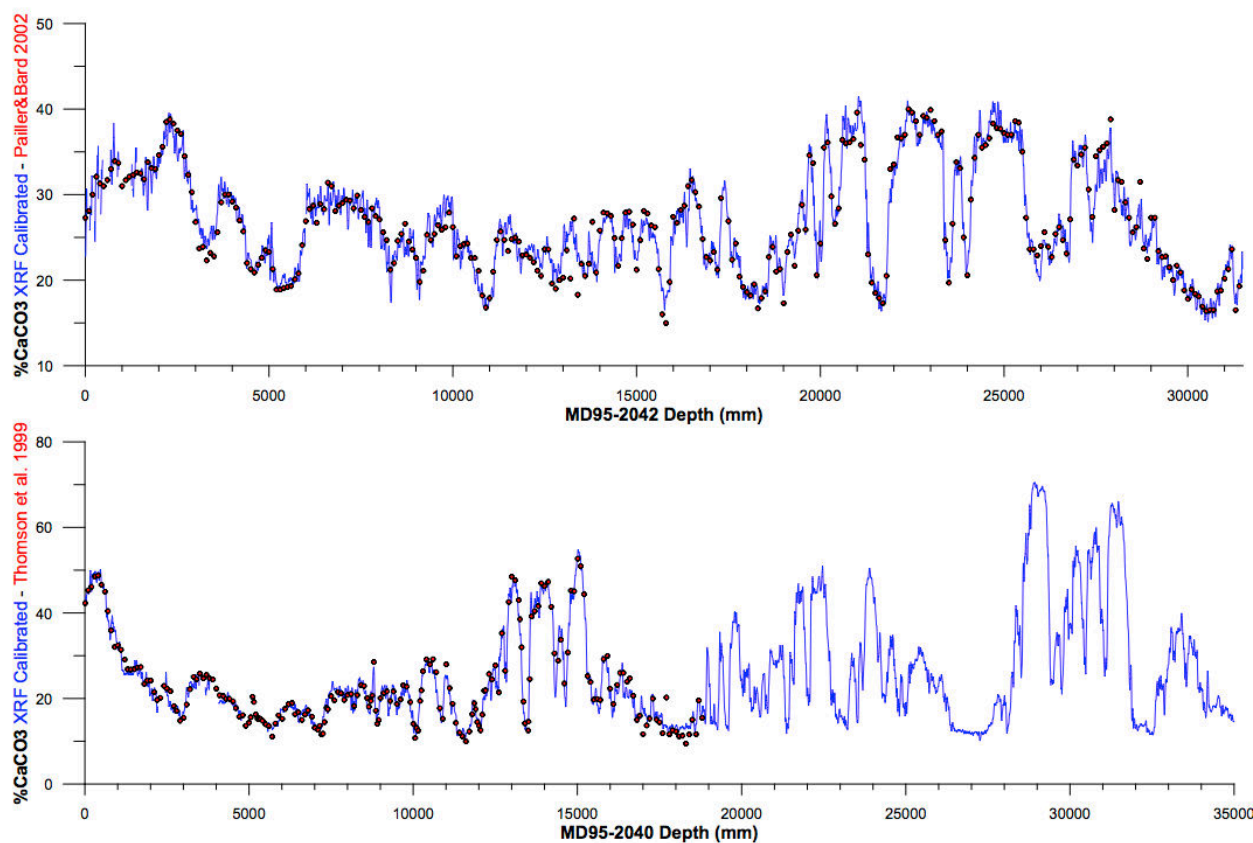


FIGURE 2.1 – %CaCO<sub>3</sub> mesuré (points rouges entourés de noir) et dérivé du signal de Ca-XRF (bleu) pour les carottes MD95-2042 (haut) et MD95-2040 (bas).

Les signaux XRF de Calcium ont ensuite été lissés par moindres carrés 2-3 sur 11 points (Savitzky and Golay, 1964) afin de garder les points d'inflexion à leur position originale. Des mesures ponctuelles de %CaCO<sub>3</sub> par Pailler and Bard (2002) sur la carotte MD95-2042, et par Thomson et al. (1999) sur la carotte MD95-2040, ont permis de calibrer et convertir le signal XRF lissé de Calcium en %CaCO<sub>3</sub>. La forte significativité des corrélations linéaires entre l'intensité ou % de Calcium et le % de carbonates (n=310, R<sup>2</sup>=0.90 pour MD95-2042 ; n=193, R<sup>2</sup>=0.95 pour MD95-2040) justifie l'hypothèse que la plupart des ions Ca<sup>2+</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sont associés sous la forme de CaCO<sub>3</sub>.

Les longues carottes sédimentaires de marge ibérique, extraites par le carottier à piston Calypso à bord du

## 2.1. Cadre chronologique pour les 3 carottes de marge ibérique

---

navire de recherche Marion Dufresne, sont bien connues pour être étirées dans leur partie supérieure (entre 5 et 15 mètres de profondeur de la carotte) (Hall and McCave, 2000; Skinner and McCave, 2003). Ceci a pu avoir perturbé la structure magnétique du sédiment (Thouveny et al., 2000; Moreno et al., 2002). La succion du piston et l'extension consécutive du sédiment est particulièrement importante pour les 10 premiers mètres de la carotte MD95-2042, comme observé par le paramètre d'inclinaison K max (Thouveny et al., 2000); et pour les 9 premiers mètres de la carotte MD95-2040 (Hall and McCave, 2000) (Supporting Information, Thouveny et al., 2004). Cet étirement du sédiment peut avoir un impact sur les mesures semi-quantitatives de Calcium, et biaiser nos reconstructions de %CaCO<sub>3</sub>. Ainsi, afin de convertir le Ca-XRF en %CaCO<sub>3</sub> à haute résolution, j'ai comparé l'efficacité d'une simple équation linéaire couvrant toute la carotte, à celle de deux équations de calibration linéaires (une pour la partie étirée de la carotte, et l'autre pour la partie non-étirée). Pour la carotte MD95-2042, la simple régression linéaire sur la totalité de la carotte ([0 m - 31.4 m], n=310, R<sup>2</sup>=0.90) est comparée aux deux régressions linéaires (partie étirée : [0 m - 10 m], n=97, R<sup>2</sup>= 0.87; partie non étirée : [10 m - 31.4 m], n=213, R<sup>2</sup>=0.94). Et pour la carotte MD95-2040, la simple régression sur la totalité de l'intervalle couvert par les données mesurées de %CaCO<sub>3</sub> par Thomson et al. (1999) ([0 m - 18.8 m], n=193, R<sup>2</sup>=0.95) est comparée aux deux régressions linéaires (partie étirée : [0 m - 9 m], n=84, R<sup>2</sup>= 0.96; partie non étirée : [9 m - 18.8 m], n=109, R<sup>2</sup>=0.94). La somme des résidus au carré de %CaCO<sub>3</sub> est significativement plus petite en utilisant deux équations de calibration plutôt qu'une sur l'intervalle total couvert par les valeurs mesurées de %CaCO<sub>3</sub> (tests de Fisher sur les résidus : n=310, p <0.018 pour MD95-2042; n=193, p <0.84 pour MD95-2040). J'ai utilisé donc les deux équations linéaires de chacune des carottes pour reconstruire les signaux haute résolution de %CaCO<sub>3</sub> dérivés d'XRF pour MD95-2042 et MD95-2040 (Figure 2.1). L'équation de régression %CaCO<sub>3</sub> vs. intensité Ca-XRF du 2ème tronçon ([9 m - 18.8 m]) de la carotte MD95-2040 a été utilisée au delà : de 9 m à 35 m (le bas de la carotte) (Figure 2.1).

Le  $\delta^{18}\text{O}$  des spéléothèmes chinois a été utilisé comme signal de référence pour faire le calage, du fait de sa continuité au cours des 400 000 dernières années, de sa haute résolution, et de sa datation absolue à faibles incertitudes par la méthode U/Th. La variabilité abrupte du %CaCO<sub>3</sub>-XRF a été calée sur les signaux provenant de Dongge Cave (Dykoski et al., 2005), Hulu Cave (Wang et al., 2001), Sanbao Cave (Wang et al., 2008) and Linzhu Cave (Cheng et al., 2009), normalisé par l'insolation d'été à 65°N (Berger and Loutre, 1991) afin de mieux visualiser la variabilité millénaire (Barker et al., 2011) (en rouge Figure 2.2). Les points de calage ou "tie points" ont été choisis visuellement au niveau des transitions abruptes de la variabilité climatique centennale à millénaire (points d'inflexion). Les tie points entre le %CaCO<sub>3</sub>-XRF et le  $\delta^{18}\text{O}$  des spéléothèmes ont été établis à l'aide du logiciel Analyseries 2.0.3.4 développé par Paillard et al. (1996) (Table 2.3). Un nombre minimum de tie points a été choisi pour obtenir une corrélation maximale entre le signal calé et le signal de référence.

TABLE 2.3 – **Points de calage pour les carottes MD95-2042, MD95-2040 et MD99-2331, SpeleoAge (ka B.P.) et évènement climatique correspondant.** H=Stade d'Heinrich, DO = Interstade de Dansgaard/Oeschger. Les évènements climatiques ont été numérotés de la même manière que *Martrat et al. (2007)*. Les profondeurs écrites en petit et en italique sont les tie points non-retenus pour les modèles d'âge finaux, après comparaison avec les âges  $^{14}\text{C}$ .

Climatic event corresponding to tie-point position (named as in Martrat et al., 2007 Science)	Marine Isotopic Stage	MD95-2042 tie points (depth, cm)	MD95-2040 tie points (depth, cm)	MD99-2331 tie points (depth, cm)	SpeleoAge (kyr BP)
Core top	MIS 1	0.0	0.0	0	-0.045
End YD	MIS 1	287.2	112.8	125.3	11.451
Start YD/End BA	MIS 1		151.0	252.4	12.859
Start BA/End H1 (Termination I)	MIS 1/MIS 2	436.3	249.4		14.677
Mid H1	MIS 2			383.8	15.832
Start H1	MIS 2	592.0	367.1	437.8	17.354
End H2	MIS 2	802.6	474.5	586.1	23.907
Start H2 (End DO3')	MIS 2/MIS3	926.9	594.5	655.1	26.385
End H3 (Start DO4)	MIS 3	1058.2			29.859
Start H3 (End DO5')	MIS 3	1112.7	728.8	835.5	31.132
End H4 (Start DO8)	MIS 3	1333.1	858.2		38.174
Start H4 (End DO9)	MIS 3			1003.6	39.353
Start DO10	MIS 3	1438.9	922.2	1055.6	41.732
End H5 (Start DO12)	MIS 3	1559.7	993.0		47.628
Start H5	MIS 3	1591.8		1153.3	49.060
End H6 (Start DO17)	MIS 4	1782.9	1131.6	1324.8	59.326
Start H6 (End DO18)	MIS 4	1859.4	1178.4	1434.2	63.833
End DO19	MIS 5a	1964.3			70.028
Start DO19	MIS 5a		1250.9	1520.8	71.645
End DO20	MIS 5a	2008.4			72.950
Start DO20	MIS 5a	2030.8			75.821
Start DO21	MIS 5a/MIS 5b	2123.1	1330.3	1621.2	83.636
End DO22	MIS 5b/MIS 5c	2183.1	1354.0	1642.1	87.287
End DO24	MIS 5c		1438.8	1739.5	106.215
End DO25	MIS 5d/MIS 5e	2408.8	1469.3	1777.3	111.341
Termination II	MIS 5e/MIS 6	2554.8	1527.9	1871.8	129.693
End DO1	MIS 6	2680.8	1573.0	2062.2	136.136
Start DO1	MIS 6			2115.4	138.554
End DO2	MIS 6			2169.3	139.264
Start DO2 (after H event)	MIS 6	2989.1	1758.7		151.528
Start DO3	MIS 6	3124.0	1904.2	2514.0	160.724
End DO4	MIS 6	3147.4		2524.7	162.001
End DO5	MIS 6		1962.7		165.004
Start DO5	MIS 6		1994.0		169.556
End DO9	MIS 6		2082.0		179.726
Start DO9	MIS 6/MIS 7a		2132.1		190.630
Start DO11	MIS 7a/MIS 7b		2194.2		199.119
Start DO12	MIS 7c/MIS 7d		2270.6		217.019
Start DO13	MIS 7d		2348.9		227.415
Termination III	MIS 7e/MIS 8		2413.0		242.753
End DO1	MIS 8		2446.7		247.072
Start DO3	MIS 8		2633.0		264.309
End DO4	MIS 8		2767.4		268.934
Start DO8	MIS 9a/MIS 9b		2936.9		288.893
End DO12	MIS 9c		3051.3		308.471
Start DO13	MIS 9c/MIS 9d		3091.2		317.798
End DO14	MIS 9d/MIS 9e		3113.6		318.968
Termination IV	MIS 9e/MIS 10		3180.1		336.078
End DO1	MIS 10		3259.8		337.779
End DO2	MIS 10		3289.7		342.833
Start DO3	MIS 10		3348.4		351.085
Start DO5	MIS 10		3421.9		366.798
End DO6	MIS 10		3521.9		368.872

## 2.1. Cadre chronologique pour les 3 carottes de marge ibérique

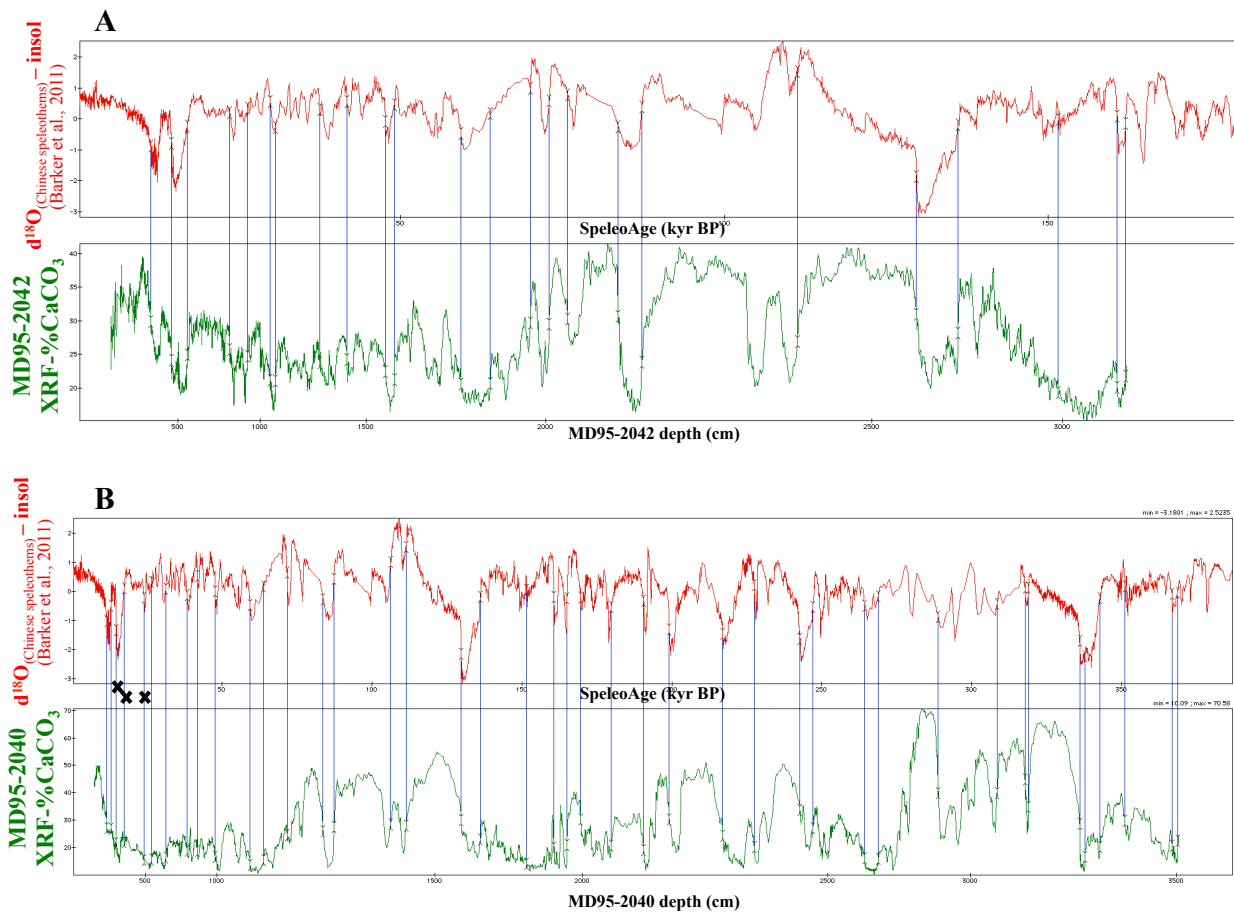


FIGURE 2.2 – *Calage visuel des transitions rapides entre les signaux % CaCO<sub>3</sub>-XRF et le  $\delta^{18}\text{O}$  des spéléothèmes chinois corrigé de l'insolation, pour MD95-2042 (A) et MD95-2040 (B), lors de la construction des points de calage (tie points) sur Analyseries (Paillard et al., 1996). Les croix noires montrent les tie points finalement non retenus après comparaison avec les données de  $^{14}\text{C}$ , Figure 2.3.*

Les données existantes d'âges  $^{14}\text{C}$  calendaires pour la carotte MD95-2042 (Bard et al., 2013) sont en accord avec nos points de calage SpeleoAge (Figure 2.3). En revanche, la comparaison des tie points SpeleoAge de la carotte MD95-2040 avec des âges  $^{14}\text{C}$  déjà publiés par de Abreu et al. (2003), montre que 3 de nos tie points ne sont pas utilisables car en dehors de la courbe de modèle d'âge des points  $^{14}\text{C}$  (Figure 2.3-B). Ces trois points, supposés positionnés à la fin du Stade d'Heinrich 2, au début du Stade d'Heinrich 1, et à la transition entre le Stade d'Heinrich 1 et le Bölling/Allerod (Table 2.3), sont en fait difficiles à placer visuellement. Il ne sont donc pas considérés dans le modèle d'âge final de la MD95-2040, et remplacés par les 8 dates  $^{14}\text{C}$  présentes dans cet intervalle (de Abreu et al., 2003).

Finalement, les modèles d'âge des deux carottes sont construits de façon linéaire par segments entre les tie points référencés Tables 2.3 et 2.4.

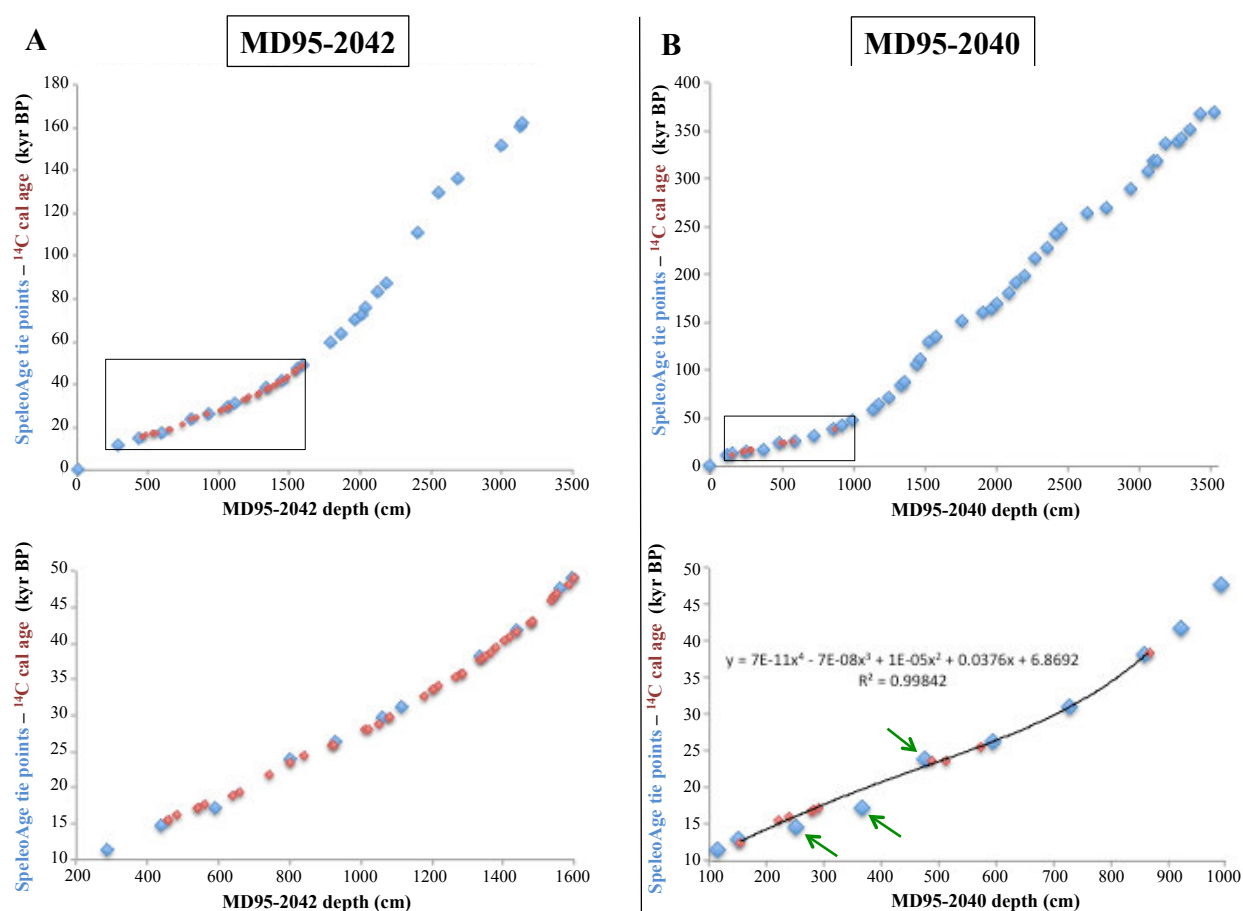


FIGURE 2.3 – Modèles d'âge sur échelle temporelle SpeleoAge (bleu) pour les carottes MD95-2042 (A) et MD95-2040 (B) et âges <sup>14</sup>C cal. ((Bard et al., 2013) et (de Abreu et al., 2003), respectivement), avec un zoom sur la période de datation au radiocarbone pour comparaison. Les flèches vertes montrent les tie points SpeleoAge finalement non retenus après comparaison avec les données de <sup>14</sup>C pour la carotte MD95-2040. La courbe polynomiale est construite sur la base des points <sup>14</sup>C uniquement.

### 2.1.2.2 Cas de la carotte MD99-2331

Dans le cas de la carotte MD99-2331, nous n'avons pas de données XRF à disposition ou à acquisition facile sur place au CEREGE. Aussi, même si la résolution n'est pas aussi bonne que pour des données XRF (10 cm), nous avons utilisé des données mesurées de %CaCO<sub>3</sub> déjà publiées (Gouzy et al., 2004) comme signal à caler pour construire le modèle d'âge.

Les carottes MD95-2042 et MD99-2331 sont dans le même contexte hydrologique d'upwelling saisonnier de marge ibérique. De plus, elles présentent toutes deux des variations synchrones de la variabilité climatique spécifique de l'Atlantique Nord au cours du dernier cycle glaciaire-interglaciaire, même si ce n'est pas toujours avec la même amplitude, du fait des différences de latitude, de distance à la côte de la péninsule ibérique, ou de la profondeur d'eau (Voelker and de Abreu, 2011). En calant le %CaCO<sub>3</sub> de la



## 2.1. Cadre chronologique pour les 3 carottes de marge ibérique

MD99-2331 sur le signal très comparable de %CaCO<sub>3</sub>-XRF de la MD95-2042 en SpeleoAge (obtenu avec le modèle d'âge déterminé à la section précédente), on peut donc obtenir des tie points sur l'échelle d'âges absolus SpeleoAge. Le calage a à nouveau été réalisé avec Analyseries au niveau des transitions climatiques abruptes (Figure 2.4-A). Les tie points et le modèle d'âge sont présentés Table 2.3 et Figure 2.4-B.

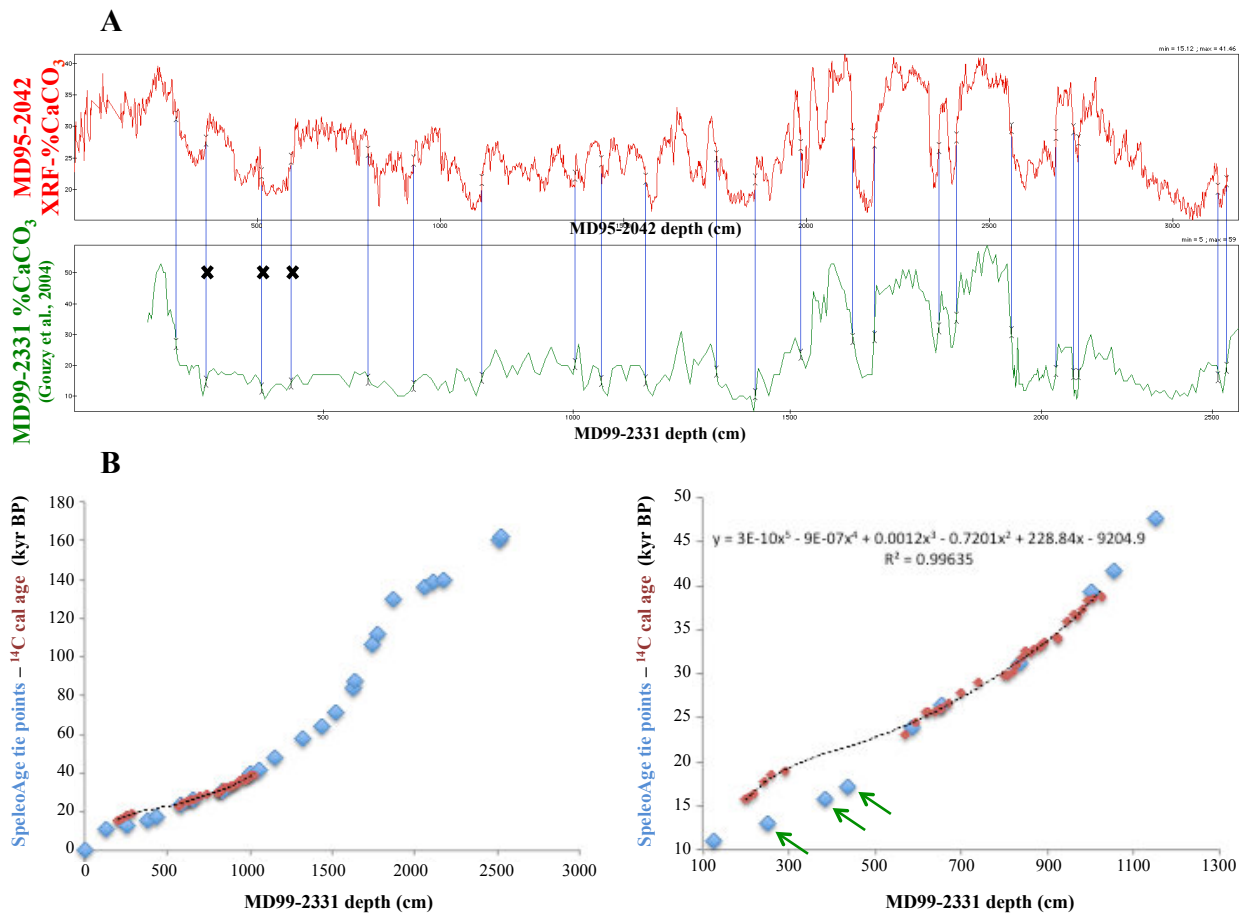


FIGURE 2.4 – Calage du %CaCO<sub>3</sub> de la MD99-2331 (vert) sur celui de la MD95-2042 (rouge) (A), et modèle d'âge de la carotte MD99-2331 (B). Les tie points SpeleoAge (bleu) de la MD99-2331 sont comparés avec les âges <sup>14</sup>C cal. (rouge) (Naughton et al., 2009), avec un zoom sur la période de datation au radiocarbone pour une meilleure comparaison. Les flèches vertes et les croix noires montrent les tie points SpeleoAge finalement non retenus après comparaison avec les données de <sup>14</sup>C pour la carotte MD99-2331. La courbe polynomiale (en pointillés) est construite sur la base des points <sup>14</sup>C uniquement.

La comparaison des tie points SpeleoAge pour la carotte MD99-2331 avec des données d'âges <sup>14</sup>C déjà publiées (Naughton et al., 2009) montre qu'il y a 3 de nos tie points qui se trouvent en dehors de la courbe de modèle d'âge construite pour les données <sup>14</sup>C (Figure 2.4-B). Ces 3 points sont situés sur un intervalle où les amplitudes de %CaCO<sub>3</sub> de la carotte MD99-2331 sont faibles et difficiles à corrélérer visuellement aux %CaCO<sub>3</sub> de la MD95-2042. Ils ne sont donc pas retenus dans la version finale du modèle d'âge. A la place dans cet intervalle, 6 points d'âge <sup>14</sup>C (Naughton et al., 2009) ont été utilisés. Comme précédemment, le

modèle d'âge est construit de façon linéaire par segments entre les points de calage référencés Tables 2.3 et 2.4.

TABLE 2.4 – *Méthode, nature, nombre et intervalle couvert par les points de calage utilisées pour les modèles d'âge des carottes MD95-2042, MD95-2040 et MD99-2331.*

Carotte	Tie points 14C	Courbe de référence + tie points SpeleoAge
MD95-2042	n=0	d18O spéléothèmes chinois vs. SpeleoAge n=25 [0-162 ka B.P]
MD95-2040	de Abreu et al. (2003) n=8 [13-25 ka B.P]	d18O spéléothèmes chinois vs. SpeleoAge n=40 [0-368 ka B.P]
MD99-2331	Naughton et al. (2009) n=6 [15-20 ka B.P]	%CaCO <sub>3</sub> -XRF MD95-2042 vs. SpeleoAge n=21 [0-162 ka B.P]

### 2.1.3 Modèle d'âge final pour chacune des carottes MD95-2042, MD95-2040 et MD99-2331

La conversion des profondeurs des échantillons des carottes sur une même échelle temporelle absolue SpeleoAge permet la comparaison directe des divers proxies entre les carottes. La Figure 2.5 présente les signaux %CaCO<sub>3</sub> des 3 carottes sédimentaires convertis en échelle SpeleoAge, ainsi que le signal référence  $\delta^{18}\text{O}$  de spéléothèmes chinois normalisé par l'insolation représentant la variabilité climatique rapide de l'Hémisphère Nord, et l'enregistrement de synthèse de  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace du Groenland (Barker et al., 2011) qui montre une plus grande ressemblance aux signaux de la marge ibérique. On peut voir que même en choisissant un nombre minimal de tie points, les 3 enregistrements de %CaCO<sub>3</sub> des carottes de la marge ibérique sont parfaitement en phase entre eux et avec les autres enregistrements de l'Hémisphère Nord. De plus, ils présentent bien la variabilité centennale à millénaire, avec des évènements de Dansgaard/Oeschger ou d'Heinrich pour les 3 derniers cycles glaciaire-interglaciaire, comme déjà montré par Martrat et al. (2007) (voir Figures 2.6, 2.7, 2.8 et 2.9).

En conclusion de cette section 2.1, je propose de nouveaux modèles d'âge homogènes et sur une échelle d'âges absolus pour les 3 carottes de marge ibérique étudiées au cours de ces travaux de thèse : MD95-2042, MD95-2040 et MD99-2331. Ces modèles d'âge ont été construits en calant leurs signaux haute résolution %CaCO<sub>3</sub>-XRF sur le  $\delta^{18}\text{O}$  de spéléothèmes chinois datés de façon absolue par U/Th. Cette nouvelle référence temporelle absolue pour les carottes sédimentaires de marge ibérique nous permet de comparer le phasage de nos proxies de SSTs entre eux, mais aussi avec d'autres paramètres de part le monde, tout en tentant d'éviter des raisonnements circulaires.

## 2.1. Cadre chronologique pour les 3 carottes de marge ibérique

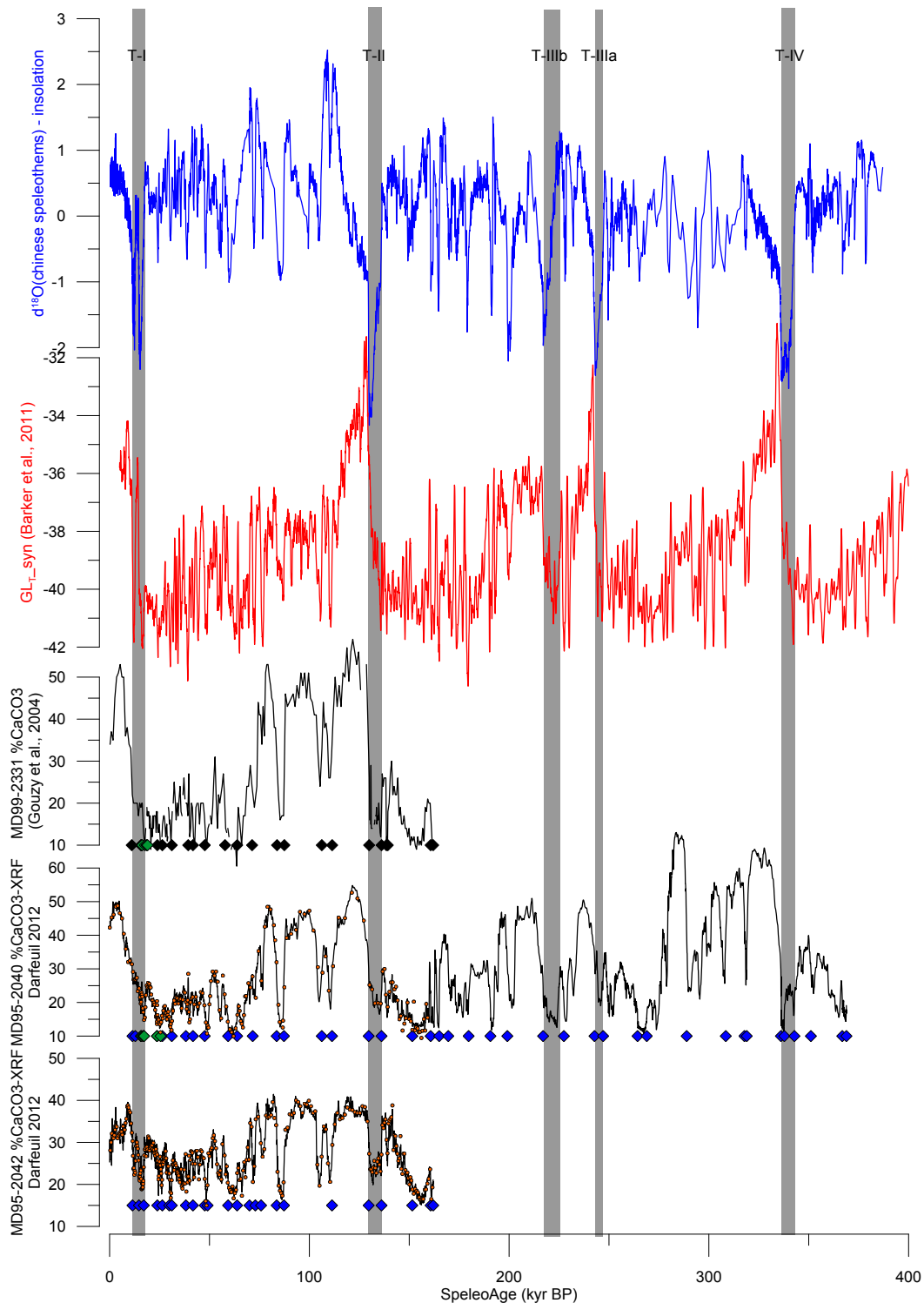


FIGURE 2.5 – Signaux %CaCO<sub>3</sub> (noir) des carottes MD99-2331 (c), MD95-2040 (d) et MD95-2042 (e), calés sur le δ<sup>18</sup>O de spéléothèmes chinois corrigé de l'insolation (bleu) (a), et comparés au signal synthétique de δ<sup>18</sup>O<sub>glace</sub> du Groenland (rouge) (b) (Barker et al., 2011) au cours des 400000 dernières années. Les données mesurées de %CaCO<sub>3</sub> sont présentées en (c) pour MD99-2331 (Gouzy et al., 2004), et sous forme de points rouges au dessus des signaux de %CaCO<sub>3</sub>-XRF pour les carottes MD95-2040 (b) (Thomson et al., 1999) et MD95-2042 (e) (Pailler and Bard, 2002). Les grands losanges bleus représentent les tie points SpeleoAge de nos modèles d'âge pour les carottes MD95-2040 et MD95-2042, alors que les grands losanges noirs représentent les tie points SpeleoAge de la MD99-2331 calée sur le %CaCO<sub>3</sub>-XRF de la carotte MD95-2042. Les losanges verts représentent les âges <sup>14</sup>C utilisés dans les intervalles "vides" pour les carottes MD99-2331 (Naughton et al., 2009) et MD95-2040 (de Abreu et al., 2003). Les barres grises soulignent les Terminaisons glaciaires I à IV.

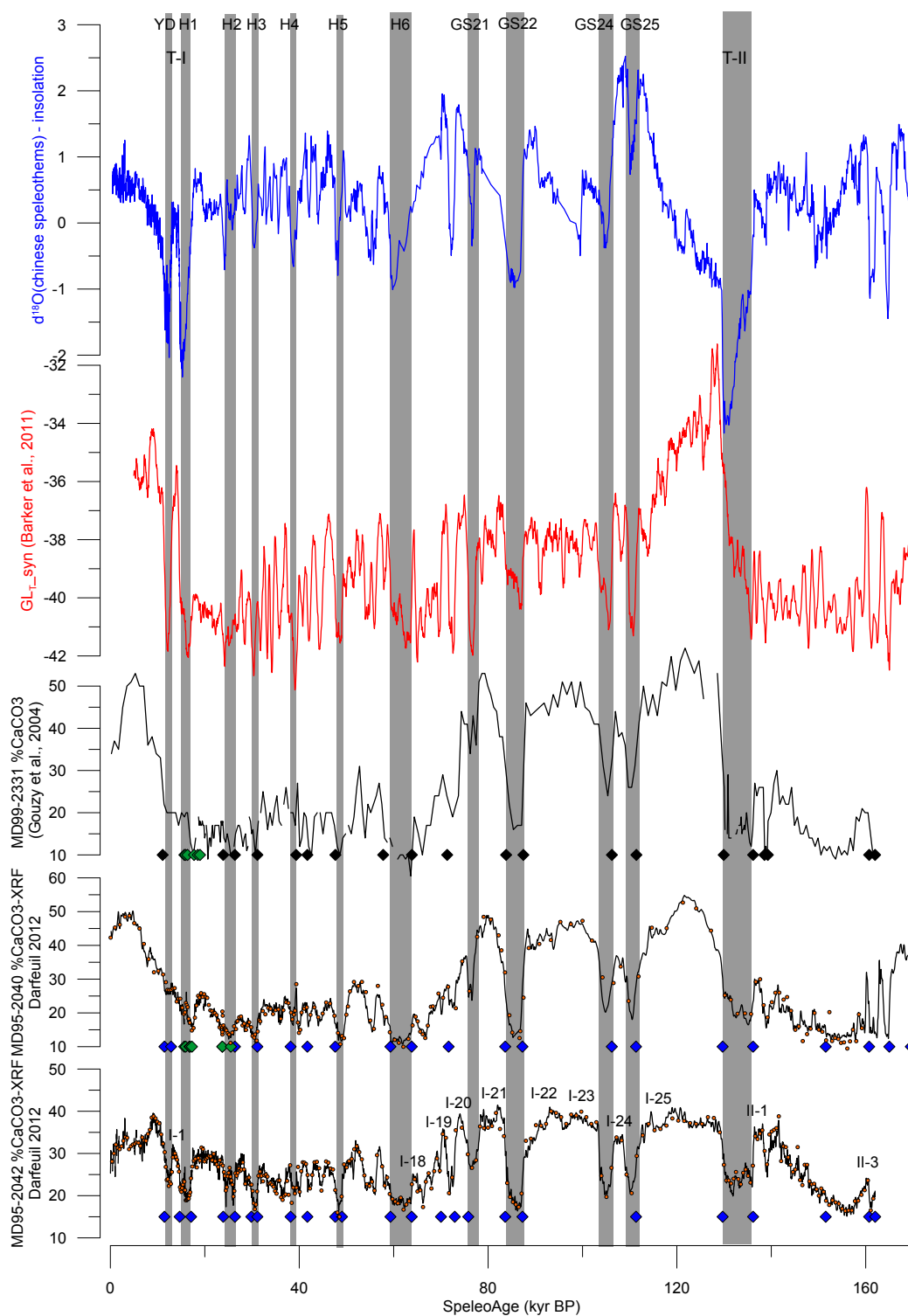


FIGURE 2.6 – Zoom de la Figure 2.5 sur le dernier cycle glaciaire-interglaciaire, entre 0 et 170 ka B.P. Cf légende de la Figure 2.5. Les barres grises soulignent les évènements froids : YD = Younger Dryas, Hx = Stade d’Heinrich, GSx = Stade Groenlandais, TII = Termination II. Les numérotations simples se rapportent aux numéros d’interstades de Dansgaard-Oeschger.

## 2.1. Cadre chronologique pour les 3 carottes de marge ibérique

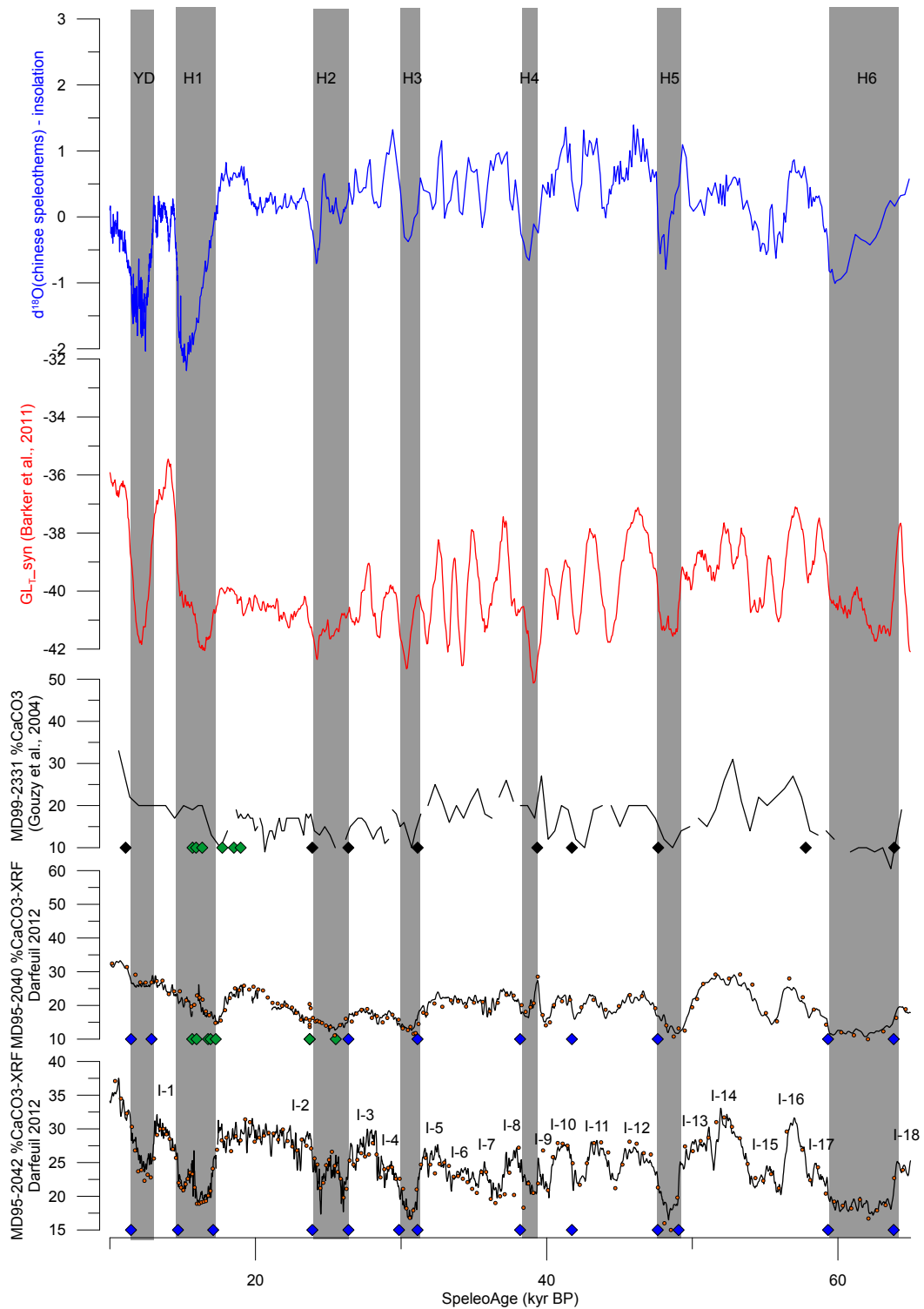


FIGURE 2.7 – **Zoom de la Figure 2.5 sur la dernière période glaciaire, entre 10 et 65 ka B.P.** Cf légende de la Figure 2.5. Les barres grises soulignent les évènements froids : YD = Younger Dryas, Hx = Stade d'Heinrich. Les numérotations simples se rapportent aux numéros d'interstades de Dansgaard-Oeschger.

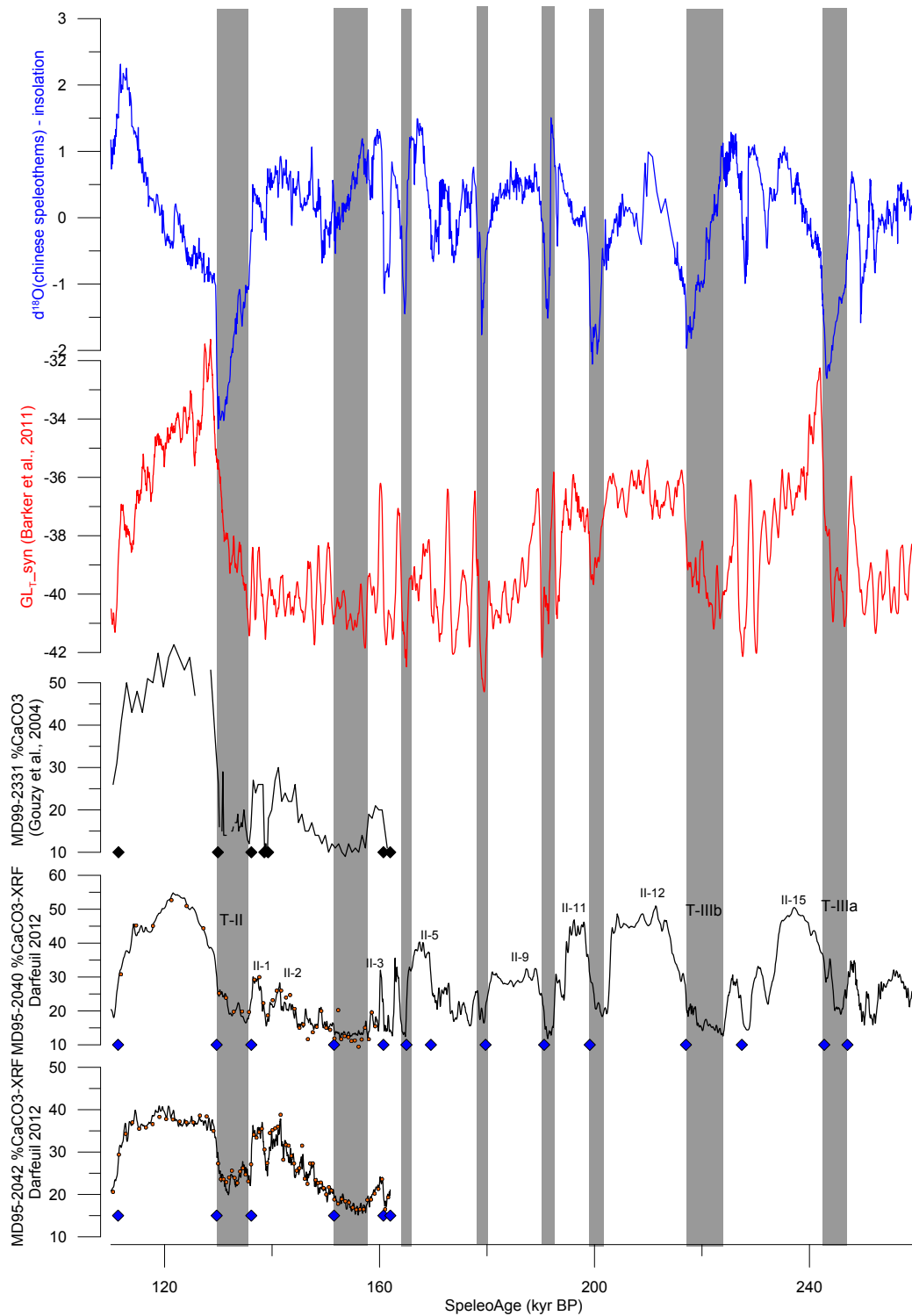


FIGURE 2.8 – **Zoom de la Figure 2.5 sur l'avant dernier cycle glaciaire-interglaciaire, entre 110 et 260 ka B.P.** Cf légende de la Figure 2.5. Les barres grises soulignent les évènements froids et les terminaisons. Les numérotations simples se rapportent aux numéros d'interstades de Dansgaard-Oeschger, comme identifiés par *Martrat et al. (2007)*.

## 2.1. Cadre chronologique pour les 3 carottes de marge ibérique

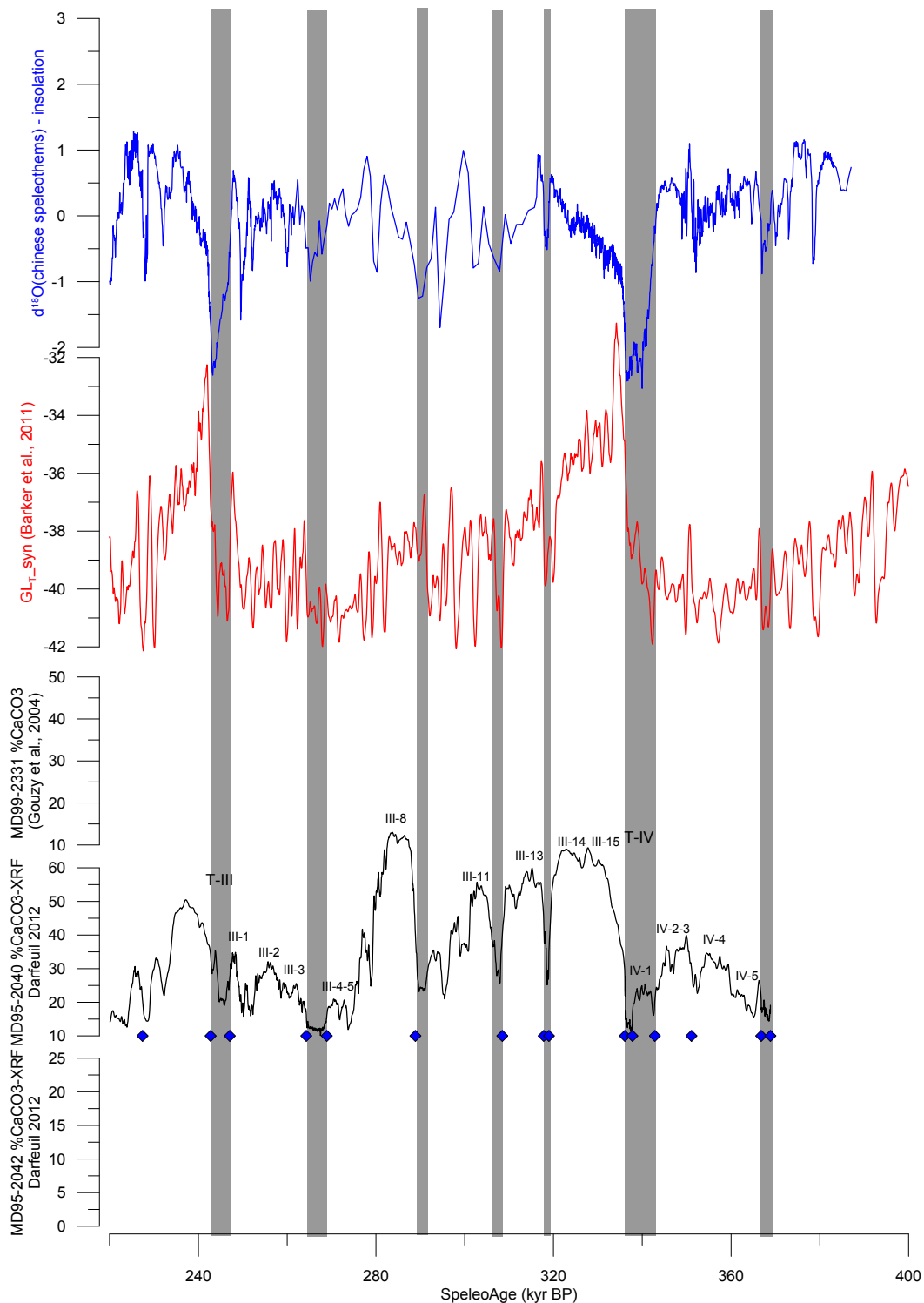


FIGURE 2.9 – **Zoom de la Figure 2.5 sur l’ante pénultième cycle glaciaire-interglaciaire, entre 220 et 400 ka B.P.** Cf légende de la Figure 2.5. Les barres grises soulignent les évènements froids et les terminaisons. Les numérotations simples se rapportent aux numéros d’interstades de Dansgaard-Oeschger, comme identifiés par *Martrat et al. (2007)*.

## 2.2 Acquisition de données de biomarqueurs

### 2.2.1 Protocole d'analyse des biomarqueurs

De façon générale, tous les échantillons de sédiment marin ont subi les étapes suivantes dans le but d'analyser les alcénones et les GDGTs de façon conjointe et calculer les rapports  $U^{k'}$ <sub>37</sub> et  $TEX_{86}$ . Les grandes étapes sont résumées Figure 2.10.

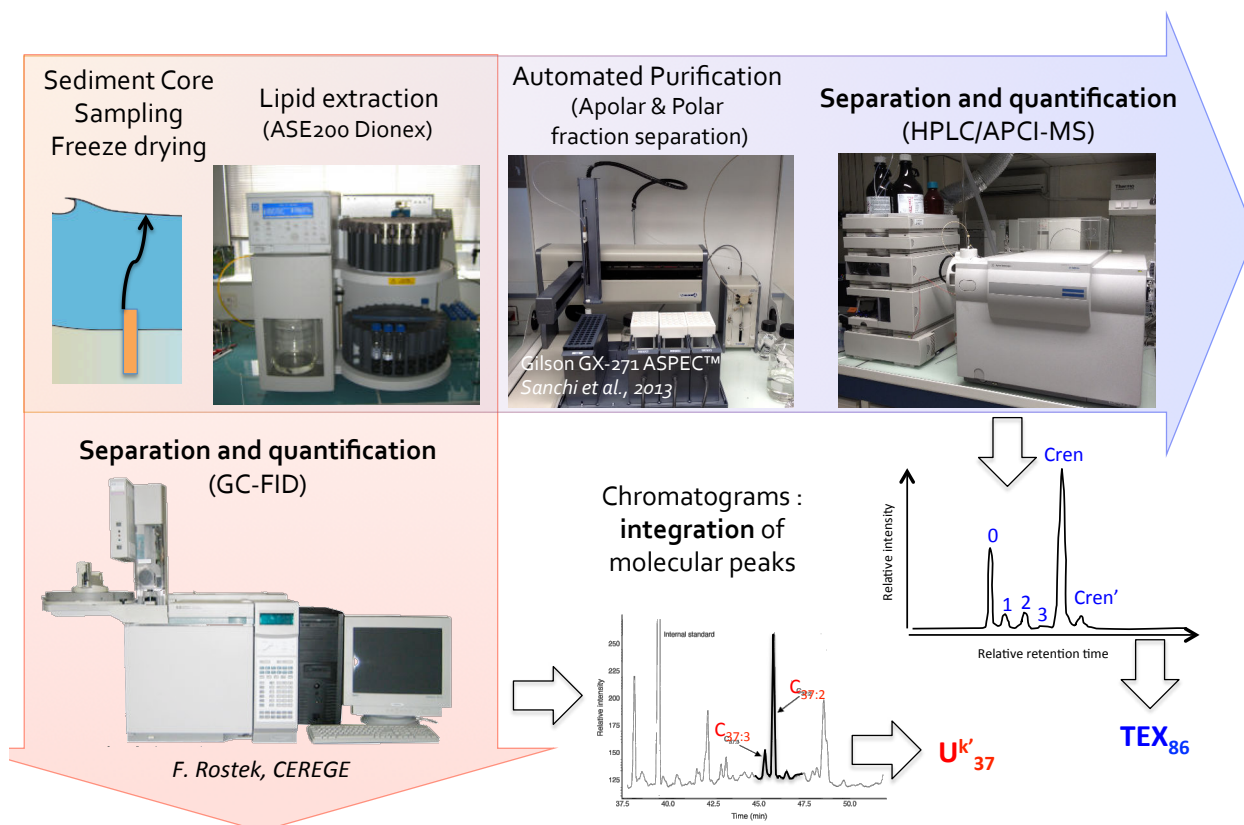


FIGURE 2.10 – **Résumé des étapes de chimie et d'analyse pour déterminer l' $U^{k'}$ <sub>37</sub> et le  $TEX_{86}$  d'un échantillon de sédiment.**

#### 2.2.1.1 Echantillons de sédiment marin et extraction de la matière organique

Les échantillons de sédiment brut préalablement congelés sont lyophilisés par sublimation sous vide (McClymont et al., 2007), puis broyés finement avec un mortier en agathe.

L'extraction des molécules organiques lipidiques (notamment les alcénones et les tétraéthers qui nous intéressent) est réalisée par un Dionex ASE-200 (Acceleration Solvant Extractor Dionex), au CEREGE. Les conditions analytiques sont choisies dans le but de maximiser le rendement d'extraction pour les alcénones, en suivant la procédure décrite par Pailler and Bard (2002). Pour les 3 carottes de marge ibérique, 2g de



sédiment sec et broyé, ainsi que  $2\mu\text{g}$  de standard ethyl-triacontanoate (C32) et  $1.25\mu\text{g}$  de standard C46-GDGT (standards internes pour les alcènonnes et GDGTs respectivement) sont placés dans une cellule à Dionex en acier inoxydable de 10ml. Les cellules sont positionnées sur le rack du Dionex, puis l'extraction automatique commence. Après avoir été remplie par un mélange de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  :  $\text{CH}_3\text{OH}$  (9 : 1, v/v) (dichlorométhane : méthanol), la cellule est portée à  $120^\circ\text{C}$  et à une pression de 80 bars avant une phase statique de 5 minutes. Le solvant d'extraction est ensuite récupéré dans un vial, séché sous flux d'azote dans un bain-marie à  $48^\circ\text{C}$  réalisé par un TurboVap® II. L'extrait lipidique total (TLE) est ensuite dissous avec du dichlorométhane pur pour transfert, et  $2\mu\text{g}$  de n-hexatriacontane (C36) est ajouté comme standard externe pour vérifier les rendements d'extraction des alcènonnes ( $>90\%$ ). Le TLE est finalement séparé en deux aliquots identiques : un vial destiné pour l'analyse des alcènonnes, et l'autre à la séparation des molécules polaires et apolaires avant analyse des tétraéthers.

### 2.2.1.2 Analyse des alcènonnes par GC-FID

L'analyse des alcènonnes a été réalisée par Frauke Rostek par chromatographie gazeuse et détection à ionisation de flamme Trace GC (Thermo Electron GC-FID : Gas Chromatograph - Flame Ionisation Detector), en utilisant les conditions chromatographiques décrites par [Sonzogni et al. \(1997\)](#). L'extrait sous forme gazeuse est véhiculé sous flux d'hydrogène, dans le capillaire en silice de la colonne chromatographique soumis à un gradient de température. Ceci permet la séparation des différentes molécules qui sortent de la colonne les unes après les autres. L'intensité du signal en sortie de colonne est mesurée au cours du temps par un détecteur à ionisation de flamme. En résulte un spectre GC. La quantification des alcènonnes  $\text{C}_{37:2}$  et  $\text{C}_{37:3}$  se base sur l'intégration des pics du chromatogramme GC, et la comparaison au standard interne C32 introduit en quantité connue, en supposant le même facteur de réponse entre les analytes et le C32. Les concentrations en alcènonnes  $\text{C}_{37}$  di- et tri-insaturées sont données en  $\mu\text{g/g}$  de sédiment lyophilisé. L' $U^{k'}_{37}$  est calculé selon la définition de [Prah and Wakeham \(1987\)](#).

La pureté des pics d'alcènonnes  $\text{C}_{37:2}$  et  $\text{C}_{37:3}$  a été vérifiée pour quelques échantillons de chaque carotte par GC-MS en utilisant un GC Trace couplé à un spectromètre de masse à quadripôle DSQII (Thermo Electron), avec les mêmes conditions de chromatographie gazeuse que précédemment, mais en utilisant de l'Hélium comme gaz porteur.

La précision de notre procédure analytique pour la détermination des SST- $U^{k'}_{37}$  a été validée dans le cadre d'une intercomparaison entre laboratoires travaillant sur les alcènonnes ([Rosell-Melé et al., 2001](#)). La mesure de 40 répliqués d'un grand échantillon homogène provenant de la tête du carottier (ogive) de la carotte MD95-2042, donne un  $U^{k'}_{37}$  moyen de 0.557 avec un déviation standard de 0.010 (soit  $15.25 \pm 0.26^\circ\text{C}$ ) et une concentration moyenne d'alcènonnes  $\text{C}_{37\text{-tot}}$  de 184 avec une déviation standard de 27 ng/g sed. Ces 40 répliqués ne présentent pas de déviation significative au cours des 4 dernières années.

### 2.2.1.3 Etape de purification de la phase polaire

L'extrait lipidique total est séparé en une fraction apolaire et une fraction polaire, en utilisant un automate Gilson GX-271 ASPEC<sup>TM</sup> contrôlé par le logiciel TRILUTION<sup>TM</sup> LH, dont le protocole a été mis en place par Sanchi et al. (2013). Une cartouche contenant de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sert de colonne chromatographique en utilisant successivement les éluants : hexane/dichlorométhane (1 : 1, v/v) pour récupérer la phase apolaire, puis dichlorométhane/méthanol (1 : 1, v/v) pour récupérer la phase polaire (contenant les GDGTs qui sont polaires du fait des deux groupements –OH de part et d'autre de la molécule). Le filtre (0,45µm) intégré à la cartouche permet d'obtenir des fractions d'échantillons filtrés dès la sortie de colonne, afin de ne pas boucher la colonne du Chromatographe à phase Liquide, LC. Les phases polaires et apolaires sont ensuite séchées sous flux d'azote au bain-marie à 40°C dans un TurboVap®, puis re-dissoutes dans un mélange méthanol/dichlorométhane (1 : 1, v/v). Les échantillons sont ensuite transférés dans des vials d'analyse, puis à nouveau évaporés sous flux d'azote. Juste avant l'analyse, les échantillons polaires sont re-dissous dans 200 à 500µl d'un mélange hexane/isopropanol (99 : 1, v/v).

### 2.2.1.4 Analyse des GDGTs par HPLC-MS

L'analyse des GDGTs est réalisée par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse appelé HPLC-MS (High Precision Liquid Chromatography- Mass Spectrometer) Agilent 1100 Series, équipé d'un injecteur automatique et du logiciel Chemstation. Les conditions analytiques décrites par Ménot and Bard (2012) ont été suivies. La séparation des différentes molécules se fait au sein de la colonne chromatographique liquide Prevail Cyano (2,1 x 150mm, 3µm ; Alltech, Deerfield, IL, USA) dont la phase stationnaire est de la silice amorphe thermostatée à 30°C, par un mélange hexane/isopropanol à (99 : 1, v/v). Le flux du solvant à travers la colonne est de 0,2ml/min. Après chaque analyse, la colonne est nettoyée par le mélange hexane /isopropanol (9 : 1, v/v) pendant 18 minutes, puis la polarité initiale de la colonne est rétablie par diffusion d'hexane/isopropanol (99 : 1, v/v) pendant 12 minutes. La détection est réalisée par APCI-MS (Atmospheric Pressure positive ion Chemical Ionisation – Mass Spectrometer). Une fois la colonne chromatographique traversée, les GDGTs et leur solvant sont nébulisés en aérosol dans le nébuliseur où règne une pression de 60psi et une température de 400°C. La nébulisation est faite grâce à un flux de diazote, appelé gaz de transport, à un débit de 6l/min et 200°C. Dans la source APCI, les micro gouttelettes sont alors ionisées spontanément à pression atmosphérique grâce à une aiguille Corona en acier, portée à un potentiel d'environ 3.2 kV et produisant un courant de 5 µA. Les ions positifs formés sont acheminés au travers d'un capillaire puis accélérés et sélectionnés par la force électrostatique au travers du quadripôle du MS. Le détecteur SIM (Selected Ion Monitoring) compte le nombre de coups produits par les impacts des molécules ionisées positivement sur la masse du spectromètre. Les spectres des ions positifs intéressants sont générés

en scannant les rapports  $m/z$  de 950 à 1450 en 1,9 secondes.

La quantité relative et absolue des GDGTs est déterminée par intégration de l'aire des pics et comparaison à celle du standard C46-GDGT introduit en quantité connue, comme proposé par [Huguet et al. \(2006b\)](#). Le facteur relatif de réponse (RRF) entre les GDGTs de synthèse (C46-GDGT) et naturel (GDGT-0) a été déterminé deux fois par semaine pendant les périodes d'analyse, et a été pris en compte dans le calcul des concentrations individuelles de GDGTs, données en  $\mu\text{g/g}$  de sédiment lyophilisé ([Huguet et al., 2006b](#)). Les indices  $\text{TEX}_{86}$  et BIT ont été calculés selon les définitions de [Schouten et al. \(2002\)](#) et [Hopmans et al. \(2004\)](#). Tous les échantillons ont été analysés en duplicat.

Quelques fractions apolaires d'échantillons ont été analysées, confirmant l'efficacité de la séparation automatique réalisée par le système Gilson (pas de GDGTs détectés). La procédure analytique utilisée au CEREGE a été testée au cours de deux comparaisons interlaboratoires pour les analyses du  $\text{TEX}_{86}$  et du BIT index, et donne des résultats comparables aux autres laboratoires ([Schouten et al., 2009, 2013a](#)). De même que pour les alcènones, 12 répliqués du sédiment standard (ogive de la carotte MD95-2042) ont été mesurés au cours de la période 2012-214, donnant des résultats sans déviation significative au cours du temps et avec une bonne précision analytique :  $\text{TEX}_{86}$  moyen de 0.547, et déviation standard de 0.009 (soit  $20.66 \pm 0.43^\circ\text{C}$  avec la calibration  $\text{TEX}_{86}^H$  ([Kim et al., 2010](#))) et une concentration moyenne de GDGT isoprénoïdes de 2164 avec une déviation standard de 182  $\text{ng/g}$  sed.

### 2.2.2 Tests préliminaires de conservation des échantillons de sédiment marin

Au début de ma thèse, le signal d'alcènones des trois carottes avait déjà été analysé tous les 10 cm par Delphine Pailler ([Pailler and Bard, 2002](#)) et Frauke Rostek ([Naughton et al., 2009; Sánchez Goñi et al., 2013](#)). L'objectif principal était d'obtenir des signaux conjoints d' $U_{37}^{k'}$  et de  $\text{TEX}_{86}$  pour tout ou partie de ces carottes (MD99-2331, MD95-2040 et MD95-2042).

Pour la carotte MD95-2040, ne souhaitant pas augmenter la résolution, il était question de ne réaliser que le signal  $\text{TEX}_{86}$  à partir des extraits lipidiques totaux (TLE) de Delphine Pailler conservés depuis 1998 (presque une quinzaine d'années) au congélateur, ou du reste de sédiment broyé et lyophilisé conservé au laboratoire.

Pour la carotte MD99-2331, il fallait échantillonner la fin de la carotte (2000 à 2500 cm) pour obtenir les signaux d' $U_{37}^{k'}$  et de  $\text{TEX}_{86}$  jamais obtenus, et obtenir la suite du signal  $\text{TEX}_{86}$  pour de plus faibles profondeurs avec  $U_{37}^{k'}$  déjà existant, à partir des TLEs de Frauke Rostek ou du reste de sédiment broyé et lyophilisé conservé au laboratoire.

Pour la carotte MD95-2042, l'objectif était de doubler la résolution du signal d'alcènones en échantillonnant à nouveau la carotte entre les échantillons déjà analysés ([Pailler and Bard, 2002](#)). L'obtention d'un signal de  $\text{TEX}_{86}$  de même résolution que celui des alcènones devait se baser sur les nouveaux échantillons

d'une part, et d'autre part soit sur les anciens extraits lipidiques de Delphine Pailler stockés depuis 1998 au congélateur, soit sur les restes de sédiments lyophilisés et broyés conservés dans le laboratoire au CEREGE.

### 2.2.2.1 Conservation de la MO pour les échantillons de la carotte MD95-2042 stockés de différentes façons

Avant commencer ce planning de chimie et d'analyses, j'ai voulu vérifier la cohérence de résultats que pouvaient donner ces trois types de conservations d'échantillons pendant une dizaine d'années : extraits lipidiques totaux (TLE) conservés au congélateur, sédiment lyophilisé et broyé conservé à température ambiante au laboratoire, sédiment brut de la carotte conservé dans un container frigorifique à l'abri de la lumière.

Trois profondeurs à climats contrastés de la carotte MD95-2042 ont été sélectionnés, afin de comparer à chacune des profondeurs l'effet des trois modes de conservation des échantillons, et les cohérences / incohérences des résultats pour les alcénones et les GDGTs.

Pour les TLEs, l'analyse d'alcénones réalisée par Delphine Pailler en 1998 a été retenue comme référence (Pailler and Bard, 2002). Du standard C46-GDGT a été rajouté en quantité connue à ces TLEs, puis l'étape de purification de la fraction polaire a été réalisée préalablement à l'analyse des GDGTs par HPLC-MS (voir sections précédentes). Le sédiment lyophilisé et broyé conservé au laboratoire, et les nouveaux échantillons de la carotte MD95-2042 ont subi les mêmes étapes de chimie et d'analyse que décrites en section 2.2.1, afin d'obtenir les concentrations en alcénones  $C_{37\text{tot}}$  et en GDGTs isoprénoïdes, et les indices  $U^{k'}_{37}$  et  $\text{TEX}_{86}$ .

Sur la Figure 2.11 sont présentés les résultats de ces tests d'effet de la conservation pour 3 profondeurs différentes dans la carotte MD95-2042.

### 2.2.2.2 Interprétations et suite de la démarche

Figure 2.11, on constate que quel que soit le mode de conservation, les valeurs des températures reconstruites avec les indices  $U^{k'}_{37}$  et  $\text{TEX}_{86}$  restent similaires pour une même profondeur, témoignant de la robustesse de ces indicateurs.

En revanche, concernant les concentrations des molécules intervenant dans les indices, le type de stockage des échantillons entraîne de grosses variations de valeur. Les concentrations en GDGTs et en alcénones sont toujours inférieures pour le sédiment broyé conservé une dizaine d'années au laboratoire comparé au sédiment brut de carotte conservé en containers frigorifiques. Le sédiment broyé a pu subir de fortes températures (laboratoire non climatisé et orienté Sud) entraînant la dégradation/dénaturation ou oxydation progressive des molécules organiques (Christodoulou et al., 2010; Mouzdahir et al., 2001; Rontani, 2001; Rontani et al., 2013). En revanche, concernant les faibles concentrations en GDGTs pour les extraits de Delphine Pailler, on peut invoquer un problème de rendement lors du transfert des échantillons des vials avec inserts pour l'étape de purification avant analyse (partie d'extrait non dissoluble coincée dans le culot de

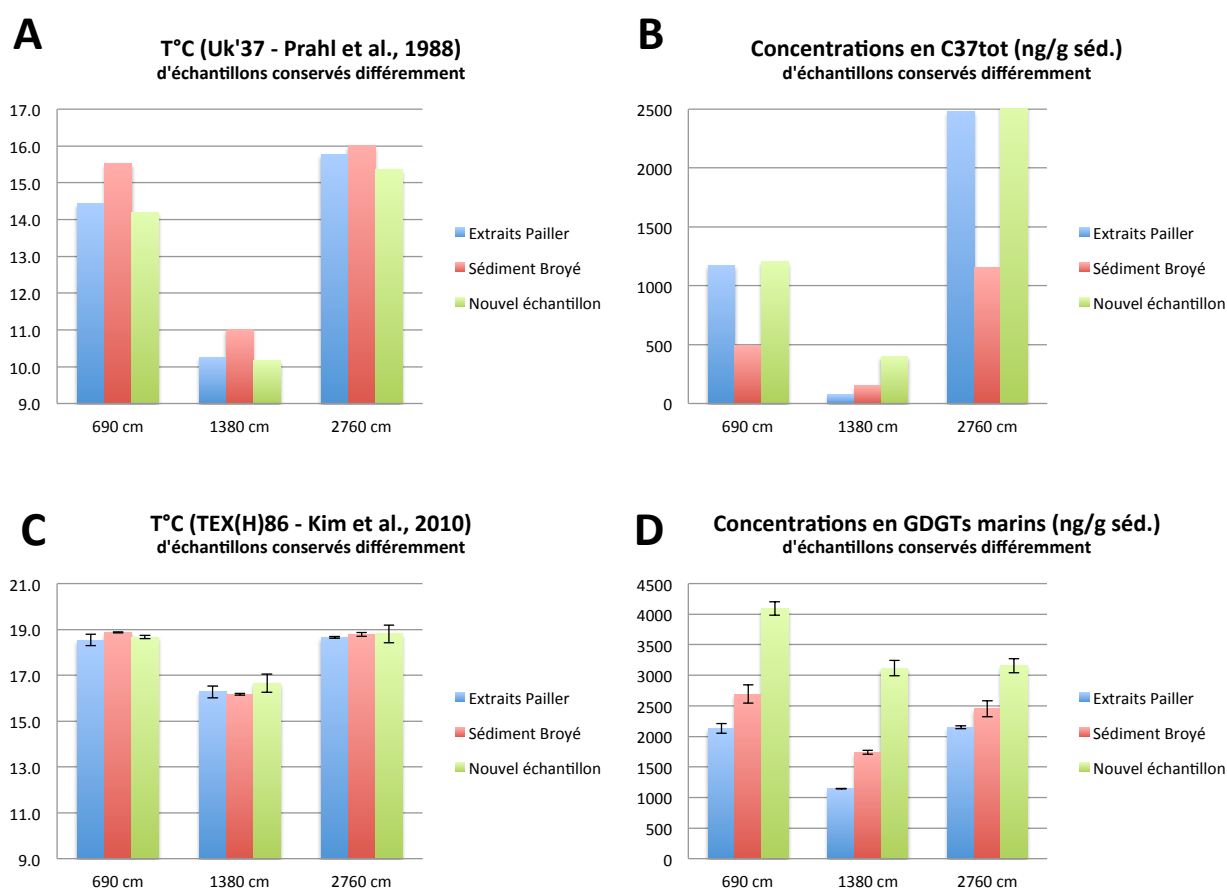


FIGURE 2.11 – *Effet de trois types de conservations différents sur les températures l' $U^{k'}$ <sub>37</sub> (A) et TEX<sub>86</sub> (C), et les concentrations en alcénones C<sub>37</sub>tot (B) et en GDGTs isoprénoides (D) pour 3 échantillons à profondeurs différentes de la carotte MD95-2042. Conservations : Extraits Pailler = TLE de Delphine Pailler obtenu en 1998 et conservé au congélateur depuis ; Sédiment Broyé = sédiment lyophilisé et broyé en 1998 et conservé à température ambiante au laboratoire depuis ; Nouvel échantillon = sédiment brut de la carotte qui est conservée dans un container frigorifique. Les analyses ont été réalisées en 2012. Les températures basées sur l' $U^{k'}$ <sub>37</sub> et le TEX<sup>H</sup><sub>86</sub> sont reconstruites avec les calibrations de Conte et al. (2006) et Kim et al. (2010), respectivement.*

l'insert, et donc perdue).

Ces constatations consécutives à ces tests préliminaire ont conduit à deux conséquences :

- proposition d'un sujet de stage de 2 mois pour tester l'influence au cours du temps de la température (60°C) et des UVs sur des extraits lipidiques et des sédiments broyés (effet sur les proxies TEX<sub>86</sub>,  $U^{k'}$ <sub>37</sub>- et concentrations des molécules impliquées dans les proxies). Stage réalisé par Gabrielle Harlé, M1 pro « Mesures physiques et chimiques », Université Lyon 1, en avril-mai 2012. Voir section 2.2.4.

- le plan d'expérience pour l'analyse des GDGTs et des alcénones dans les 3 carottes de marge ibérique a été modifié (voir section 2.2.3).

### 2.2.3 Implication sur le plan d'expérimentation de cette thèse et l'acquisition des séries temporelles

Le plan d'expérience initial pour augmenter la résolution de la MD95-2042 a été abandonné, car il impliquait l'analyse d'échantillons conservés de manières différentes, et donc avec des dégradations de matière organique différentes. Les résultats auraient pu être incohérents et ininterprétables. La stratégie analytique choisie a alors été de tout recommencer depuis le début, en suivant le protocole expérimental exposé section 2.2.1 : échantillonnage de la carotte tous les 5 cm environ, lyophilisation puis fin broyage des échantillons, extraction de la matière organique du sédiment par ASE Dionex (Automated Solvent Extractor), division de l'extrait en deux fractions égales : l'une pour l'analyse des alcènonnes en GC-FID (réalisée par Frauke Rostek), l'autre pour l'analyse des GDGTs en HPLC-MS après une étape de purification réalisée par l'automate Gilson (Sanchi et al., 2013).

Pour la carotte MD95-2040, les échantillons de sédiment broyé conservés au laboratoire ont été utilisés selon le protocole de la section 2.2.1. Cependant, les alcènonnes n'ont pas été ré-analysées, et le signal présenté au chapitre 5 est celui de Pailler and Bard (2002). Le signal de GDGTs a été analysé, et les concentrations calculées. Peu d'importance est donnée aux valeurs absolues de concentrations de GDGTs qui sont probablement sous-estimées étant donné une potentielle dégradation comme observée pour la carotte MD95-2042 en section 2.2.2.1.

Pour la MD99-2331, la carotte conservée au laboratoire EPOC à Bordeaux a été ré-échantillonnée en 2014 tous les 10 cm pour les intervalles de profondeur suivants : 0-60 cm, 1100-1670 cm et 2000-2500 cm. Des échantillons de sédiment lyophilisé et broyé, datant du début des années 2000 et conservés au laboratoire depuis, ont été extraits pour les profondeurs suivantes : 1670-1990 cm. 16 profondeurs supplémentaires, provenant à la fois de la carotte brute ainsi que des sédiments lyophilisés et conservés au laboratoire, ont permis d'établir une correction des concentrations des GDGTs pour l'intervalle 1670-1990 cm où il y a pu avoir de la dégradation comme observé en section 2.2.2.1 (sachant que les valeurs de  $TEX_{86}$  et de BIT n'étaient pas modifiées). Jusqu'à la profondeur 2000 cm, les résultats d' $U^{k'}_{37}$  et de concentration en alcènonnes  $C_{37}$  qui seront présentés sont une moyenne des résultats obtenus en 2014, et de ceux obtenus par Frauke Rostek dans les années 2000 (pas de différence significative des concentrations entre les deux jeux de données).

Le bilan du plan d'expérience pour l'analyse des paléothermomètres moléculaires qui a été réalisé au cours de cette thèse est résumé Table 2.5. Le chapitre 3 utilise les résultats de la carotte MD95-2042 entre 0 et 70 ka B.P. Le chapitre 4 utilise les résultats des 3 carottes entre 45 et 160 ka B.P.

## 2.2. Acquisition de données de biomarqueurs

TABLE 2.5 – **Bilan analytique des paléothermomètres moléculaires pour les carottes MD95-2042, MD95-2040 et MD99-2331.**

Carotte	Echantillonnage et conservation	Nombre d'éch.	Année de chimie et analyse	Résolution	Intervalle de profondeur	Intervalle d'âge	Analyse Alcénones	Analyse GDGTs (+ corrections concentrations GDGT)
MD95-2042	2012, carotte conservée en container frigo	n=634	2012	~ 5 cm	0-3149 cm	0-160 ka B.P.	F. Rostek, 2012-2013	S. Darfeuil, 2012
MD95-2040	2014, sédiment broyé conservé au laboratoire depuis 1998	n=90	1998 et 2014	10 cm	5-14 cm 950-1802 cm	0.5-1.4 ka B.P. 44-154 ka B.P.	Pailler et Bard, 2002, P3	S. Darfeuil, 2014 (concentrations GDGTs probablement sous-estimées)
	2014, carotte conservée en container frigo	n=116	2014	10 cm	0-60 cm 1100-1660 cm 2000-2500 cm	0-5.3 ka B.P. 45-93 ka B.P. 134-160 ka B.P.	Moyenne: F. Rostek, 2000 F. Rostek, 2014	S. Darfeuil, 2014
MD99-2331	2014, sédiment broyé conservé au laboratoire depuis 2000	n=33 (+16)	2014	10 cm	1670-1990 cm +16 éch	93-134 ka B.P.	Moyenne: F. Rostek, 2000 F. Rostek, 2014	S. Darfeuil, 2014 + correction concentrations (pas modif TEX86 et BIT): iGDGTs(2014) = 1.52xiGDGTs(2000) + 158.16 (n=16, R2=0.76) brGDGTs(2014) = 1.53xbrGDGTs(2000) - 1.15 (n=16, R2=0.69)

### 2.2.4 Tests de dégradation de la MO sous l'effet de la température et des UVs - Stage de Gabrielle Harlé

À la suite des tests préliminaires sur les échantillons de la carotte MD95-2042, l'incohérence des résultats des concentrations en alcénones et GDGTs selon le mode de conservation (TLE au congélateur, Sédiment Broyé au laboratoire, Sédiment brut de la carotte en chambre froide) (section 2.2.2.1), m'a conduit à me questionner sur l'effet de la température et des UVs (que l'on peut avoir en pleine journée d'été) sur les TLEs et le sédiment lyophilisé et broyé. En effet, ces deux paramètres pourraient être responsables d'une dégradation de la matière organique en laboratoire, pour des échantillons conservés à température ambiante et à la lumière du jour. J'ai donc proposé ce sujet de stage à Gabrielle Harlé, M1 pro « Mesures physiques et chimiques », Université Lyon 1. Puis je l'ai encadrée sur la partie expérimentale en avril-mai 2012.

#### 2.2.4.1 Mise en oeuvre expérimentale

L'objectif ici est de tester l'évolution de la dégradation des alcénones (et indice  $U^{k'}_{37}$ ), des GDGTs (et indices TEX<sub>86</sub> et BIT) et des standards utilisés pour les quantifier, en conditions contrôlées : sous l'effet d'une température de 58°C ou sous l'effet d'UVs avec une irradiance de 2 mW/cm<sup>2</sup> (équivalent à un ensoleillement extérieur à 14h en été). Le temps d'expérience est de 7 semaines sous ces conditions maintenues de façon continue. Nous avons conscience que ces conditions sont extrêmes et peu réalistes des conditions réelles de stockage pour des échantillons conservés en laboratoire. En effet, une température de 58°C ne peut être atteinte (38-40°C sont possibles en revanche), et la lumière de la lampe UVs est différente de la lumière solaire. De plus, la cinétique de dégradation ne sera pas vraisemblable car pas d'oscillation jour/nuit. Aussi, cette étude menée dans le cadre du stage de Gabrielle Harlé est très préliminaire, et les conditions 'extrêmes' imposées aux échantillons ont été choisies pour pouvoir observer des effets poten-

tiels de dégradation rapidement (en quelques semaines). Il faudrait multiplier ces tests avec des conditions différentes, plus vraisemblables, et sur une plus longue durée.

Les TLEs (extraits lipidiques totaux) sont usuellement stockés au congélateur, et ne souffrent donc pas de dégradation sous l'effet de la température ou des UVs. En revanche, les sédiments lyophilisés et broyés n'ont pas de véritable procédure de stockage (piluliers dans des boîtes en carton), et ces tests pourraient justifier la mise en place de conditions de stockage plus contraignantes (en chambre froide).

De façon générale, nous avons testé l'effet des UVs et de la température sur les TLEs et les sédiments broyés, ainsi que sur les mélanges de standards utilisés pour quantifier les alcènones (C32 et C36) ou les GDGTs (C45 et GDGT-0). Nous avons choisi des sédiments dont nous disposons en grande quantité, et à caractéristiques différentes :

- ogive de la carotte MD95-2042, sédiment marin de marge ibérique, lyophilisé et broyé dès 1997 et conservé au laboratoire (à l'abri de la lumière, car dans un placard et protégé par feuille d'aluminium) depuis. Il possède une signature marine principalement, avec la présence d'alcènones C<sub>37</sub>, de GDGTs isoprénoides principalement, et peu de "branched" GDGTs d'origine continentale (d'où un faible indice BIT).

- sédiment de surface lacustre, prélevé en 2010 dans le Lac Tchad, lyophilisé et broyé en 2012 pour réaliser ces tests. C'est donc un sédiment "jeune", à signature typiquement lacustre : pas d'alcènones, environ 50/50 de GDGTs isoprénoides et ramifiés, et un fort BIT index.

Ces sédiments (MD95-2042, et Lac Tchad) ont été extraits à plusieurs reprises (avec les standards C32 et C46 ajoutés avant extraction comme standards internes, et C36 ajouté après extraction comme standard externe => rendements d'extraction de 85%). Puis les TLEs ont été réunis pour homogénéisation, puis séparés en équivalents de 1g de sédiment par vial :

- 6 vials transparents avec inserts de 100µl, destinés à l'analyse des alcènones après test UVs (cas MD95-2042 seulement),

- 6 vials transparents avec inserts de 100µl, destinés à l'analyse des alcènones après test température T=58°C (cas MD95-2042 seulement),

- 6 vials transparents, purifiés (séparation polaires/apolaires), destinés à l'analyse GDGTs après test UVs,

- 6 vials transparents, purifiés (séparation polaires/apolaires), destinés à l'analyse GDGTs après test température T=58°C.

A chaque fois, 6 vials de TLE ont été préparés pour chaque type de test, pour qu'il y en ait un mesuré au début du test (dès t=0 semaine), puis pour que l'on sorte du test un vial chaque semaine : t=1, 2, 3, 5 et 7 semaines.

Pour les tests sur sédiment broyé, les sédiments de MD95-2042 et Lac Tchad ont été disposés dans des



## 2.2. Acquisition de données de biomarqueurs

TABLE 2.6 – *Bilan des échantillons et des conditions expérimentales appliquées pour les tests de dégradation sous l'effet des UVs et de la température.*

		Extraits (TLE)			Sédiment Broyé			Standards	
		MD95-2042		Chad Lake	MD95-2042		Chad Lake	C46/GDGT-0	C32/C36
		GDGTs	alcénones	GDGTs	GDGTs	alcénones	GDGTs	GDGTs	alcénones
UVs	Type contenant: vial/coupelle	Vial 2mL transparent	Vial 2mL transparent + insert 100uL	Vial 2mL transparent	Coupelle alu (6cm diamètre)		Coupelle alu (6cm diamètre)	Vial 2mL transparent	Vial 2mL transparent + insert 100uL
	Nombre d'échantillons (split)	n=6	n=6	n=6	n=5		n=5	n=6	n=6
	Masse sédiment (g)	1	1	1	1	1	1	0	0
	Standards	625ng C46 + 625ng GDGT-0	1ug C32 + 1ng C36	625ng C46 + 625ng GDGT-0	625ng C46 + 625ng GDGT-0	1ug C32 + 1ng C36	625ng C46 + 625ng GDGT-0	625ng C46 + 625ng GDGT-0	1ug C32 + 1ng C36
	Ordre ajout standard (avant/après test dégrad.)	avant	avant	avant	après	après	après	avant	avant
T=58°C	Type contenant: vial/coupelle	Vial 2mL transparent	Vial 2mL transparent + insert 100uL	Vial 2mL transparent	Coupelle alu (6cm diamètre)		Coupelle alu (6cm diamètre)	Vial 2mL transparent	Vial 2mL transparent + insert 100uL
	Nombre d'échantillons (split)	n=6	n=6	n=6	n=5		n=5	n=6	n=6
	Masse sédiment (g)	1	1	1	1	1	1	0	0
	Standards	625ng C46 + 625ng GDGT-0	1ug C32 + 1ng C36	625ng C46 + 625ng GDGT-0	625ng C46 + 625ng GDGT-0	1ug C32 + 1ng C36	625ng C46 + 625ng GDGT-0	625ng C46 + 625ng GDGT-0	1ug C32 + 1ng C36
	Ordre ajout standard (avant/après test dégrad.)	avant	avant	avant	après	après	après	avant	avant

coupelles en aluminium de 6 cm de diamètre.

- 5 coupelles (t=1, 2, 3, 5 et 7 semaines) de chaque sédiment, destinées au test en température,

- 5 coupelles (t=1, 2, 3, 5 et 7 semaines) de chaque sédiment, avec le sédiment tamisé de façon homogène sur la surface de la coupelle, afin que la surface active face aux UVs soit identique.

A l'issue du test, chaque échantillon de sédiment broyé a été extrait, séparé en deux aliquots pour le sédiment MD95-2042 (1 seul pour le sédiment Lac Tchad) : un pour l'analyse des alcénones, et l'autre pour la purification polaire/apolaire avant analyse des GDGTs, en suivant le protocole exposé section 2.2.1.

Enfin, les mélanges de standards suivants ont été préparés pour quantifier leur dégradation sous l'effet des UVs et de la température :

- pour 12 vials transparents avec inserts de 100µl, 1µg de C32 et 1µg de C36 ont été ajoutés dans chaque vial, pour les tests aux UVs (x6) et à la température (x6),

- dans 12 vials transparents, 625ng de C46 et 625ng de GDGT-0 ont été ajoutés dans chaque vial, pour

les tests aux UVs (x6) et à la température (x6).

Le bilan des échantillons testés, de leur provenance, de leur état, et des conditions expérimentales sont résumées dans la Table 2.6.

Les conditions expérimentales suivantes ont été soumises au début du test, et contrôlées tout au long des 7 semaines du test :

- UVs : une boîte avec une lampe à UVs nous a été prêtée par François Demory (CEREGE), que je remercie. Cette lampe est disposée en partie supérieure de l'enceinte. Elle fournit une irradiance d'1.5 à 2 mW/cm<sup>2</sup> au niveau du plateau de la boîte selon la case où l'on se trouve (voir Figure 2.12). Les coupelles de sédiment broyé ont été posées aux endroits où l'irradiance est la plus forte (2 mW/cm<sup>2</sup>). Les vials de standards et de TLEs ont été disposés aux cases où l'irradiance est de 1.5 mW/cm<sup>2</sup>, avec le culot en direction de la lampe. Afin de maintenir une température ambiante pas trop élevée pour ne tester que l'effet des UVs, 3 ventilateurs de la boîte ont été branchés pour brasser l'air de l'enceinte (la lampe à UVs chauffe beaucoup), et la boîte a été placée dans une petite pièce climatisée (consigne de la clim à 18°C). La température relevée dans la boîte à UVs au niveau des échantillons était stationnaire au cours des 7 semaines, à 25°C.

- T=58°C : l'ensemble des vials de standards, TLEs et coupelles de sédiment broyé ont été disposés sur un plateau dans une étuve dont la température est restée constante à 58°C au cours des 7 semaines de test. Dans l'étuve, les échantillons sont protégés de toute lumière/UVs.

Chaque semaine, un échantillon de chaque type a été prélevé, passé en chimie si nécessaire, et analysé. Gabrielle Harlé a procédé à toute la préparation des échantillons. Dans le temps imparti à son stage, elle a pu faire les analyses des alcénones et GDGTs jusqu'à t=3 semaines pour le sédiment broyé, et t=5 semaines pour les standards et TLEs (Figures 2.13 et 2.15). Dans le cas des GDGTs uniquement, j'ai pu terminer les tests et avoir des résultats complets jusqu'à t=7 semaines pour les standards, TLEs et sédiments broyés (Figures 2.14, 2.16 et 2.17). Les résultats obtenus sont présentés dans la partie suivante.

#### 2.2.4.2 Principaux résultats et interprétations

Dans cette section, je présente rapidement les principaux résultats obtenus à l'issue des tests sous conditions contrôlées d'UVs et de température. Les interprétations ne pourront pas être poussées étant donné que nous n'avons pas recherché à identifier les produits de dégradation des alcénones C<sub>37</sub> et des GDGTs. Je vais simplement chercher à identifier s'il y a eu de la dégradation des lipides qui nous intéressent (ou pas) pour chaque type d'échantillon et de paramètre expérimental.

##### *Mélanges de standards*

Le mélange de standards utilisés habituellement pour la quantification des alcénones et des rendements

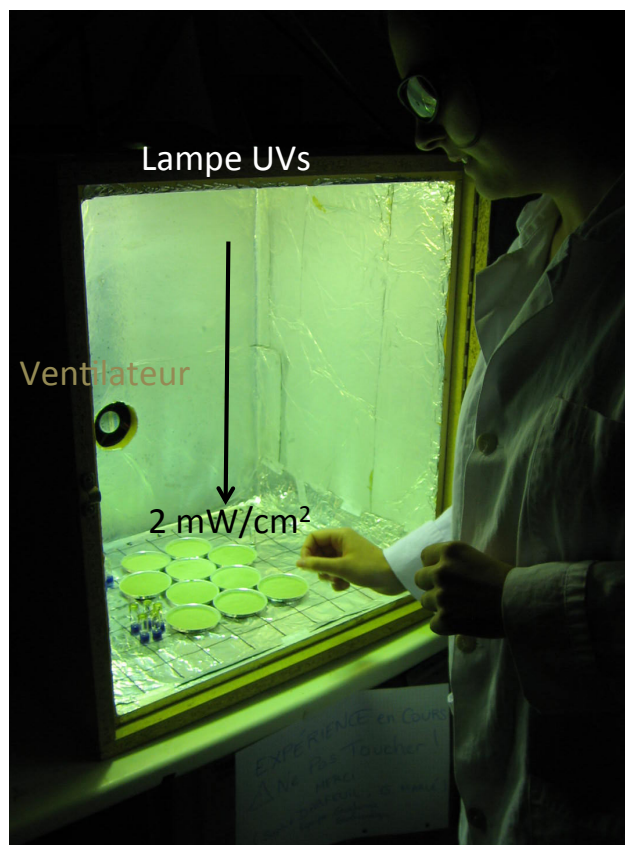


FIGURE 2.12 – **La boîte à UVs pour tests de dégradation.** L'irradiance au niveau des échantillons est de 1.5 à 2  $mW/cm^2$ . On peut voir la présence d'un des 3 ventilateurs au niveau du boîtier. Les coupelles en alu contiennent les sédiments lyophilisés et broyés, tamisés pour une surface active identique entre eux. Les vials transparents de 2 ml sont disposés avec le culot vers la lampe pour une meilleure irradiation (sinon, les bouchons font une ombre).

d'extraction, le C32 et le C36, ne montre pas de déviation significative de leur rapport ou de leur aire respective normalisée au bout de 5 semaines sous UVs ou sous une température de 58°C (Figure 2.13-A et C). A t=5 semaines sous UVs, les aires des standards semblent significativement plus faibles qu'à t=0, mais l'évolution est parallèle à celle des standards sous température. Ce n'est donc pas interprété comme une dégradation mais comme un effet "machine" ou facteur de réponse variable du GC-FID, qui est similaire par batch de semaine.

Les standards C32 et C36 ajoutés dans les TLEs de sédiment de la MD95-2042 ne semblent également pas présenter de dégradation jusqu'à t=3 semaines (rapport et aires stables) (Figure 2.13-B et D). En revanche, à partir de la semaine 5, un découplage entre le C32 et le C36 a lieu, le C32 apparaissant un peu dégradé alors que le C36 est stable, d'où un rapport qui diminue. Le C32 semble plus sensible que le C36 face aux UVs et à la température pour une durée prolongée, lorsqu'il est dans un extrait lipidique de sédiment. Ce découplage de dégradation observé entre le C32 et le C36 est probablement lié au fait que le premier est un ester alors que le second est un n-alcane plus stable.

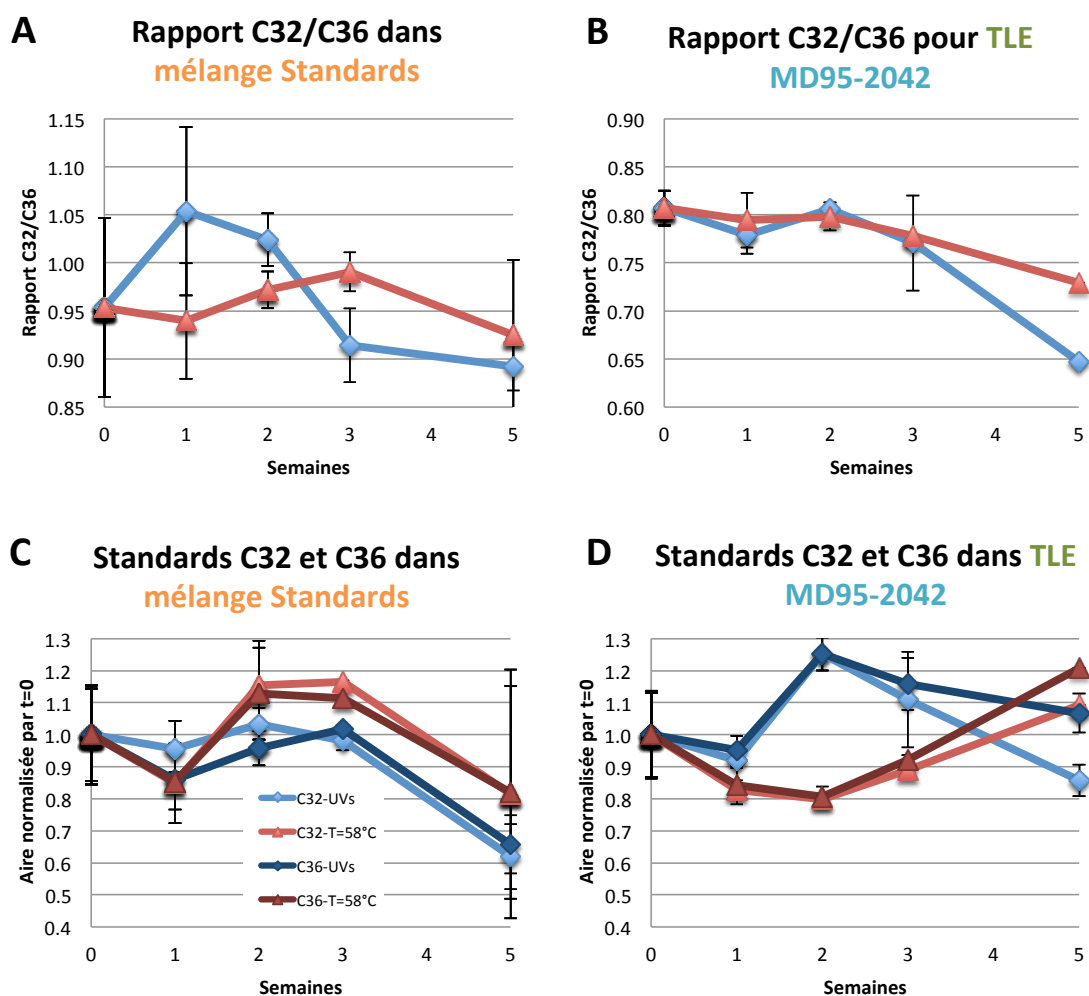


FIGURE 2.13 – *Evolution du rapport et des quantités de standards pour alcénones C32 et 36 sous l'effet des UVs (bleu) ou de la température à 58°C (rouge). Les panels A et C montrent l'évolution du rapport C32/C36 (A), et l'aire normalisée de C32 et C36 par celle à t=0 (C), dans les vials avec mélange des standards uniquement, au cours de 5 semaines d'exposition aux UVs ou à une température de 58°C. Les panels B et D montrent la même chose que A et B respectivement, mais pour les standards introduits dans les TLEs du sédiment MD95-2042. Les barres d'erreur représentent l'écart type des échantillons analysés en duplicat ou plus. La légende du panel C est aussi valable pour le panel D.*

Le mélange de standards habituellement utilisés pour la quantification des GDGTs et le calcul du RRF, le C46 (molécule de synthèse) et le GDGT-0 (molécule naturelle), ne montre pas de dégradation significative sous l'effet de la température (Figure 2.14-A et B). En revanche, sous l'effet des UVs, la dégradation préférentielle de GDGT-0 par rapport à C46 (qui n'est pas dégradé) a lieu dès t=3 semaines, impliquant une augmentation progressive du rapport au cours du temps jusqu'à t=7 semaines (Figure 2.14-A), où près de 30% du GDGT-0 initial est dégradé (Figure 2.14-B).

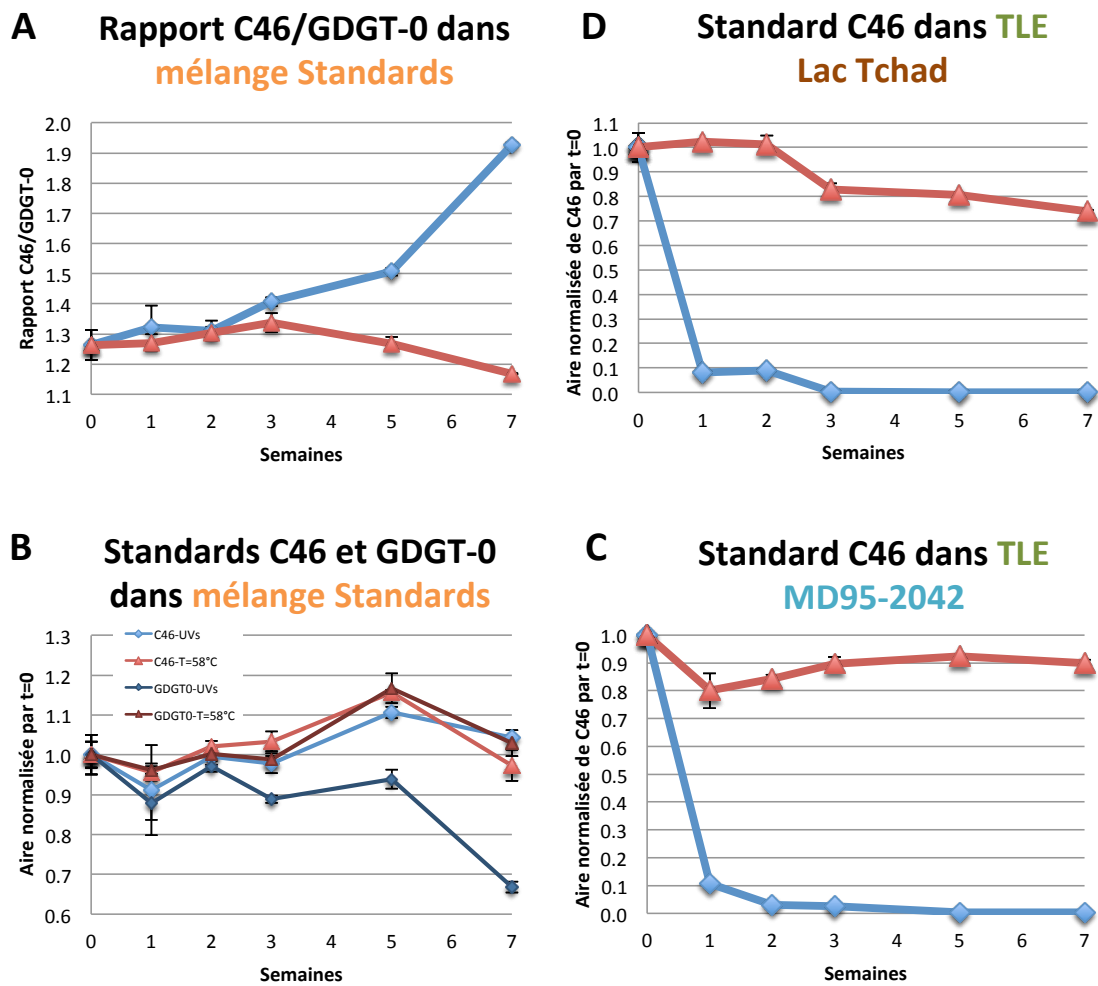


FIGURE 2.14 – Evolution du rapport et des quantités de standards pour GDGTs, C46 et GDGT-0, sous l’effet des UVs (bleu) ou de la température à 58°C (rouge). Les panels A et B montrent l’évolution du rapport C46/GDGT-0 (A), et l’aire normalisée de C46 et GDGT-0 par celle à t=0 (B), dans les vials avec mélange des standards uniquement, au cours de 5 semaines d’exposition aux UVs ou à une température de 58°C. Les panels C et D montrent la même chose que B : l’aire de C46 normalisée par celle de t=0, le C46 étant le standard interne introduit dans les TLEs de sédiment de MD95-2042 (C), ou du Lac Tchad (D). Les barres d’erreurs représentent l’écart type des échantillons runnés en duplicat ou plus.

Alors que le C46 ne montre pas de dégradation sous l’effet de la température et des UVs quand il est introduit directement dans un vial de mélange de standards, il se comporte de façon très différente lorsqu’il est introduit comme standard interne dans des TLEs de sédiment marin (MD95-2042) ou lacustre (Lac Tchad) (Figure 2.14-C et D, respectivement). En effet, l’évolution de l’aire normalisée de C46 par celle dans les échantillons à t=0 est très différente, avec une diminution progressive sous l’effet de la température, atteignant une dégradation de 10 à 20% au bout de 7 semaines. Sous l’effet des UVs, la dégradation de C46 est très rapide et proche de 100% dès 3 semaines. Il est très curieux de noter un comportement si différent du C46 seul (mélange standards), ou introduit au sein de TLEs. L’étape d’extraction a peut-être ”fragilisé” la

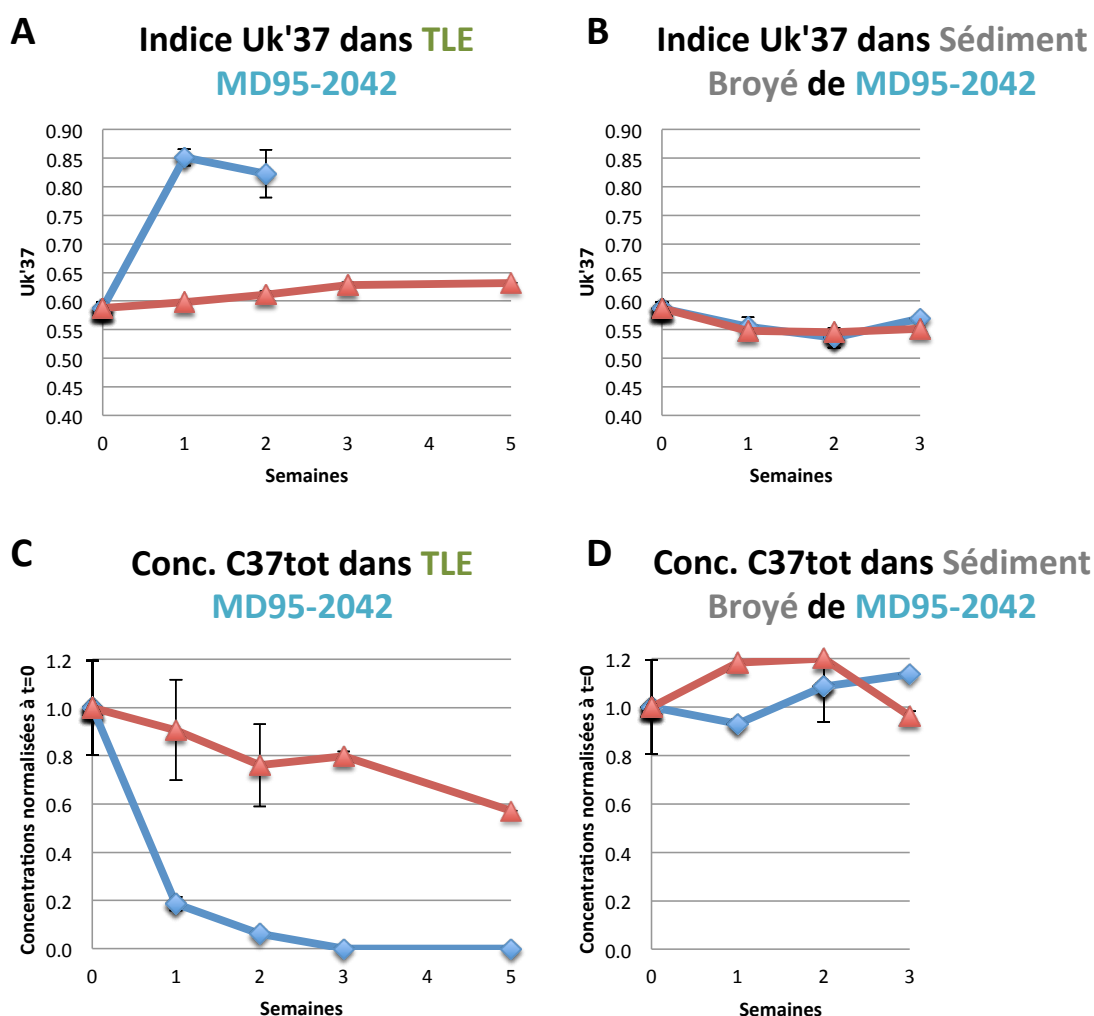


FIGURE 2.15 – Evolution de l'indice  $U^{k'}_{37}$  et des concentrations en alcènes  $C_{37tot}$ , dans les TLEs et sédiments broyés de l'ogive de la MD95-2042, sous l'effet des UVs (bleu) ou de la température à 58°C (rouge). Les panels A et B montrent l'évolution de l'indice  $U^{k'}_{37}$  dans les TLEs (A), et les sédiments broyés de l'ogive MD95-2042 (B). Pour le panel A, l' $U^{k'}_{37}$  sous l'effet des UVs n'est plus calculable à partir de  $t=3$  semaines car les pics d'alcènes sont en dessous de la limite de détection. Les évolutions des concentrations des alcènes  $\acute{e}$  ( $C_{37:2}$  et  $C_{37:3}$ ) sont tracées sur la panel C pour les TLEs, et panel D pour le sédiment broyé de MD95-2042. Les barres d'erreurs représentent l'écart type des échantillons analysés en duplicat ou plus.

molécule de C46, la rendant plus vulnérable face aux UVs et la température dans les TLEs ? Ou bien y a-t-il des effets de matrice accélérant les cinétiques de dégradation ? Il serait intéressant de creuser cette piste dans une étude future.

#### Effets sur les alcènes et l'indice $U^{k'}_{37}$

Évaluons maintenant la dégradation des alcènes à 37 carbones sous l'effet des UVs ou de la température à 58°C. Pour le sédiment broyé, il n'y a pas d'effet significatif des UVs ou de la température sur les concen-

trations en alcènones  $C_{37}$  et l'indice  $U^{k'}_{37}$  après 3 semaines de test (Figure 2.15-B et D). Il faudrait cependant avoir les résultats des 4 semaines supplémentaires pour statuer du réel effet à plus long terme de ces paramètres sur les alcènones.

Pour les TLEs de l'ogive MD95-2042, même si les alcènones sont progressivement dégradées sous l'effet de la température, jusqu'à 40% au bout de 5 semaines (Figure 2.15-C), il n'y a pas de dégradation préférentielle des  $C_{37:2}$  ou  $C_{37:3}$  car le rapport reste environ constant (Figure 2.15-A). Cette dénaturation des alcènones par la température n'a, à ce jour, pas été identifiée et quantifiée dans la littérature. Il serait intéressant d'analyser les produits de dégradation des alcènones.

Sous l'effet des UVs, la dégradation des alcènones est très rapide dans les TLEs, et complète dès 3 semaines d'exposition (plus d'alcènones, donc  $U^{k'}_{37}$  non calculable) (Figure 2.15-A et C). La photo-oxydation des alcènones a été testée mais considérée comme négligeable en comparaison aux autres lipides sous l'effet de la lumière (visible ou UVs) lors de la sénescence, ou à la dégradation bactérienne aérobie (Rontani et al., 1997; Rontani, 2001; Rontani et al., 2013; Mouzdahir et al., 2001; Christodoulou et al., 2010). Pourtant ici, les UVs ont un effet dégradant direct et significatif sur les alcènones des TLEs. Il serait nécessaire d'identifier les produits de cette photodégradation aux UVs.

### *Effets sur les GDGTs et l'indice $TEX_{86}$*

Les effets de la température à 58°C et des UVs sur les GDGTs des échantillons de "vieux" sédiment marin MD95-2042 et TLEs correspondants sont montrés Figure 2.16.

Dans le sédiment broyé, la température et les UVs n'ont pas d'effet significatif sur les indices  $TEX_{86}$  (Figure 2.16-B) et BIT (Figure 2.16-D), même si les concentrations en iGDGTs et brGDGTs diminuent de façon parallèle jusqu'à t=7 semaines (Figure 2.16-F). Sous l'effet de la température, la dégradation des iGDGTs est de 25% à la fin du test, et 20% pour les brGDGTs. Sous l'effet des UVs, la dégradation est un peu plus importante, à hauteur de 40% pour les iGDGTs et 30% pour les brGDGTs (Figure 2.16-F).

Les GDGTs des TLEs de MD95-2042 réagissent différemment à la température et aux UVs. En effet, sous l'effet de la température, les GDGTs isoprénoides et ramifiés sont rapidement dégradés, jusqu'à 10% de dégradation au bout de 7 semaines (Figure 2.16-E), mais cela n'a pas d'effet significatif sur les indices  $TEX_{86}$  (Figure 2.16-A) ou BIT (Figure 2.16-C). En revanche, sous l'effet des UVs, les iGDGTs et brGDGTs sont très rapidement dégradés dans les TLEs, et dès 3 semaines de test, leur dégradation est proche de 100% (Figure 2.16-E), empêchant le calcul des indices  $TEX_{86}$  et BIT.

Yang et al. (2014) suggèrent que dans les sols, les GDDs (Glycerol Dialkanol Diethers) seraient des produits de dégradation des GDGTs lors de la diagenèse précoce. Il serait intéressant de voir si nos échantillons de TLEs ou de sédiment broyé voient leurs concentrations de GDDs augmenter au cours de l'exposition aux UVs ou à la température. Il est peu probable cependant que la photodégradation des GDGTs par les UVs

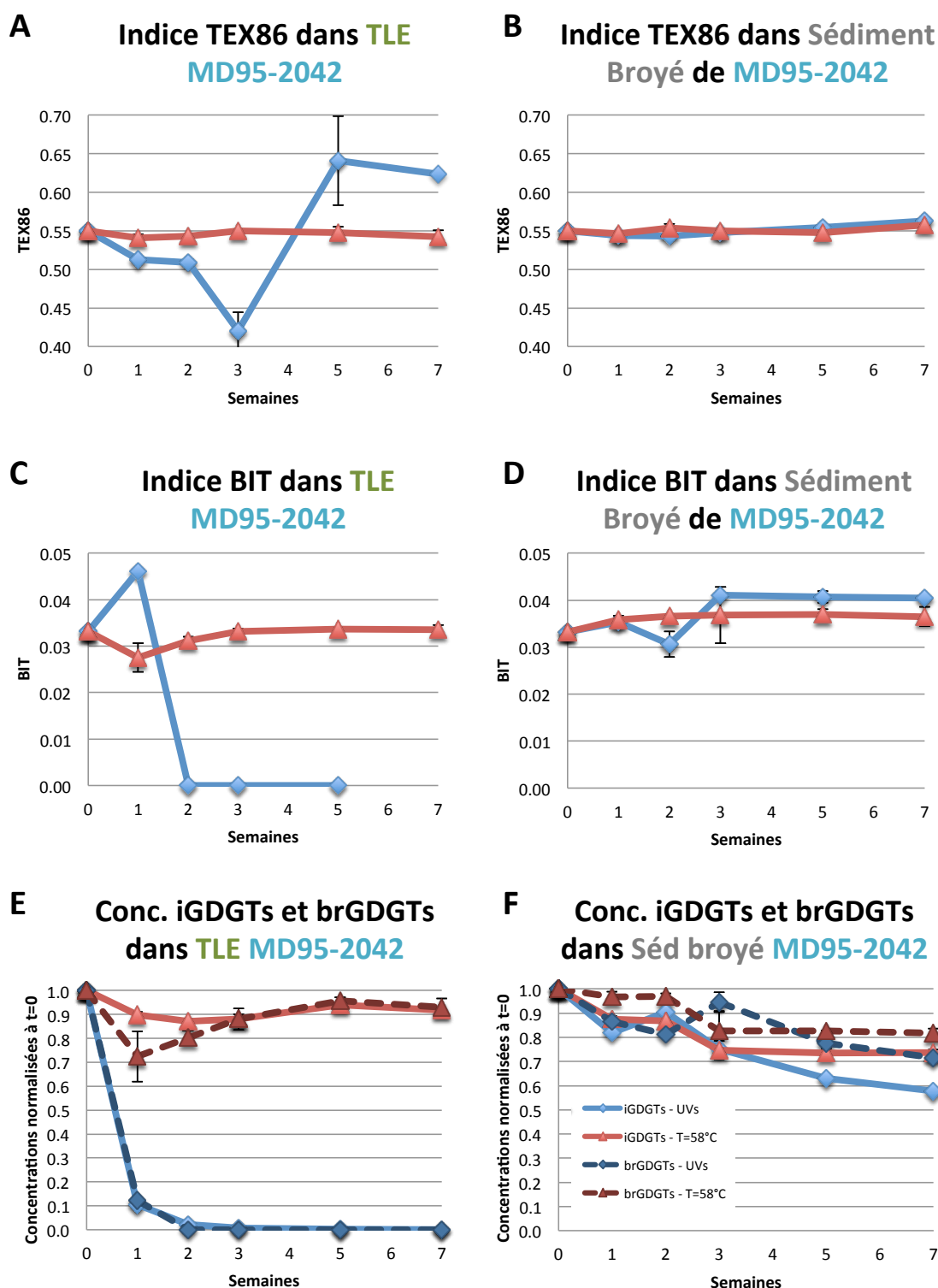


FIGURE 2.16 – Evolution des indices  $TEX_{86}$  et  $BIT$ , et des concentrations en  $iGDGTs$  et  $brGDGTs$ , dans les TLEs et sédiments broyés de l’ogive de la MD95-2042, sous l’effet des UVs (bleu) ou de la température à  $58^{\circ}C$  (rouge). Les panels A et B montrent l’évolution de l’indice  $TEX_{86}$  dans les TLEs (A), et les sédiments broyés de l’ogive MD95-2042 (B). Les panels A et B montrent l’évolution de l’indice  $BIT$  dans les TLEs (C), et les sédiments broyés (D). Pour le panel C, le  $BIT$  n’est plus calculable à partir de  $t=5$  semaines sous UVs car les pics de  $brGDGTs$  sont en dessous de la limite de détection. Les évolutions des concentrations des  $iGDGTs$  (isoprénoïdes, marins) et  $brGDGTs$  (ramifiés, continentaux) sont tracées sur le panel (E) pour les TLEs, et le panel (F) pour le sédiment broyé de MD95-2042. Les barres d’erreur représentent l’écart type des échantillons analysés en duplicat ou plus. La légende du panel F est aussi valable pour le panel E.



fournisse les mêmes produits de dégradation qu'une dénaturation.

Enfin les effets de la température et des UVs sur les GDGTs du sédiment broyé et des TLEs du Lac Tchad sont présentés Figure 2.17.

Pour les sédiments broyés du Lac Tchad, les iGDGTs et brGDGTs sont dégradés de façon proportionnelle sous l'effet de la température (Figure 2.17-F), ce qui n'a pas d'effet significatif sur le BIT index (Figure 2.17-D). A l'issue des 7 semaines de test, 50% des brGDGTs et 60% des iGDGTs du sédiment du Lac Tchad sont dégradés par la température de 58°C (Figure 2.17-F). En revanche, cette température a un léger effet sur l'indice TEX<sub>86</sub> qui décline dès t=1 semaine de 0.03 unités (2°C) puis reste stable ensuite (Figure 2.17-B). Les iGDGTs sont donc dégradés plus rapidement en début de test, puis subissent par la suite la même cinétique que les brGDGTs plus réfractaires à la dégradation en température.

Sous l'effet des UVs, les concentrations en iGDGTs et brGDGTs diminuent également (30% et 15% de dégradation respectivement) (Figure 2.17-F), n'entraînant pas de modification significative des indices TEX<sub>86</sub> (Figure 2.17-B) et BIT (Figure 2.17-D).

Dans les TLEs du Lac Tchad, les iGDGTs et brGDGTs subissent également une dégradation sous l'effet de la température, même si moins importante que pour le sédiment broyé : au bout de 7 semaines, 30% et 20% respectivement sont dégradés (Figure 2.17-E). La température n'a pas d'incidence significative sur les indices TEX<sub>86</sub> et BIT des TLEs du Lac Tchad (Figure 2.17-A et C, respectivement).

En revanche, sous l'effet des UVs, la dégradation des iGDGTs et brGDGTs est très rapide dans les TLEs du Lac Tchad. Dès t=3 semaines, la quasi totalité des GDGTs est dégradée (Figure 2.17-E), ce qui empêche de calculer les indices TEX<sub>86</sub> (Figure 2.17-A) et BIT (Figure 2.17-C).

La comparaison entre "vieux" et "jeune" sédiments montre qu'une plus grande proportion de GDGTs du sédiment plus jeune est dégradée, probablement à cause d'une dégradation pré-test d'une partie des GDGTs du "vieux" sédiment conservé en laboratoire pendant 15 ans. Cependant, cette différence de comportement ne peut se résumer qu'aux 15 ans de stockage additionnel de l'échantillon marin : le sédiment du lac Tchad est récent (age actuel à quelques milliers d'années tout au plus), alors la matière organique du sédiment marin de l'ogive de la MD95-2042 a pu subir dégradation et diagénèse pendant plus d'une centaine de milliers d'années, et la matière organique restante peut être en conséquence plus réfractaire à la dégradation.

De façon générale pour le "vieux" sédiment marin et le "jeune" sédiment lacustre, la dégradation des GDGTs sous l'effet de la température est plus importante dans le sédiment broyé que dans les TLEs. En cela, on peut penser que les GDGTs "moins résistants" à la température ont été dégradés lors de l'extraction, et les TLEs présentent donc une plus faible proportion de GDGTs "dégradables" à la température que le

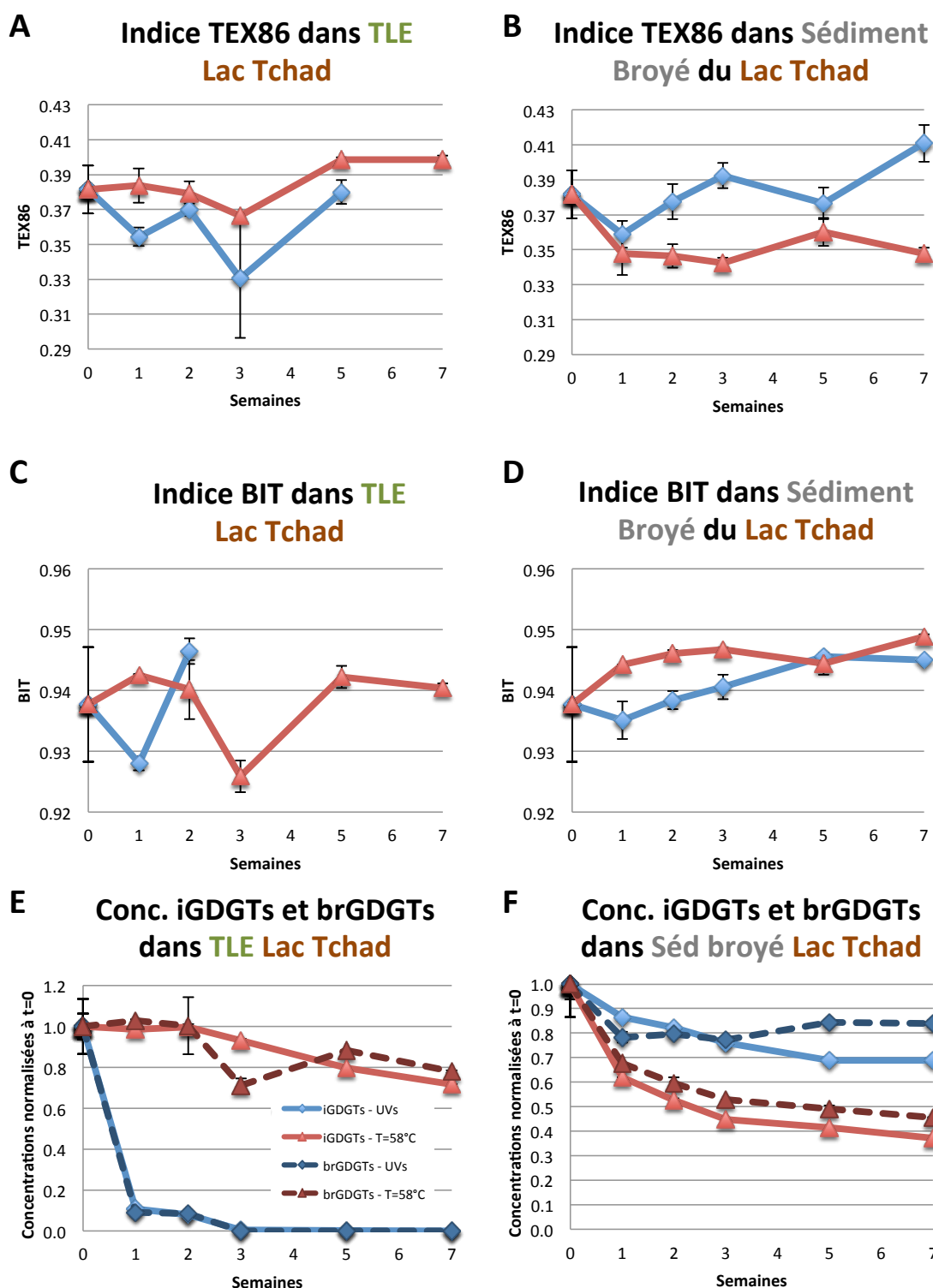


FIGURE 2.17 – Evolution des indices  $TEX_{86}$  et BIT, et des concentrations en iGDGTs et brGDGTs, dans les TLEs et sédiments broyés du Lac Tchad, sous l'effet des UVs (bleu) ou de la température à 58°C (rouge). Les panels A et B montrent l'évolution de l'indice  $TEX_{86}$  dans les TLEs (A), et les sédiments broyés du Lac Tchad (B). Les panels C et D montrent l'évolution de l'indice BIT dans les TLEs (C), et les sédiments broyés (D). Pour les panels A et C, les indices ne sont plus calculables sous l'effet des UVs dès t=3 à 5 semaines car les pics de GDGTs sont en dessous de la limite de détection. Les évolutions des concentrations des iGDGTs (isoprénoides) et brGDGTs (ramifiés) sont tracées sur la panel (E) pour les TLEs, et panel (F) pour le sédiment broyé de MD95-2042. Les barres d'erreurs représentent l'écart type des échantillons analysés en duplicat ou plus. La légende du panel E est aussi valable pour le panel F.

sédiment broyé non encore extrait.

La dégradation des GDGTs sous l'effet des UVs est plus importante dans les TLEs que dans le sédiment broyé. Cela est probablement dû au fait que le rapport surface exposée aux UVs sur volume de sédiment broyé est largement plus faible que pour les TLEs directement exposés aux UVs. De plus, la matrice de sédiment broyé a aussi pu protéger les GDGTs de l'attaque des UVs. Enfin, il faudrait connaître la transmissivité du verre des vials et pouvoir mesurer la température in-situ lorsqu'ils sont exposés aux UVs, car les deux paramètres (forte température et UVs) pourraient être à l'oeuvre simultanément au sein des vials de TLEs et être responsables de la dégradation apparente plus importante.

### 2.2.4.3 Conclusion et Perspectives

De façon globale, voici ce qu'il faut retenir de ces tests de dégradation en conditions contrôlées et continues pendant 7 semaines, sous l'effet des UVs ou d'une température de 58°C :

- sous l'effet de la température ou des UVs, les 3 standards synthétiques (C32, C36, C46) sont stables dans les mélanges, à part GDGT-0 qui est en partie dégradé sous l'effet des UVs.

- les standards internes introduits avant extraction (C32 et C46) dans les TLEs réagissent différemment par rapport aux mélanges de standards simples : le C32 est légèrement dégradé sous l'effet de la température et des UVs au bout de 5 semaines. Le C46, lui, est significativement dégradé sous l'effet de la température, et complètement sous l'effet des UVs.

- les alcénones et les GDGTs sont dégradés progressivement et significativement dans les TLEs sous l'effet de la température, sans effet sur les indices  $U^{k'}_{37}$ ,  $TEX_{86}$  et BIT.

- les alcénones et les GDGTs sont dégradés très rapidement et majoritairement dans les TLEs sous l'effet des UVs, menant à l'incapacité de calculer les indices  $U^{k'}_{37}$ ,  $TEX_{86}$  et BIT.

- dans les sédiments broyés, les indices  $U^{k'}_{37}$ ,  $TEX_{86}$  et BIT sont stables sous l'effet des UVs ou de la température, même si les alcénones et les GDGTs sont en partie dégradés.

En conséquence, les précautions à prendre vis-à-vis du stockage sont importantes à tous les niveaux. Je préconise de façon générale de garder les standards, les TLEs et les sédiments lyophilisés et broyés à l'abri de la lumière, et des températures ambiantes qui peuvent être ponctuellement élevées.

- les standards sont déjà conservés au réfrigérateur (4°C à l'abri de tout UV), ce qui est une bonne précaution.

- de même, les TLEs sont conservés automatiquement au réfrigérateur, ce qui est nécessaire à la fois pour les alcénones et les GDGTs, mais également pour les standards internes. Pour des périodes prolongées, les TLEs sont stockés au congélateur. Cette procédure convient donc parfaitement suite aux résultats obtenus dans ces tests.

- enfin, pour les sédiments broyés habituellement conservés à température ambiante au laboratoire, mais à l'abri de la lumière dans un carton, la matière organique pourrait être altérée par la température. Par mesure de précaution, et surtout si le temps de stockage est long, je préconise de stocker ces échantillons de sédiment en chambre froide, et bien sûr à l'abri de la lumière du soleil. Ceci nécessite des installations coûteuses et volumineuses supplémentaires pour ces échantillons, mais je pense qu'il est primordial d'avoir ces conditions pour préserver la matière organique et avoir une bonne cohérence des résultats pour tous travaux en géochimie organique.

Ces tests de dégradation constituent une étude très préliminaire de l'effet des UVs ou d'une température de 58°C sur les alcénones et les GDGTs qui m'intéressent au cours de cette thèse. Cependant, ce travail mériterait d'être complété par une étude approfondie des produits de dégradation de ces molécules, afin d'essayer d'identifier de façon plus précise les mécanismes de dégradation en jeu. De plus, des tests plus poussés, avec des conditions expérimentales plus réalistes des conditions ambiantes de laboratoire, et sur une plus longue durée, seraient nécessaires pour attester d'une réelle dégradation de la matière organique et de mise en place de procédures de stockage des échantillons de sédiment broyé plus drastiques.

## 2.3 Outils et plan d'expérimentation de modélisation

L'objectif de ma thèse étant de tester des hypothèses variées de production des alcénones ou des GDGTs au présent et dans le passé pour interpréter les enregistrements en température des paléothermomètres moléculaires de marge ibérique, il a fallu en amont choisir et utiliser à bon escient des modèles capables de simuler la physique et la biogéochimie de l'océan. De plus, une bonne résolution de l'hydrologie locale et spécifique à la marge ibérique est requise, ce qui nous a conduit à choisir des modèles pouvant tourner à l'échelle régionale, à l'actuel et dans le passé, plutôt que des modèles globaux du climat.

### 2.3.1 Les modèles ROMS et PISCES

Le modèle numérique de la physique de l'océan utilisé au cours de cette thèse est le modèle ROMS (Regional Ocean Modeling System) (Shchepetkin and McWilliams, 2005; Penven et al., 2006). Ce modèle est destiné à tourner à l'échelle régionale, d'abord initialisé, puis forcé en surface par des données atmosphériques, et par les conditions aux limites en bordure du domaine. Il se base ensuite sur les équations primitives de la dynamique des fluides pour faire un pronostic des variables physiques de l'océan (température, salinité, vitesse et direction des courants) en tout point de grille du volume océanique simulé (Figure 2.18). Le système de coordonnées en profondeur suit les lignes bathymétriques (niveaux sigma), avec une plus grande résolution en se rapprochant de la surface, ce qui est idéal pour la simulation de l'upwelling de la

marge ibérique.

Le modèle ROMS a été validé à de nombreuses reprises lors de simulations du climat actuel pour le domaine de la marge ibérique (Nolasco et al., 2013; Rocha et al., 2013; Pires et al., 2013, 2014). En particulier, quel que soit le forçage actuel (climatologies ou sorties de modèles globaux), il est capable de simuler les grandes structures hydrographiques spécifiques au domaine étudié (Pires et al., 2014).

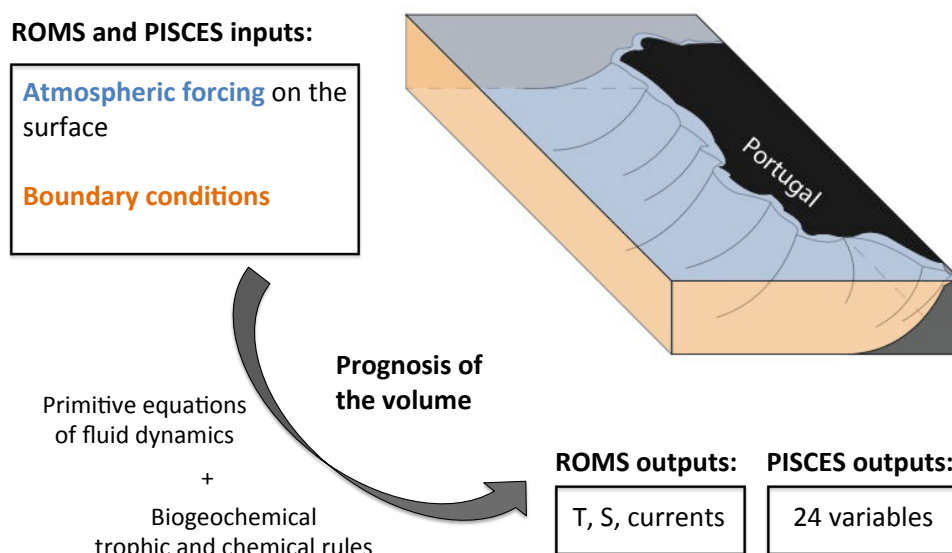


FIGURE 2.18 – **Fonctionnement de base des modèles ROMS et PISCES.** Entrées : forçage atmosphérique (en bleu sur le schéma, en surface du domaine) et conditions aux limites (en orange sur le schéma, bords verticaux du volume) ; coeur numérique des modèles ; variables de sortie. T=température, S=salinité. Les 24 variables de sortie de PISCES sont explicitées Figure 2.19.

Le modèle de biogéochimie marine choisi ici est le modèle PISCES : Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies (Aumont et al., 2003; Aumont and Bopp, 2006). Ce modèle représente de façon simplifiée les premiers échelons trophiques des écosystèmes marins, ainsi que les stocks et flux des principaux éléments des grands cycles biogéochimiques (C, Si, Fe, O, CaCO<sub>3</sub>). PISCES est composé de 24 compartiments au total (Figure 2.19), parmi lesquels 2 classes de tailles de phytoplancton (nanophytoplancton et diatomées) et de zooplancton (microzooplancton et mésozooplancton), 5 compartiments de nutriments limitants (phosphate, ammonium, nitrate, acide siliceux et fer), du carbone organique particulaire (petit et gros) et dissous, et du carbone inorganique dissous (nutriment non limitant), oxygène dissous, alcalinité et carbonates. Ces compartiments interagissent entre eux par des flux représentant les principaux processus biogéochimiques : photosynthèse, respiration, broutage/nutrition (relations prédateur-proie), agrégation des particules, export vertical des particules dans la colonne d'eau sous l'effet de leur poids, reminéralisation, nitrification/dénitrification et sédimentation (pour plus de détails sur les différentes variables et les flux entre

les compartiments, consulter [Aumont and Bopp \(2006\)](#)).

Même si un compartiment de bactéries n'est pas explicitement simulé au sein de PISCES, les principaux processus biochimiques dans lesquels elles sont impliquées sont formulés dans le modèle. Ici, PISCES est couplé à ROMS (simulation online), mais les variables biogéochimiques restent des traceurs passifs, c'est-à-dire sans effet sur les variables physiques de ROMS. Tout comme ROMS, PISCES a besoin pour fonctionner d'un état initial, d'un forçage atmosphérique en surface et d'un rappel aux conditions aux frontières (Figure 2.18).

Le modèle PISCES représente bien les principales structures actuelles de la productivité marine ([Mariotti, 2013](#)). Le modèle a également été évalué en conditions glaciaires et lors de Stades d'Heinrich, et fournit des changements de productivité comparables à ceux mesurés dans les enregistrements sédimentaires [Bopp et al. \(2003\)](#); [Tagliabue et al. \(2009\)](#); [Mariotti et al. \(2012\)](#). PISCES est donc un modèle idéal pour notre étude car : validé à l'actuel et en condition paléocéanographiques au niveau global, ayant un niveau de complexité adéquat pour ne pas être trop gourmand en temps de simulation, mais possédant les variables et flux indispensables pour nos formulations de production d'alcénones et de GDGTs.

### 2.3.2 Choix de la grille et paramétrisation

La configuration numérique du modèle ROMS appliqué à la marge ibérique est proche de celle utilisée par de récentes études ([Nolasco et al., 2013](#); [Rocha et al., 2013](#); [Pires et al., 2013, 2014](#)) : le domaine est limité à la zone (34.5°N-45.5°N), (16.5°W-5.5°W), avec une résolution d' $1/10^\circ$  ( $\sim 9$  km) et 30 niveaux sigmas verticaux avec un facteur d'étirement  $h_s = 6$ , et  $h_b = 0$  pour conserver une bonne résolution proche de la surface sur l'ensemble du domaine. La bathymétrie est basée sur ETOPO2 ([National Geophysical Data Center, 2001](#)), avec une correction pour la pente et un filtre lissant  $r = \text{grad}(h)/h = 0.25$ . Cette résolution implique un pas de temps de simulation de 18 minutes.

Les 4 frontières du domaine rectangulaire sont conditionnées ouvertes, incluant une connexion avec la mer Méditerranée au niveau du détroit de Gibraltar. Ceci permet aux eaux de sortie méditerranéennes (Mediterranean Outflow Water) d'entrer dans le Golfe de Cadiz et la marge ibérique. Le modèle régional ROMS, ainsi que le modèle PISCES, ont besoin d'une initialisation de leurs variables, ainsi que de conditions aux limites et de forçage atmosphérique. Ces derniers sont extraits et interpolés sur la grille du domaine avec l'utilisation de scripts Matlab, à partir de données observées (climatologies actuelles) ou de résultats de simulations globales du climat selon le mode climatique considéré (voir la section suivante pour les définitions et forçages de chaque simulation).

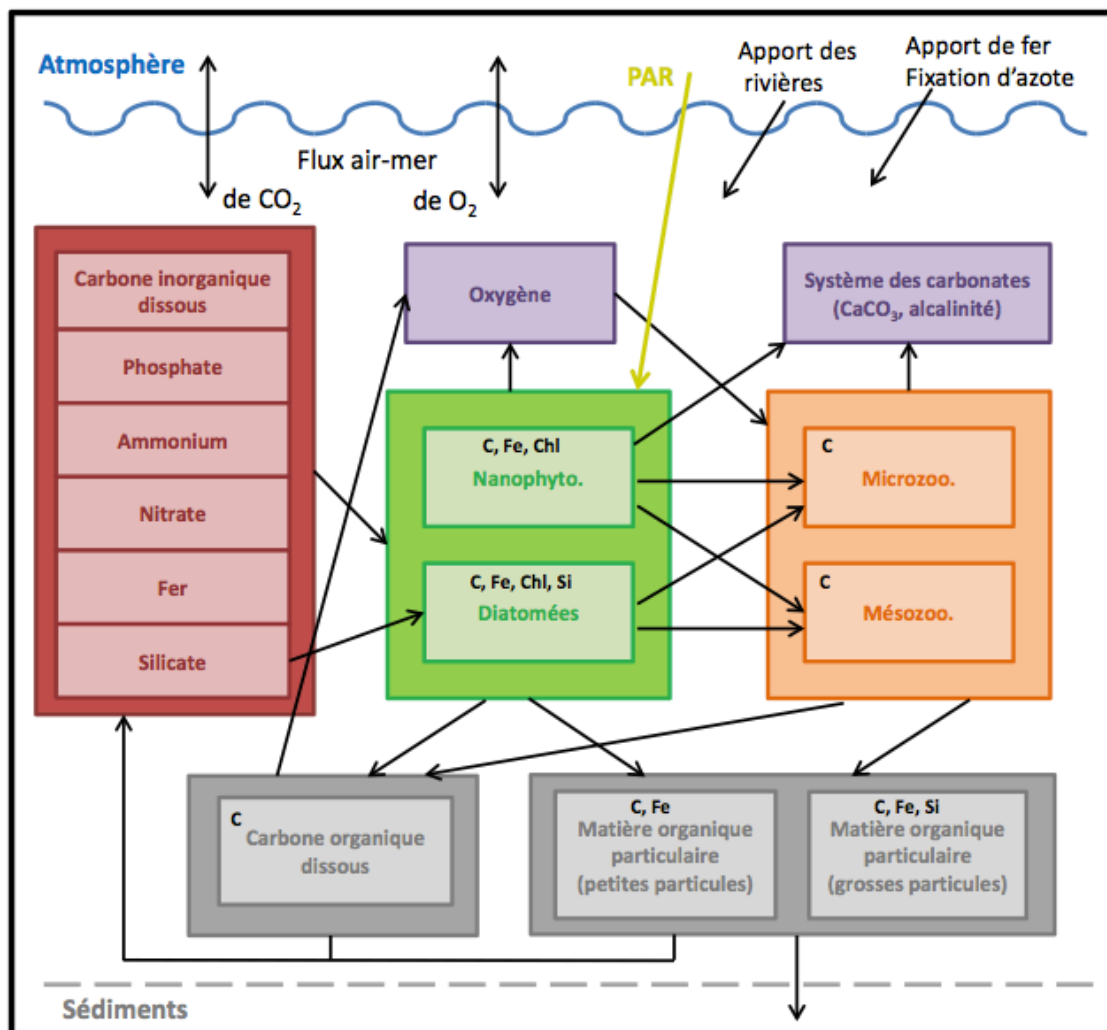


FIGURE 2.19 – **Modèle de biogéochimie marine PISCES** (illustration de Mariotti (2013)). Principaux compartiments au nombre de 24, et flux. Les variables indiquées en noir dans certains compartiments organiques (C, Chl, Fe, Si) sont calculées explicitement car différents processus leur donnent un fonctionnement découplé.

### 2.3.3 Simulations de trois périodes clés : PD, LGM, HE

Trois simulations en état stationnaire pour 3 modes climatiques différents ont été conduites en utilisant des entrées différentes pour la même configuration du domaine (voir section précédente) : la simulation à l'état présent (PD) repose sur des climatologies modernes (COADS (Slutz et al., 1985; da Silva et al., 1994) et WOA 2005 (Locarnini et al., 2006; Antonov et al., 2006; Garcia et al., 2006a,b)), et les simulations du dernier maximum glaciaire (LGM) et d'un Stade d'Heinrich (HS) reposent sur les sorties du modèle global du climat (GCM) de l'Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL-CM4, (Marti et al., 2006, 2010)) fournies par Laurent Bopp et Véronique Mariotti en 2011 (LSCE, Saclay, France) ('GLA' et 'FWF', respectivement Kageyama et al. (2009); Swingedouw et al. (2009); Mariotti et al. (2012)).

Entrées pour PD :

Le World Ocean Atlas 2005 (Locarnini et al., 2006; Antonov et al., 2006; Garcia et al., 2006a,b) est utilisé pour créer les fichiers de conditions initiales de la physique et de la biogéochimie de l'océan (température, salinité, concentrations en nutriments, oxygène, phytoplancton et zooplancton), ainsi que les conditions aux limites (pour les frontières ouvertes). La climatologie COADS en moyennes mensuelles (Slutz et al., 1985; da Silva et al., 1994) possède les variables de forçage de la surface de l'océan par l'atmosphère requises par ROMS (et certaines par PISCES) : la pression sur le niveau marin, la température de l'air en surface, les flux radiatifs (grandes ondes, petites ondes et équilibre de chaleur nette— ce dernier incluant les transferts de chaleur latente et sensible), flux d'eau douce vers l'océan (précipitations moins évaporation), température de surface de l'océan, salinité de surface de l'océan (incluant l'effet local de la décharge d'eau douce par les principales rivières mondiales), et l'humidité spécifique.

Entrées pour LGM et HS :

Les sorties du modèle global IPSL-CM4 présentent toutes les variables nécessaires à l'initialisation de ROMS et PISCES, et l'établissement des conditions aux limites et des forçages en surface (variables présentées ci-dessus). Les sorties d'IPSL-CM4 sont interpolées sur la grille ROMS, qui est similaire à celle de PD, mais avec un niveau marin diminué de 120 mètres afin d'obtenir un trait de côte et une étendue des plateaux continentaux réaliste des conditions glaciaires.

Pour créer les entrées de notre modèle régional en simulation LGM, nous avons utilisé la moyenne des 50 dernières années de la simulation à l'équilibre d'IPSL-CM4 connue sous le nom de 'LGM' (Kageyama et al., 2009; Swingedouw et al., 2009) ou 'GLA' (Mariotti et al., 2012).

Pour créer les entrées de notre modèle régional en simulation HS, nous avons utilisé la moyenne des 50 dernières années (y350-y399) de la simulation IPSL-CM4 expérimentale nommée 'FWF' (Kageyama et al., 2009; Swingedouw et al., 2009; Mariotti et al., 2012). Dans cette simulation expérimentale, commençant à partir d'un état stationnaire de la simulation à l'équilibre IPSL-CM4 'LGM', un flux d'eau douce additionnel de 0.1 Sv (1 Sverdrup =  $10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) dans l'océan Atlantique (au Nord de  $40^\circ\text{N}$ ) et dans l'océan Arctique — pour simuler la fonte d'icebergs lors d'un évènement de Heinrich — conduit à un effondrement de la circulation océanique méridionale atlantique (AMOC) en 250 ans de simulation (de 15 Sv à 2 Sv). Les années 350 et 399 de simulation 'FWF' sont donc dans un état 'équilibré' d'arrêt de l'AMOC, cohérent avec les configurations de Stades d'Heinrich (Bond et al., 1992; McManus et al., 2004; Gherardi et al., 2005).

Le modèle PISCES a tourné à l'échelle globale pour les simulations IPSL-CM4 'LGM' et 'FWF' (Mariotti et al., 2012). Les moyennes des 50 dernières années de chacune de ces simulations sont donc directement utilisables pour établir les conditions initiales et les conditions aux limites de l'ensemble des variables biogéochimiques pour notre domaine régional.



Remarque : une simulation ROMS + PISCES supplémentaire a initialement été testée. Il s'agit d'une simulation en mode Pré-Industriel (PI), forcée à nouveau par les sorties du modèle global IPSL-CM4 en mode 'PI'. Cette simulation était censée être utilisée dans la comparaison données-modèles pour l'Holocène, afin d'être cohérents avec les forçages utilisés pour les simulations passées (LGM et HS). Cependant, les résultats bruts de SST et de productivité fournis par le modèle global puis le modèle régional en PI étaient trop bas, et peu réalistes des conditions actuelles ou pré-industrielles en Atlantique Nord (Annexe C, Figure C.3). Aussi, la simulation PI a été abandonnée pour la comparaison modèles-données des prochains chapitres de cette thèse, au profit de la simulation actuelle PD.

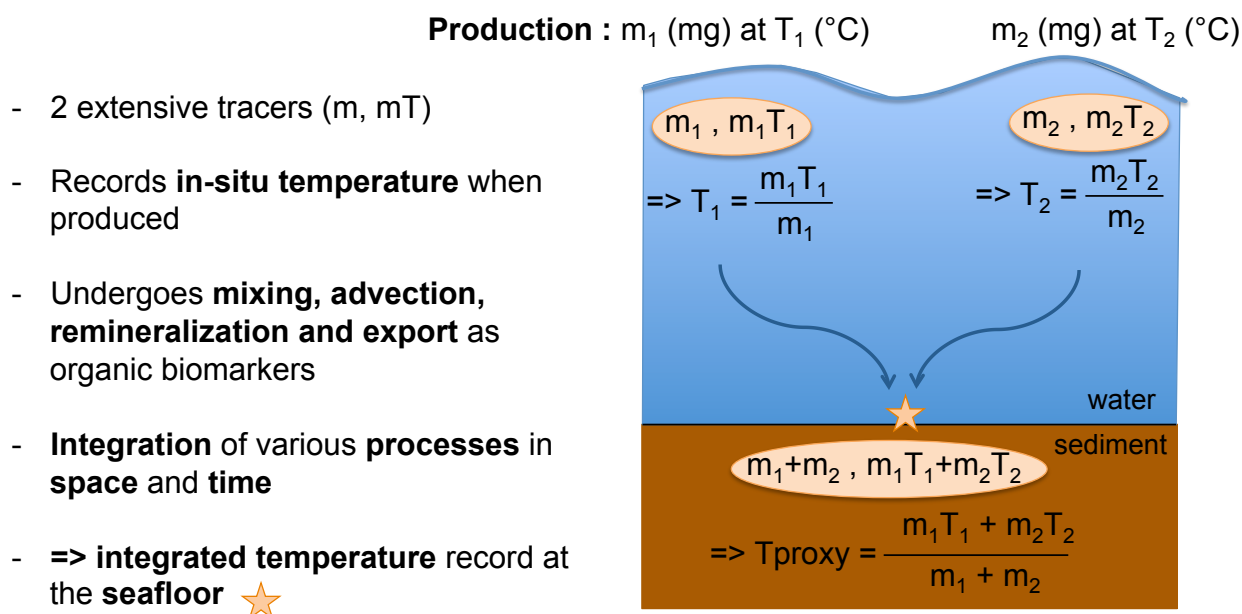
#### 2.3.4 L'outil Tproxy

L'un des objectifs intermédiaires principaux de ma thèse est de formuler des proxies de température modélisés (Tproxies). Un nouvel outil de modélisation a donc été créé, le Tproxy, qui considère la chaîne de processus ayant lieu dans le monde marin pour un composé organique enregistrant la température océanique. Les Tproxies sont sensés imiter de façon simple les comportements complexes des biomarqueurs, qui enregistrent la température de leur environnement quand ils sont produits, et peuvent subir l'advection, le mélange avec d'autres composés allochtones, et l'export vers le fond marin où ils sont finalement analysés (Figure 2.20).

Chaque porteur de proxy enregistre la température in-situ quand il est produit. Pour cela, deux traceurs passifs supplémentaires sont introduits dans le modèle couplé ROMS+PISCES : l'un est la masse du porteur de proxy ( $m$ ), et l'autre est la masse multipliée par la température ( $mT$ ). Ces deux traceurs sont extensifs lors des processus de transport. Ainsi, en divisant le deuxième traceur par le premier, on obtient la température enregistrée par le Tproxy en tout point du volume. Les deux traceurs du Tproxy subissent le mélange, l'advection, et ont un temps caractéristique de dégradation (décroissance exponentielle) pour représenter la reminéralisation naturelle de la matière organique particulaire. Ce temps caractéristique de dégradation est fixé à 3 mois pour tous les scénarios de production de Tproxy réalisés. Un test de sensibilité de ce temps caractéristique a été réalisé, entre 1 mois et 1 an, ce qui a conduit à des résultats moyens similaires pour la température des Tproxies au fond de l'océan ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ). La vitesse de chute verticale des traceurs du Tproxy est fixée à 5 mètres par jour, ce qui est équivalent à la vitesse de chute des petites particules du carbone organique particulaire (POC) du modèle PISCES (Aumont et al., 2003; Aumont and Bopp, 2006).

De façon à ce que les résultats des températures Tproxies soient directement comparables à ceux des proxies organiques sédimentaires, ils sont fournis dans les chapitres de résultats comme la température moyenne annuelle portée par les traceurs à l'interface eau-sédiment, ce qui intègre l'ensemble des processus précédemment évoqués dans l'espace et dans le temps. Les processus pouvant affecter le sédiment — remaniement, resuspension, transport et diagénèse — n'ont pas été inclus dans l'outil Tproxy.

## Modeled Temperature proxy = Tproxy ★



$$T_{\text{proxy}} (\text{°C}) = \frac{\sum_{\text{space}} \sum_{\text{time}} m_i T_i}{\sum_{\text{space}} \sum_{\text{time}} m_i}$$

FIGURE 2.20 – *Méthodologie et fonctionnement de l'outil Tproxy, pour modéliser un paléothermomètre moléculaire et les processus qui peuvent l'affecter.* Le Tproxy est la température portée par les traceurs à l'interface eau-sédiment, et qui prend en compte un ensemble de processus intégrés dans l'espace et dans le temps, entre la production du signal et l'arrivée/accumulation des traceurs ou particules de proxy au fond de l'océan. L'intérêt de cet outil est son potentiel à tester différents scénarios ou fonctions de production, et quantifier leur effet sur la température du Tproxy.

### 2.3.5 Tests de scénarios de production

L'outil Tproxy est créé de telle sorte que la production de la masse du porteur de Tproxy peut soutenir différentes formulations pour tester différents scénarios :

- soit une production idéalisée et paramétrée, c'est-à-dire fixée constante mais sous réserve de conditions en saison et profondeur (voir section 2.3.5.1),
- soit une production basée sur des fonctions du modèle PISCES pour formuler des productions séparées d'alcénones ou de GDGTs, reposant sur des hypothèses écologiques de l'état de l'art (voir section 2.3.5.2).

### 2.3.5.1 Production paramétrée selon la saison/le mois ou la profondeur (ROMS seulement)

Ici, le Tproxy est idéalisé et produit de façon paramétrée pour représenter sans distinction les deux proxies organiques moléculaires. L'idée est ici de tester des scénarios variables de saisons et de profondeur de production, et voir l'effet engendré sur les températures enregistrées par le Tproxy au fond de l'eau.

Comme nous avons vu dans l'état de l'art (section 1.2.3), les proxies  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  sont parfois biaisés par une potentielle production à la saison froide ou chaude, ou par une production en subsurface (en particulier pour le  $TEX_{86}$ , entre 0 et 200 mètres de profondeur). Aussi, pour tester ces scénarios avec notre outil Tproxy, et couvrir toutes les possibilités de production, j'ai utilisé une combinaison de 2 profondeurs (Surface et 0-200m de profondeur), et de 5 saisons (annuelle, été, automne, hiver, printemps). Voir le bilan des Tproxies testés Table 2.7.

Dans le chapitre 3, 6 Tproxies sont utilisés : d'un côté avec une production constante sur l'ensemble de la surface du domaine, soit toute l'année (TASP pour Annual Surface Production), soit en hiver uniquement (TWSP pour Winter Surface Production), soit en été uniquement (TSSP pour Summer Surface Production) ; d'un autre côté avec une production constante sur tout le domaine océanique entre 0 et 200 mètres de profondeur, avec à nouveau trois saisons considérées, soit toute l'année (TADP pour Annual 0-200m Depth Production), soit en hiver uniquement (TWDP pour Winter 0-200m Depth Production), soit en été uniquement (TSDP pour Summer 0-200m Depth Production)

Dans le chapitre 4, 6 Tproxies idéalisés sont utilisés : à nouveau TASP et TADP pour des productions constantes annuelles en surface ou entre 0 et 200m de profondeur sur tout le domaine océanique ; ainsi que les 4 saisons testées en surface : TWinterSP (hiver), TSpringSP (printemps), TSummerSP (été) et TFallSP (automne). Des Tproxies à production de surface mensuelle ont également été ponctuellement utilisés dans le chapitre 4, pour identifier l'origine en surface des signaux de température pour chaque mois, mais ne seront pas détaillés ici.

### 2.3.5.2 Hypothèses écologiques de production (ROMS et PISCES)

Tous les Tproxies à production paramétrée présentés précédemment sont idéalisés et ne prennent pas en compte la variabilité spatiale et saisonnière des zones de productions réelles des organismes producteurs des alcénones et des GDGTs.

Aussi, pour simuler de façon séparée les productions d'alcénones et de GDGTs ensuite exportés vers le fond de l'océan, nous avons utilisé une combinaison de scénarios de production et de règles d'export basés sur les fonctions biologiques de PISCES, et en formulant des hypothèses basées sur l'état de l'art (voir section 1.2).

Pour la simulation d'alcénones, la fraction calcifiante du compartiment de nanophytoplancton représente

les Coccolithophoridés, dont 100% sont considérés comme producteurs d'alcénones. Étant donné que nous souhaitons simuler la production exportable d'alcénones, notre paramétrisation est liée à la fraction du nanophytoplancton calcifiant qui va vers le compartiment de POC (carbone organique particulaire) par : mortalité naturelle (équation de Michaelis-Menten), agrégation (mortalité quadratique quand un bloom a lieu), et production de pelotes fécales par le microzooplancton et le mesozooplancton après broutage du nanophytoplancton calcifiant. Je propose ainsi l'équation suivante pour la production exportée d'alcénones et du Tproxy associé appelé Talk :

$$Alk.Prod.rate = R_{CaCO_3} * [m(P) + agg(P^2) + R_{Fecalpellets} * g^{ZooP}(P)] \quad (2.1)$$

$Alk.Prod.rate$  est exprimé en [molC/l/pas de temps],  $P$  représentant le stock de nanophytoplancton [molC/l],  $R_{CaCO_3}$  la proportion de nanophytoplancton calcifiant,  $m(P)$  la mortalité naturelle (formulation de Michaelis-Menten, avec un taux de mortalité de  $0.03 \text{ jour}^{-1}$ , et une constante de demi-saturation de la mortalité du nanophytoplancton de  $0.1 \mu\text{molC/l}$ ),  $agg(P^2)$  la mortalité quadratique du phytoplancton par agrégation,  $g^{ZooP}(P)$  le broutage (grazing) des deux classes de taille du zooplancton sur le compartiment de nanophytoplancton, et  $R_{Fecalpellets}$  la proportion de production de pelotes fécales du zooplancton par rapport à leur ingestion par nutrition ( $R_{Fecalpellets} = 0.3$ ). Pour plus de détails sur la paramétrisation exacte de ces fonctions de PISCES, voir [Aumont et al. \(2003\)](#) et [Aumont and Bopp \(2006\)](#).

Pour la simulation de GDGTs, la fonction de nitrification de PISCES —correspondant à la conversion de l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) en nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) par activité bactérienne— est la façon la plus proche pour représenter la production des archées Thaumarchaeota oxydant l'ammonium, sans possibilité de séparer la proportion bactérienne/archéenne de ce processus. Même si les archées sont présentes dans toute la colonne d'eau marine, seul le signal de surface/subsurface est exporté vers le fond, grâce à l'agrégation des archées sur les particules et de potentiels effets ballast. Les effets ballast ne sont pas encore intégrés dans le modèle PISCES. Cependant, les processus d'agrégation du compartiment de carbone organique dissous DOC (supposé héberger les archées 'vivantes') vers le POC (compartiment à exportation verticale des particules) sont paramétrés dans PISCES. En pondérant la production par un facteur d'export comme la proportion de l'agrégation de DOC en POC par rapport à une valeur maximale observée pour le domaine, on peut formuler un taux de production potentiellement exportée des GDGTs, en forçant 'biologiquement' l'export d'un signal de surface/subsurface uniquement. Je propose donc la fonction suivante de production exportée des GDGTs et du Tproxy associé appelé Tgdgt :

$$Si \text{ } agg(DOC) > 1.10^{-12}, \text{ alors : } GDGT.Prod.rate = Nitriif * \frac{agg(DOC)}{agg(DOC)_{max}} \quad (2.2)$$

$$Si \text{ } agg(DOC) \leq 1.10^{-12}, \text{ alors : } GDGT.Prod.rate = 0 \quad (2.3)$$

*GDGT.Prod.rate* est exprimé en [molC/l/pas de temps], *Nitrif* le taux de nitrification [molC/l/pas de temps], *agg(DOC)* l'agrégation de DOC en POC [molC/l/pas de temps], et *agg(DOC)<sub>max</sub>* l'agrégation maximale de DOC en POC égale à  $10^{-10}$  molC/l/pas de temps. Pour plus de détails sur la paramétrisation exacte de ces fonctions de PISCES, voir [Aumont et al. \(2003\)](#) et [Aumont and Bopp \(2006\)](#). Le seuil "*agg(DOC) > 10<sup>-12</sup> molC/l/pas de temps*" est établi pour forcer la production des GDGTs dans les premiers 200 m de la colonne d'eau.

Les Tproxies Talk et Tgdgt sont ainsi formulés et utilisés dans le chapitre 4.

De façon générale, les résultats de température des Tproxies présentés dans les chapitres suivants sont considérés comme 'sédimentaires', car calculés à l'interface eau-sédiment (c'est-à-dire la cellule du fond), qui est supposée représentative des flux vers le sédiment. Dans la cellule du fond, la moyenne annuelle de la température du Tproxy pondérée par le flux du porteur de Tproxy est calculée, et est directement comparable aux enregistrements sédimentaires d' $U^{k'}_{37}$  et de  $TEX_{86}$ .

#### 2.3.6 Bilan de l'ensemble des simulations conduites pour ce manuscrit de thèse

Chaque simulation d'un mode climatique (PD, LGM ou HS) est calculée pendant 110 ans à partir de l'état initial, afin que la physique et la biogéochimie du domaine océanique ibérique atteignent un état d'équilibre possédant de la variabilité interannuelle. Les 10 Tproxies différents (TASP, TWinterSP, TSpringSP, TSummerSP, TFallSP, TADP, TWDP, TSDP, Talk et Tgdgt) (voir sections 2.3.5.1 et 2.3.5.2) sont simulés pour chacun des 3 modes climatiques (PD, LGM et HS) pendant 15 ans à partir de l'année y110 : y111-125. Les différents Tproxies sont simulés en online, couplés à ROMS et PISCES, mais en restant des variables passives sur la physique et la biogéochimie. Chacun des 2 traceurs des Tproxies se stabilise en moins de 3 ans de simulation. Les résultats et discussions présentés dans les chapitres 3 et 4 se basent donc sur une année type à sorties mensuelles, moyennées pour les 10 dernières années de simulation (années y116 à y125). La variabilité interannuelle est aussi évaluée sur ces 10 dernières années de simulation : y116 à y125. L'ensemble des simulations conduites dans ce manuscrit de thèse sont résumées dans la Table 2.7.

TABLE 2.7 – *Bilan des simulations numériques et des tests de scénarios de Tproxies conduits au cours de ma thèse. Les Tproxies marqués (") sont utilisés dans le chapitre 3 et ceux marqués (\*) sont utilisés dans le chapitre 4.*

Simulation	Forçages et conditions aux frontières	Temps simulation (ROMS + PISCES)	Temps simulation Tproxies	Tproxies paramétrés	Tproxies biologiques
<b>PD</b> Present Day	WOA05 + COADS	110 ans (y1-110)	15 ans (y111-125)	TASP (",*) TWinterSP (",*) TSpringSP (*)	
<b>LGM</b> Last Glacial Maximum	IPSL-CM4 'LGM'	110 ans (y1-110)	15 ans (y111-125)	TSummerSP (",*) TFallSP (*) TADP (",*)	Talk (*) Tgdgt (*)
<b>HS</b> Heinrich Stadial	IPSL-CM4 'FWF'	110 ans (y1-110)	15 ans (y111-125)	TWDP (") TSDP (")	

## **Chapitre 3**





# Reconstruction des températures de surface de l'océan au cours des derniers 70 000 ans au large du Portugal : données de biomarqueurs et modélisation régionale

---

## Préambule - Résumé

Ce chapitre a pour but de fournir de robustes reconstitutions de températures dans une zone océanique clé de l'océan Atlantique Nord, et de comprendre la nature des enregistrements des deux paléothermomètres moléculaires  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$ , en terme de saison et de profondeur de production. Pour cela, les signaux à haute-résolution de l' $U^{k'}_{37}$  et du  $TEX_{86}$  sont déterminés pour les 70 000 dernières années de la carotte MD95-2042, située au large du Portugal. Une nouvelle chronologie absolue et homogène est proposée pour cette carotte, à partir du signal  $\%CaCO_3$  obtenu par XRF et calé sur les enregistrements de  $\delta^{18}O$  des spéléothèmes chinois. Les signaux  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  présentent une corrélation significative, démontrant un effet dominant de la température. Les températures reconstruites par l' $U^{k'}_{37}$  correspondent bien aux températures océaniques de surface (SSTs) moyennes annuelles, alors que celles basées sur le  $TEX_{86}$  sont irréalistes pour cette zone car trop élevées. Le fait que les calibrations globales linéaires du  $TEX_{86}$  ne conviennent pas pourrait suggérer la présence de communautés d'Archées particulières qui ont une réponse différente à la température. Pour tester l'impact de différentes saisons ou profondeurs de production des biomarqueurs (alcénones et GDGTs) sur les températures enregistrées dans le sédiment, des proxies de température modélisés (Tproxies) sont introduits dans un modèle océanographique régional (ROMS). Différentes hypothèses de production de ces Tproxies ont été testées — 3 saisons (Annuelle/Été/Hiver) et 2 profondeurs (Surface et 0-200m) — pour 3 états climatiques différents (Actuel (PD), Dernier Maximum Glaciaire (LGM) et Stades d'Heinrich (HS)). Les mêmes écarts de températures entre modes climatiques sont obtenus à la position de la carotte MD95-2042, à la fois pour les observations, les résultats des paléothermomètres  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  et le Tproxy modélisé avec une production annuelle en surface : soit 5.5-

7°C pour  $\Delta T(\text{PD-LGM})$ , et 3-4°C pour  $\Delta T(\text{LGM-HE})$ . Sur la base de cette analogie entre  $U^{k'}_{37}$  et  $\text{TEX}_{86}$ , confirmée par la modélisation, je propose donc une nouvelle calibration régionale pour le  $\text{TEX}^H_{86}$  de marge Ibérique. Cela permet de fournir deux nouveaux enregistrements à haute résolution des SSTs moyennes annuelles au cours des 70 000 dernières années à partir des deux paléothermomètres moléculaires. Les différences ponctuelles entre ces deux signaux sont discutées en terme de variations saisonnières ou de communautés de producteurs. Le texte qui suit est donc la transcription d'une publication acceptée à la revue *Paleoceanography*.

---

# “Sea Surface Temperature reconstructions over the last 70 ky off Portugal : biomarker data and regional modeling”

Sophie DARFEUIL<sup>1,\*</sup>, Guillemette MÉNOT<sup>1</sup>, Xavier GIRAUD<sup>1</sup>, Frauke ROSTEK<sup>1</sup>, Kazuyo TACHIKAWA<sup>1</sup>, Marta GARCIA<sup>1</sup>, Édouard BARD<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Aix-Marseille Université, CNRS, IRD, Collège de France, CEREGE UM34 ; 13545 Aix-en-Provence, France

\*Corresponding author

Paper accepted with minor revisions in Paleoclimatology - AGU Publications

## Key Points

- New homogenized chronology for core MD95-2042 tuned on speleothems
- Modeled temperature proxies in ROMS tested for Present, LGM and Heinrich Stadial
- High resolution  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX^H_{86}$  annual mean SSTs off Portugal since 70 ka B.P.

## Key Words

$U^{k'}_{37}$ ,  $TEX_{86}$ , Iberian Margin, ROMS simulations, modeled temperature proxy, SST

## Abstract

This study aims at providing robust temperature reconstructions for a key oceanographic setting in the North Atlantic and at understanding the nature of the temperature signal recorded by the two biomarkers  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$ , considering season and depth of production. To do so, high-resolution signals of  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  are determined for the last 70 ky for core MD95-2042, located off Portugal. A new, homogenized chronology for this core is proposed, based on XRF-%CaCO<sub>3</sub> tuned on Chinese speleothem  $\delta^{18}O$  records. Signals of  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  present a tight correlation, demonstrating a dominant temperature effect.  $U^{k'}_{37}$  signals correspond well to the annual mean sea surface temperature (SST), whereas  $TEX^H_{86}$ -derived temperatures are unrealistically warm for this area. Unsuitable  $TEX_{86}$  global linear calibrations on the Iberian Margin may suggest a possible occurrence of archaeal communities with specific temperature response. To assess the impact of different season or depth of production of the biomarkers on the recorded temperature in

the sediment, modeled temperature proxies (Tproxies) are introduced in a regional oceanic model (ROMS) and tested for different seasons (Annual/Summer/Winter) and depths (Surface and 0-200m) of production for three climate modes (Present Day (PD), Last Glacial (LGM) and Heinrich Stadials (HS)). Similar temperature amplitudes between climate modes are found at MD95-2042 location for observations, for both biomarkers and for modeled Annual Surface Production Tproxy : 5.5-7°C for  $\Delta T(\text{PD-LGM})$ , and 3-4°C for  $\Delta T(\text{LGM-HS})$ . Therefore, we propose a new  $\text{TEX}_{86}^H$  regional calibration for the Iberian Margin and provide two new high-resolution records of annual mean SSTs.

### 3.1 Introduction

The Iberian Margin, located off Portugal's Atlantic coast (36-44°N; 8-12°W), is a key area for the reconstruction of past sea surface temperatures (SSTs), which are a crucial marker for evaluating local and global climate. Iberian Margin SST records are often cited as the reference signals for North Atlantic climate variations, and represent important information for the study of climate system dynamics between high and mid latitudes in the Northern Hemisphere (Bard et al., 1987b, 2000; Shackleton et al., 2000; Martrat et al., 2007). During Heinrich events (Heinrich, 1988; Bond et al., 1992; Bond and Lotti, 1995), the Iberian Margin's distal position outside of the main belt of ice rafting prevents the sedimentary SST record from disturbance, due to too many ice rafted detritus (IRD) inputs (Bard et al., 2000; Paillet and Bard, 2002). Moreover, high sedimentation rates make this margin particularly well-suited for studying abrupt climatic variability of the last glacial/interglacial cycles with adequate resolution (Bard et al., 1987b; Cayre et al., 1999; Bard et al., 2000; Paillet and Bard, 2002; Moreno et al., 2002; Thouveny et al., 2004; Martrat et al., 2007; Voelker and de Abreu, 2011; Martrat et al., 2014).

Several proxies are commonly used to reconstruct SST, among which are organic biomarkers. The first organic proxy developed for SST estimation was the  $U^{k'}_{37}$  index ( $C_{37}$  ketone Unsaturation ratio) based on the relative abundance of di-unsaturated  $C_{37:2}$  and tri-unsaturated  $C_{37:3}$  alkenones, whereby the proportion of  $C_{37:3}$  alkenone decreases with increasing water temperature (Brassell et al., 1986; Prahl and Wakeham, 1987). Alkenones are synthesized by a small group of haptophyte algae, mainly the coccolithophore *Emiliana huxleyi* and related species growing in the ocean's surface waters (de Leeuw et al., 1980; Volkman et al., 1980; Marlowe et al., 1984b). Culture and core-top studies have shown that the  $U^{k'}_{37}$  index correlates well and linearly with annual mean SST (Prahl and Wakeham, 1987; Prahl et al., 1988; Müller et al., 1998; Conte et al., 2006). The successful application of the  $U^{k'}_{37}$  index in various marine settings (Herbert, 2003, and references cited therein) indicates its reliability as a paleoceanographic tool.

A more recently developed SST proxy, the  $\text{TEX}_{86}$  index (Schouten et al., 2002), is based on the relative abundance of isoprenoid glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs) that are produced by marine Thau-

## 3.2. Possible biases for organic SST proxies

---

marchaeota (formerly Group 1 Crenarchaeota) (Sinninghe Damsté et al., 2002; Schouten et al., 2013b, and references cited therein), a major group of ammonia oxidizing (Könneke et al., 2005; Wuchter et al., 2006a; Ingalls et al., 2006) prokaryotes in today's ocean (Karner et al., 2001; Herndl et al., 2005). The proportion of cyclic moieties in GDGTs increases with rising growth temperature in mesocosm experiments (Wuchter et al., 2004; Schouten et al., 2007), and in worldwide datasets of core-tops it correlates to mean annual sea surface temperature (Schouten et al., 2002; Kim et al., 2008, 2010).

Although both  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  organic proxies are calibrated against annual mean SST using surface sediments, some studies report biases towards a given season or greater water depths, which leads to differences in the temperature recorded by both biomarkers in various oceanographic settings (Huguet et al., 2006c; Castañeda et al., 2010; Leider et al., 2010; Huguet et al., 2011; Shintani et al., 2011; Jia et al., 2012; Kim et al., 2012b; McClymont et al., 2012; Nakanishi et al., 2012b; Seki et al., 2012; Studer et al., 2012; Grauel et al., 2013; Li et al., 2013; Lopes dos Santos et al., 2013; Nieto-Moreno et al., 2013; Shaari et al., 2013; Turich et al., 2013; Zhang et al., 2013; O'Brien et al., 2014; Ho and Laepple, 2015). The Iberian Margin - a seasonally, spatially and climatically contrasted area - is an ideal place to study potential differences between SST proxies due to season and/or depth of production, and to better comprehend the behavior of alkenone and GDGT biomarkers.

The main goals of this study are to provide the paleoclimatic community with robust temperature reconstructions for a key oceanographic setting in the North Atlantic and to understand the nature of the temperature signal actually recorded by both biomarkers  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$ , especially in terms of season and depth of production. To do so, we first present our initial reference records : high-resolution  $U^{k'}_{37}$ - and  $TEX_{86}$ -derived SST reconstructions for the last 70 ky for core MD95-2042. To explain the observed temperature differences between both biomarkers, possible scenarios of production are mentioned and tested in parallel by modeling. We conducted regional ocean simulations for three climate modes (Present Day, Last Glacial, and Heinrich Stadial), which are typical and contrasted in terms of oceanographic conditions and biomarker temperature records. A new tool, the modeled temperature proxy (Tproxy), is used to test different seasons and depths of production and to evaluate/quantify the resulting temperature record on the seafloor for all three climate modes. Biomarker results are confronted with the modeled Tproxies, contributing to a better understanding of the temperature signal's origin in terms of season and depth of production.

## 3.2 Possible biases for organic SST proxies

### 3.2.1 $U^{k'}_{37}$ biases

Many factors may bias  $U^{k'}_{37}$  temperature reconstructions, including Coccolithophorid physiological growth factors such as the availability of nutrients and light (Epstein et al., 1998; Versteegh et al., 2001b;

Prahl et al., 2003), the lateral transport of alkenones in shallow depth environments (Benthien and Müller, 2000; Ohkouchi et al., 2002; Rühlemann and Butzin, 2006; Mollenhauer et al., 2006, 2007), differences in species composition (Volkman et al., 1995; Conte et al., 1998b), production at greater depth in the mixed layer (Ternois et al., 1996, 1997; Prahl et al., 2001, 2005), or seasonal blooming haptophytes (Prahl et al., 1993, 2001, 2010; Sikes et al., 1997; Ternois et al., 2000; Leider et al., 2010; Schneider et al., 2010; Sicre et al., 2013). Furthermore, even if some studies show no effect of alkenone degradation in the water column or during early sediment diagenesis on the  $U^{k'}_{37}$  signal (Prahl et al., 1989, 1993; Sawada et al., 1998; Goni et al., 2004), preferential degradation of the  $C_{37:3}$  alkenone may occur, leading to a warm bias in the final sedimentary  $U^{k'}_{37}$  record (Sun and Wakeham, 1994; Gong and Hollander, 1999; Rontani et al., 2006, 2007; Rontani and Wakeham, 2008; Rontani et al., 2008; Kim et al., 2009b; Zabeti et al., 2010; Prahl et al., 2010; Turich et al., 2013).

### 3.2.2 $TEX_{86}$ biases

Deviations of  $TEX_{86}$  derived temperatures from annual mean SSTs have often been explained by differences in the growth season of Thaumarchaeota (Castañeda et al., 2010; Leider et al., 2010; Huguet et al., 2011; Shintani et al., 2011; Grauel et al., 2013; Lopes dos Santos et al., 2013; Nieto-Moreno et al., 2013; Lü et al., 2014), or by its production below the mixed layer (especially in upwelling areas) (Huguet et al., 2007; Lee et al., 2008; Lopes dos Santos et al., 2010; Rommerskirchen et al., 2011; Jia et al., 2012; Kim et al., 2012b; McClymont et al., 2012; Nakanishi et al., 2012b,a; Seki et al., 2012; Li et al., 2013; Shaari et al., 2013; Smith et al., 2013; Hernández-Sánchez et al., 2014; Ho and Laepple, 2015), which has led to a new calibration to reconstruct annual mean 0-200m temperatures (Kim et al., 2012a).

This proxy seems less affected by oxygenation and diagenesis (Schouten et al., 2004; Huguet et al., 2009; Kim et al., 2009b; Bogus et al., 2012; Turich et al., 2013), or by lateral advection, than by alkenones (Mollenhauer et al., 2008). However, selective degradation of Crenarchaeol regioisomer compared to other GDGTs during lateral advection may significantly influence the initial  $TEX_{86}$  index (Mollenhauer et al., 2008; Shah et al., 2008).

In addition, water column Archaea or benthic Archaea living in marine sediments can constitute a potential source of isoprenoidal GDGTs that may affect the  $TEX_{86}$  signal, with a positive offset of up to  $+3^{\circ}C$  in regions within the Oxygen Minimum Zone (Lipp et al., 2008; Shah et al., 2008; Lipp and Hinrichs, 2009; Liu et al., 2011; Weijers et al., 2011; Lengger et al., 2012, 2013, 2014a).

High nutrient concentrations and different species contributions (pelagic Euryarchaeota) are also mentioned as possible sources of bias in upwelling areas (Turich et al., 2007), although this hypothesis has been disputed (Schouten et al., 2008b; Turich et al., 2008). Euryarchaeota contribution (relative to Thaumarchaeota contribution) to the sedimentary GDGT pool in diverse oceanic settings, has recently been confirmed

as a possible significant bias for TEX<sub>86</sub>-based temperature reconstructions (Lincoln et al., 2014). Furthermore, recent studies in the seasonal upwelling area off Mauritania showed that the invalidity of existing TEX-temperature transfer functions may be due to different communities/metabolisms of Archaea dwelling in subsurface in this specific oceanic province (Basse et al., 2014; Mollenhauer et al., 2015). Moreover, Thaumarchaeota thriving in deep-water masses of the Mediterranean Sea (> 1000m) are likely to have different isoGDGT distribution response to in-situ temperature than surface-dwelling Archaea, but which surprisingly still correlates with SST (Kim et al., 2015). These communities are interpreted as non-negligible contributors to deep Mediterranean sediments and are responsible for the observed warm bias in the deep basin (Kim et al., 2015).

Finally, GDGTs may derive from land soil organic matter affecting the TEX<sub>86</sub> record in marine settings in the case of large terrestrial contributions (Weijers et al., 2006), which can be determined by measuring the Branched and Isoprenoid Tetraether (BIT) index, a ratio between terrestrial (branched GDGTs) and marine GDGTs (Crenarchaeol) (Hopmans et al., 2004).

## 3.3 Materials and Methods

### 3.3.1 Study area present and past surface hydrology and core MD95-2042 location

The Iberian Margin, now under the influence of the North Atlantic Subtropical gyre via two branches - the Portugal Current and the Azores Current (Figure 3.1-A1) - has a contrasted seasonal hydrography with a strong coastal-offshore gradient in terms of temperatures and surface currents (Figure 3.1-A2 and A3). Indeed, the Iberian Margin is characterized by a seasonal upwelling which occurs mostly during late spring/summer and which is associated with higher primary productivity and colder temperatures along the coast (Fiuza et al., 1982; Fiuza, 1984; Mazé et al., 1997; Fiúza et al., 1998; Sanchez and Relvas, 2003; Navarro and Ruiz, 2006) (Figure 3.1-A3). In winter, a poleward flow prevails along the coast : the Iberian Poleward Current (IPC), derived mainly from the geostrophic adjustment of the density gradients near the continental slope (Peliz et al., 2003, 2005) (Figure 3.1-A2).

Despite the generally colder climate of the last glacial period, seasonal and spatial patterns were preserved, with a comparable surface hydrology relative to that of the present day, and with a more intense seasonal upwelling (Voelker and de Abreu, 2011, and references cited therein). However, during Heinrich Stadials (Heinrich, 1988; Bond et al., 1992; Bond and Lotti, 1995), the polar front reached the south of the Iberian Margin (Bard et al., 1987b; Eynaud et al., 2009), which led to variations of hydrology, namely, a potential cessation of the upwelling (Pailler and Bard, 2002) and a circulation pattern similar to the modern winter one (Eynaud et al., 2009).

Core MD95-2042 (37°45'N, 10°10'W, 3146 m water depth) (Figure 3.1) was retrieved with the Calypso

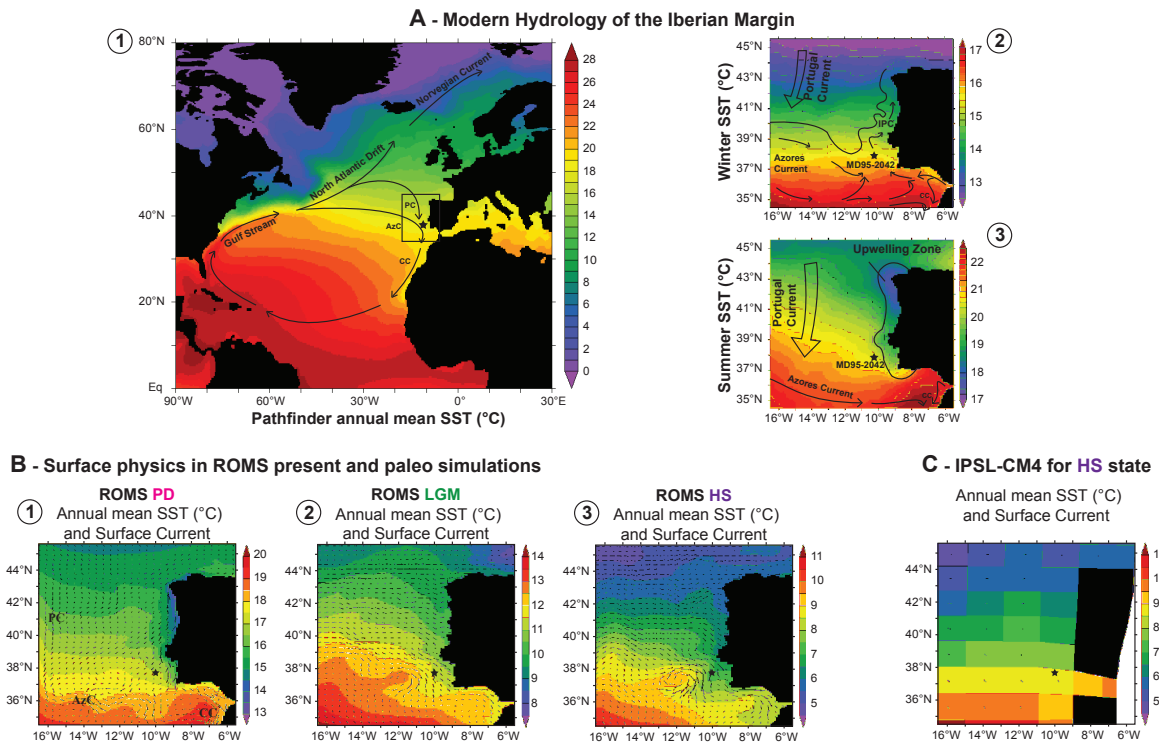


FIGURE 3.1 – (A) **Location and modern hydrology of the studied area : the Iberian Margin.** The colored gradient represents Pathfinder SST climatology (9km resolution) (Armstrong and Vazquez-Cuervo, 2001) interpolated on a ROMS grid for the North Atlantic Ocean (1) and off Portugal during winter (2) and during summer (3). Black arrows highlight modern surface circulation patterns, and the black stars represent core MD95-2042 location. PC = Portugal Current; AzC = Azores Current, CC = Canary Current, IPC = Iberian Poleward Current. (B) **Simulated surface physics by ROMS (mean of y116 to y125) in the Iberian Margin domain :** annual mean SST (colored scales) and annual mean surface currents (arrows) for Present (1), Last Glacial (2) and Heinrich Stadials (3). (C) **IPSL-CM4 'FWF' annual mean SST and surface currents (arrows) on the Iberian Margin domain as inputs for ROMS Heinrich Stadial simulation.**

piston corer on the Iberian Margin during the IMAGES 101 cruise of the R/V Marion Dufresne, in 1995. The core is 3140 cm long; it covers the last glacial cycle including the two last terminations, and consists mainly of calcareous silty clay (Bassinot and Labeyrie, 1996). Due to homogeneous textures and colors, the successive lithological units have been differentiated mostly by their different biological assemblages and by their different chemical and physical properties (Cayre et al., 1999; Thouveny et al., 2000; Shackleton et al., 2000; Eynaud et al., 2000; Pailler and Bard, 2002; Thouveny et al., 2004; Eynaud et al., 2009; Salgueiro et al., 2010). The core was collected on an almost flat continental rise (slope <2%), ~150 km away from the modern coastline, downstream of the Tagus, Setubal and Sado Canyons and upstream of the Tagus abyssal plain. The site is directly below the pathway of the Iberian Poleward Current (IPC), a branch of the Azores Current, in winter (Peliz et al., 2005), and during summer it is located at the edge of the upwelling area and is currently fed by upwelling filaments developing from Cape Roca to Cape Saõ Vicente (Fiuza, 1984) (Figure



3.1).

#### 3.3.2 New chronostratigraphy for core MD95-2042

Prior to any paleoclimatological study, a robust chronostratigraphy is required to establish a reference record. All previously published data for core MD95-2042 have been based on a wide diversity of age models founded on various methods (Bard et al., 2004, 2013; Cayre et al., 1999; Daniaux et al., 2007; Eynaud et al., 2000, 2009; Hinnov et al., 2002; Moreno et al., 2002; Pailler and Bard, 2002; Hodell et al., 2010; Salgueiro et al., 2010; Sánchez Goñi, 2006; Sánchez Goñi et al., 1999, 2000, 2002, 2005, 2008a, 2009, 2013; Shackleton et al., 2000, 2002, 2003, 2004; Thouveny et al., 2000, 2004; Voelker and de Abreu, 2011). The MD95-2042 age model can be improved and homogenized by providing a new, high-precision absolute time scale, made possible thanks to new available absolute dated chronologies, especially for older times outside the  $^{14}\text{C}$ -dating period. Previous studies show a synchronous relationship between sedimentary  $\text{CaCO}_3$  content and SST records from the Iberian Margin, Greenland  $\delta^{18}\text{O}_{ice}$  record and Chinese speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  signals for the last 400 ky (Barker et al., 2011; Bard et al., 2013; Hodell et al., 2013a) (Text S1 section 3.7.2). Based on this relationship, we present here a new chronostratigraphy from the present until mid-MIS 6 for core MD95-2042, by first converting its XRF-Calcium signal into  $\%\text{CaCO}_3$  (Pailler and Bard, 2002), and then tuning it to the  $\delta^{18}\text{O}$  of calcite of well-dated Chinese speleothems by U/Th method (Wang et al., 2001, 2008; Cheng et al., 2009).

To capture the rapid variability of  $\%\text{CaCO}_3$  of core MD95-2042, Calcium XRF intensity was determined at 5mm resolution (corresponding to roughly 26 years) using an ITRAX core scanner (COX Analytical Systems) with a Mo tube at 30 kV and 45 mA, and with a 15 s counting time. Analyses took place at CEREGE. The XRF intensity was then converted into  $\text{CaCO}_3$  concentration using discrete measurements (Pailler and Bard, 2002) (Text S2 section 3.7.3).

The XRF- $\%\text{CaCO}_3$  millennial scale variability (Figure 3.3-C) was then tuned on continuous high-resolution U/Th absolute dated speleothem records from Chinese caves (Dongge Cave (Dykoski et al., 2005), Hulu Cave (Wang et al., 2001), Sanbao Cave (Wang et al., 2008) and Linzhu Cave (Cheng et al., 2009)), normalized by summer insolation at  $65^\circ\text{N}$  (Berger and Loutre, 1991) in order to highlight abrupt variability (Barker et al., 2011) (Figure 3.3-B).

Twenty-four tie points between MD95-2042 XRF- $\%\text{CaCO}_3$  and insolation normalized speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  (Barker et al., 2011) were chosen visually on the transitions of millennial-scale events (Table 3.1, Figure 3.3), and the match was performed with the AnalySeries 2.0.4.3 Linage software developed by Paillard et al. (1996). The age model is piecewise linear between tie points (Figure 3.2). Existing  $^{14}\text{C}$  data for core MD95-2042 (Bard et al., 2013) are in agreement with our “SpeleoAge” tie points and piecewise linear age model (Figure 3.2).

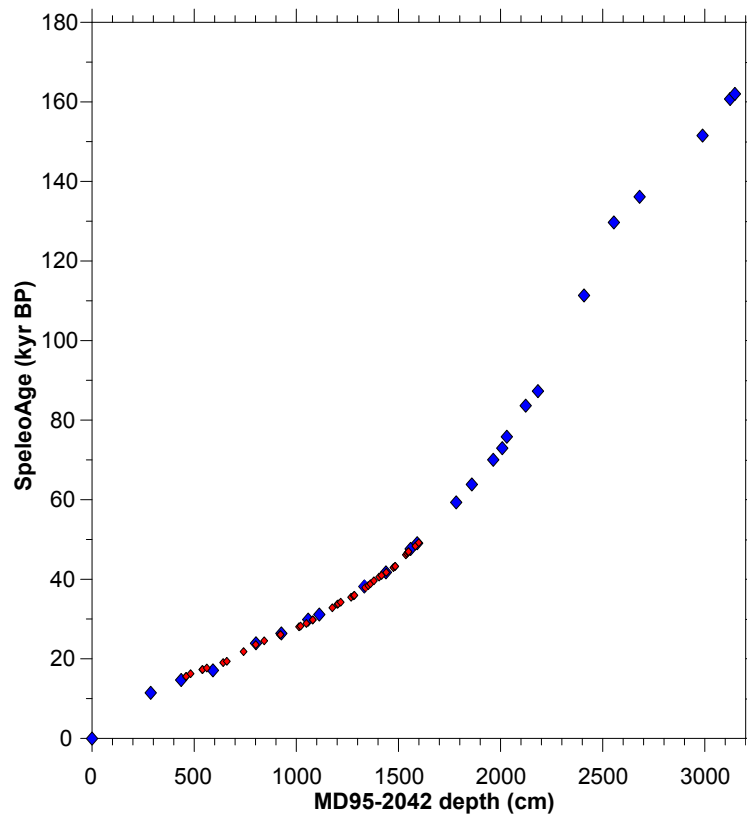


FIGURE 3.2 – *New SpeleoAge model for core MD95-2042 : piecewise linear between tie points (blue diamonds). Small red diamonds are MD95-2042  $^{14}\text{C}$  cal. ages [Bard et al., 2013].*

All centennial to millennial scale events of the last glacial/interglacial cycle (Dansgaard/Oeschger Stadials/interstadials and Heinrich Stadials) are observed in the XRF-%CaCO<sub>3</sub> record (Figure 3.3-C), and are comparable to and in-phase with available Greenland isotopic signals on the GICC05 timescale for the last 60 ky (Vinther et al., 2006; Rasmussen et al., 2006; Andersen et al., 2006; Svensson et al., 2006, 2008) (Figure 3.3-A). Phasing discrepancies between MD95-2042 XRF-%CaCO<sub>3</sub> and Greenland  $\delta^{18}\text{O}_{ice}$  are larger (up to  $\sim 1$  ky), going farther back in time (between 60 and 122 ka BP : GICC05modelext timescale for Greenland record (Rasmussen et al., 2014; Seierstad et al., 2014) (Figure 3.3-A), probably due to greater age uncertainties for this ice age model. Independent, but still in agreement with Greenland records, this new age model for core MD95-2042 provides a robust absolute chronological framework for the Iberian Margin.

### 3.3.3 $\text{U}^{k'}_{37}$ and $\text{TEX}_{86}$ analyses

Core MD95-2042 was sampled every 5 cm, equivalent to an average time resolution of 260 years (Text S3 section 3.7.4). The 401 dried samples covering the last 70 ky underwent lipid extraction with the accelerated solvent extraction method (ASE 200, Dionex), following the procedure described in Paillet and Bard (2002) (Text S4 section 3.7.5). The total lipid extracts (TLE) were subdivided into two identical aliquots, for

TABLE 3.1 – **Position of each tie point for MD95-2042 chronology, its associated SpeleoAge (kyr BP) and climatic event.** H= Heinrich Stadial, DO= Dansgaard/Oeschger interstadial

Climatic event corresponding to tie-point position (named after Martrat et al., 2007 Science)	Marine Isotopic Stage (MIS)	MD95-2042 tie points (depth, cm)	SpeleoAge (ka BP)
Core top	MIS 1	0.0	-0.045
End YD	MIS 1	287.2	11.451
Start BA/End H1 (Termination I)	MIS 1/MIS 2	436.3	14.677
Start H1	MIS 2	592.0	17.354
End H2	MIS 2	802.6	23.907
Start H2 (End DO3')	MIS 2/MIS 3	926.9	26.385
End H3 (Start DO4)	MIS 3	1058.2	29.859
Start H3 (End DO5')	MIS 3	1112.7	31.132
End H4 (Start DO8)	MIS 3	1333.1	38.174
Start DO10	MIS 3	1438.9	41.732
End H5 (Start DO12)	MIS 3	1559.7	47.628
Start H5	MIS 3	1591.8	49.060
End H6 (Start DO17)	MIS 4	1782.9	59.326
Start H6 (End DO18)	MIS 4	1859.4	63.833
End DO19	MIS 5a	1964.3	70.028
End DO20	MIS 5a	2008.4	72.950
Start DO20	MIS 5a	2030.8	75.821
Start DO21	MIS 5a/MIS 5b	2123.1	83.636
End DO22	MIS 5b/MIS 5c	2183.1	87.287
End DO25	MIS 5d/MIS 5e	2408.8	111.341
Termination II	MIS 5e/MIS 6	2554.8	129.693
End DO1	MIS 6	2680.8	136.136
Start DO2	MIS 6	2989.1	151.528
Start DO3	MIS 6	3124.0	160.724
End DO4	MIS 6	3147.4	162.001

alkenone analysis, and for subsequent purification before GDGT analysis.

### 3.3.3.1 Alkenone analyses

Gas chromatography analysis of alkenones was performed by means of a Thermo Electron Trace GC equipped with a flame ionization detector (FID), using analytical conditions similar to those described by [Sonzogni et al. \(1997\)](#). Di- and tri-unsaturated C<sub>37</sub> alkenones were quantified by peak integration of GC chromatograms and by assuming the same response factor for analytes as for the internal standard C32. Concentrations of di- and tri-unsaturated C<sub>37</sub> alkenones are given as sum in µg/g of dry weight sediment.

The  $U_{37}^{k'}$  was calculated according to [Prahl and Wakeham \(1987\)](#) :

$$U_{37}^{k'} = \frac{[C_{37:2}]}{[C_{37:2}] + [C_{37:3}]} \quad (3.1)$$

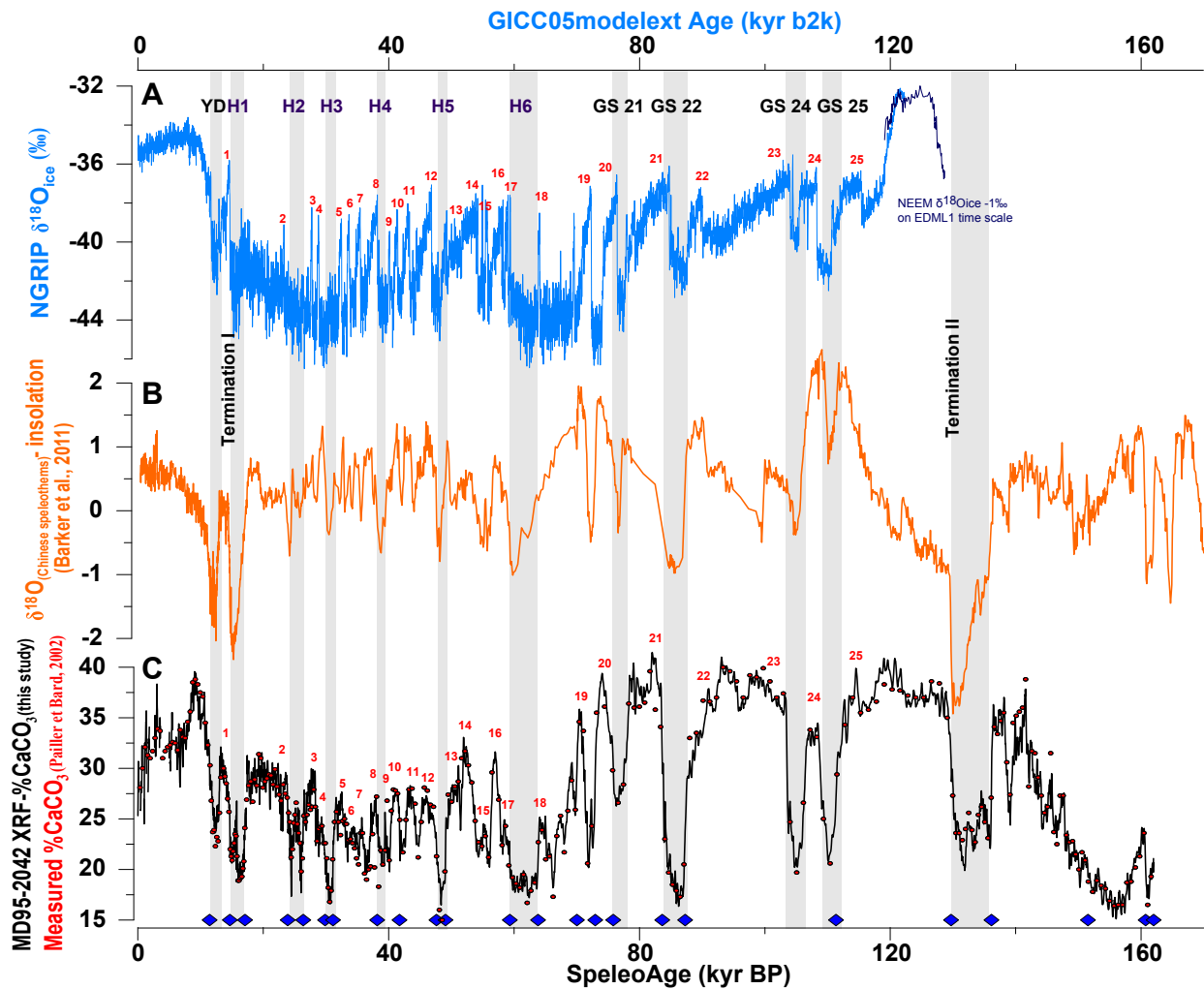


FIGURE 3.3 – **Tuning assessment for core MD95-2042.** (A) NGRIP  $\delta^{18}O_{ice}$  (blue) on the GICC05modelext timescale (GICC05 : (Vinther et al., 2006) for 0 – 7.9 kyr b2k, (Rasmussen et al., 2006) for 7.9 – 14.7 kyr b2k, (Andersen et al., 2006; Svensson et al., 2006) for 14.7 – 41.8 kyr b2k, (Svensson et al., 2008) for 41.8 – 60 kyr b2k; GICC05modelext : (Rasmussen et al., 2014; Seierstad et al., 2014) for 60 – 122 kyr b2k), NEEM  $\delta^{18}O_{ice} - 1\text{‰}$  (dark blue) on EDML1 time scale for 114 – 128 kyr b2k (NEEM Community, 2013); (B) Absolute dated Chinese speleothem  $\delta^{18}O$  normalized by insolation at  $65^{\circ}N$  in June (orange) on the SpeleoAge timescale (Barker et al., 2011); (C) MD95-2042 XRF-%CaCO<sub>3</sub> (black) (this study) and measured %CaCO<sub>3</sub> (red dots) (Pailler and Bard, 2002) on the SpeleoAge timescale. Blue diamonds are the tie points chosen by visual matching on Analyseries (Paillard et al., 1996) between MD95-2042 XRF-%CaCO<sub>3</sub> signal and the insolation normalized Chinese speleothem  $\delta^{18}O$  (Barker et al., 2011). Grey bars refer to cold events : YD= Younger Dryas, H1 = Heinrich Stadial 1. Red numbers refer to warm Dansgaard/Oeschger events also called Greenland InterStadial (GIS) events.

The precision of our analytical procedures for the SST determination had already been assessed in the framework of the international alkenone intercomparison (Rosell-Melé et al., 2001). The measurements of 40 replicates of a large, homogenized sediment sample from the core catcher of MD95-2042 gave a mean  $U^{k'}$  of  $0.557 \pm 0.010$  ( $15.25 \pm 0.26^{\circ}C$ ) and a mean alkenone  $C_{37tot}$  concentration of  $184 \pm 27$  ng/g sed. These 40 replicates presented no significant deviation over the period 2012 to 2014, exceeding the dataset acquisition

of the present paper. Finally, the lack of systematic shifts between our new high-resolution alkenone record and the one measured in 1998 (Pailler and Bard, 2002), for both standard sediment and downcore samples, rules out a significant laboratory degradation of alkenones in core MD95-2042 over the last 15 years and justifies this paper being based upon the new high-resolution alkenone record (Text S5 section 3.7.6).

#### 3.3.3.2 GDGT purification and analyses

Prior to analysis, the total lipid extracts (TLE) were separated into an apolar and a polar fraction (containing GDGTs), using the Gilson GX-271 ASPEC<sup>TM</sup> system controlled by TRILUTION<sup>TM</sup> LH software (Sanchi et al., 2013).

Polar fractions were analyzed by high performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry (HPLC/APCI-MS), following an analytical procedure similar to the one described by Ménot and Bard (2012). Concentrations of individual GDGT were determined by relating chromatogram peak areas to the concentration of the internal standard C46-GDGT, as proposed by Huguet et al. (2006b). The relative response factor (RRF) between synthetic (C46-GDGT) and natural GDGTs (GDGT-0) was determined twice a week during running time, and was taken into account in the calculation of individual GDGT concentrations, given in  $\mu\text{g/g}$  of dry weight sediment (Huguet et al., 2006b).

Selected apolar fractions were analyzed as described above, confirming the efficiency of the automatic separation made by the Gilson system. Analytical procedure at CEREGE was tested in both Round Robin for TEX<sub>86</sub> and BIT analyses, providing favorably comparable results to other laboratories (Schouten et al., 2009, 2013a).

The TEX<sub>86</sub> ratio was calculated according to Schouten et al. (2002) :

$$TEX_{86} = \frac{[GDGT - 2] + [GDGT - 3] + [GDGT - 4']}{[GDGT - 1] + [GDGT - 2] + [GDGT - 3] + [GDGT - 4']} \quad (3.2)$$

where numbers refer to the number of cyclopentane moieties in GDGTs, and GDGT-4' represents the crenarchaeol-isomer with one additional cyclohexane moiety.

More recently, Kim et al. (2010) proposed updated indices which presented higher global correlation to annual mean SST, and were calculated as follows :

$$ForT \leq 15^\circ C : TEX_{86}^L = \log \left( \frac{[GDGT - 2]}{[GDGT - 1] + [GDGT - 2] + [GDGT - 3]} \right) \quad (3.3)$$

$$ForT \geq 15^\circ C : TEX_{86}^H = \log (TEX_{86}) \quad (3.4)$$

Similarly to the alkenones, a homogenized standard sediment (from the core catcher of MD95-2042) went through chemistry and analysis. The six replicates gave an analytical precision better than  $\pm 0.005$  ( $\pm 0.4^\circ C$ )

for TEX<sub>86</sub>, and below 10% for marine GDGT concentrations.

### 3.3.4 Present and paleo Tproxy simulations for the Iberian Margin

#### 3.3.4.1 Model description, grid choice and parameterization

The numerical ocean model used in this study is the Regional Ocean Modelling System (ROMS) (Shchepetkin and McWilliams, 2005; Penven et al., 2006). ROMS is a free-surface, topography-following coordinate model, designed to resolve regional problems. ROMS solves primitive equations based on Boussinesq and hydrostatic approximations, using advection/diffusion schemes for potential temperature and salinity as well as a nonlinear equation of state.

Our numerical configuration for the Iberian Margin is close to the one used in recent studies (Nolasco et al., 2013; Rocha et al., 2013; Pires et al., 2013, 2014) : the domain is limited to (34.5°N-45.5°N), (16.5°W-5.5°W), with a resolution of 1/10° (~9 km) and 30 sigma vertical levels with a stretching factor of  $h_s = 6$  and  $h_b = 0$  to conserve a good near-surface resolution over the entire domain. The bathymetry is based on ETOPO2 (National Geophysical Data Center, 2001), with corrections near the slope and a smoothing filter  $r = \text{grad}(h)/h = 0.25$ . This resolution implies a time step of 18 minutes.

All four boundaries of the domain are set open, including the connection to the Mediterranean Sea through Gibraltar Strait, which allows Mediterranean Outflow occurrence and the flow of Mediterranean Waters over the Gulf of Cadiz and the Iberian Margin. The regional model requires an initial setup, as well as boundary conditions and forcings. These latter are extracted from observational datasets or existing global simulation results according to the considered climate state (present or past) (see section 3.3.4.2 for the definitions of each simulation and associated forcings).

#### 3.3.4.2 Present and paleo simulations : PD – LGM – HS and associated forcings

Three different climate mode simulations are conducted using different inputs applied to the same ROMS domain configuration (see section 3.3.4.1) : Present Day (PD) simulation relies on modern climatologies (COADS and WOA 2005) ; Last Glacial Maximum (LGM) and Heinrich Stadial (HS) rely on the corresponding general circulation outputs from the Institut Pierre-Simon Laplace Coupled Model version 4 (IPSL-CM4) (Marti et al., 2006, 2010) provided by L. Bopp and V. Mariotti (LSCE, Saclay, France) (Table 3.2).

PD inputs : The World Ocean Atlas 2005 (Locarnini et al., 2006; Antonov et al., 2006) is used for initial conditions for the temperature and salinity fields, and along the domain boundaries providing open boundary conditions. COADS monthly mean climatology (Slutz et al., 1985; da Silva et al., 1994) includes the surface forcing fields required for ROMS : sea level pressure, surface air temperature, radiation fluxes (longwave,

shortwave and net heat balance - the latter including latent and sensible heat transfers), water flux into the ocean (evaporation minus precipitation), sea surface temperature, sea surface salinity (including the local effect of the discharge of the world's main rivers), wind stress (zonal and meridional components), and specific humidity.

LGM and HS inputs : IPSL-CM4 outputs present all the variables required for ROMS initial setup, boundary conditions and surface forcings as presented above. IPSL-CM4 outputs are interpolated on the ROMS grid, which is similar to the PD grid, but with sea level decreased by 120m for realistic glacial coastline position and continental shelf extent.

The mean for the last 50 years (y500-y549) of the IPSL-CM4 steady-state simulation known as 'LGM' (Kageyama et al., 2009; Swingedouw et al., 2009) or 'GLA' (Mariotti et al., 2012), is used to build LGM ROMS inputs.

To produce HS ROMS inputs, we used the mean for the last 50 years (y350-y399) of the IPSL-CM4 'FWF' hosing experiment (Kageyama et al., 2009; Swingedouw et al., 2009; Mariotti et al., 2012). In this hosing experiment, starting from LGM IPSL-CM4 steady state simulation, the additional freshwater flux of 0.1 Sv (1 Sverdrup = 106 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) in the Atlantic Ocean (North of 40°N) and in the Arctic Ocean - which mimics the icebergs melting during a HS - leads to the collapse of the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC) in 250 years of simulation (from 15 Sv to 2 Sv). Years 350 to 399 are therefore in an AMOC shutdown 'equilibrium', coherent with Heinrich Stadial configurations (Bond et al., 1992; McManus et al., 2004; Gherardi et al., 2005).

#### 3.3.4.3 Tproxy encoding with parameterized production

In this study, the 'Tproxy' (modeled temperature proxy) is the modeling tool that considers the chain of processes occurring in the oceanic realm for an organic compound recording oceanic temperatures. The Tproxies are presumed to mimic organic biomarkers which would record the temperature of their environment when produced, and which would undergo mixing, advection and export to the seafloor.

Each Tproxy carrier records in situ temperature when produced. To do so, an association of two passive tracers is introduced into the model : one is the carrier mass (representing the amount of alkenones or GDGTs), and the other is the mass multiplied by the temperature (representing the temperature signal carried by organic proxies). Both tracers have extensive properties through transport processes. Therefore, dividing the latter by the former results in the recorded temperature. The Tproxy carrier undergoes mixing, advection, and has a characteristic time of degradation (exponential decrease) to represent natural remineralization of particulate organic matter. This characteristic time of degradation is set at three months for all experiments. A sensitivity test on this residence time, between one month and one year, gave comparable mean temperature results for Tproxies on the seafloor ( $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ). The sinking speed is 5 m per day, equivalent to the sinking

rate of small particulate organic carbon (POC) in the PISCES biogeochemical model (Aumont et al., 2003; Aumont and Bopp, 2006).

The Tproxy tool is thought to represent either alkenone-based or GDGT-based organic proxies, and the many possible configurations allow us to test the effect of season and depth of production for each Tproxy carrier on its final temperature record on the seafloor.

As seen in section 3.2,  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  SST reconstructions are sometimes biased towards temperatures encountered at greater depth (especially  $TEX_{86}$ , between surface and 200m depth), or towards the cold or the warm season. Thus, a combination of two depths (Surface and 0-200m) and three seasons (Annual, Summer and Winter) are tested with the Tproxy tool, to cover the range of possible production conditions. We run six parameterized functions of production for each climate mode (Table 3.2). First, a constant Tproxy production on the whole surface of the oceanic domain is considered, with three seasons tested : Annual Surface Production (ASP), Summer Surface Production (SSP), and Winter Surface Production (WSP). Second, a constant Tproxy production on the 0-200m depth interval of the marine field is tested, again with three seasons considered : Annual 0-200m Depth Production (ADP), Summer 0-200m Depth Production (SDP), and Winter 0-200m Depth Production (WDP) (Table 3.2). The constant surface production rate is set at  $10^{-9}$  mg/m<sup>2</sup>/s (same order of magnitude than fluxes from Phytoplankton to POC pools), which lead to proxy carrier mean concentrations similar to  $10^{-5}$  mg/m<sup>3</sup> in steady state simulation with constant production all year long.

In order to be directly comparable to sedimentary organic proxy results, Tproxy results are shown as the annually averaged temperature of the Tproxy carrier flux at the water-sediment seafloor interface. We do not include sediment reworking, transport or diagenetic processes in the Tproxy tool.

#### 3.3.4.4 Conducted simulations

Modern climatologies (e.g. World Ocean Atlas 2005, 1°x1° resolution) or General Circulation Models for past climate states (e.g. IPSL-CM4, 2°x1.5° resolution) (Figure 3.1-C) do not allow to represent the specific fine oceanographic features off Portugal in terms of currents and temperatures with adequate resolution (summer upwelling along the coast, upwelling filaments, meanders, offshore currents). The regional ocean model ROMS has been chosen for its capacity to represent such fine oceanographic features at meander scale (1/10° resolution) (Figure 3.1-B) with monthly and inter-annual variability. This is particularly required when considering the intermediate position of the core, which was taken at a location between in-shore and off-shore with relation to the coastal upwelling.

Table 3.2 presents a summary of Tproxy experimental design and conducted simulations. Each simulation is run for 125 years, and provides monthly mean outputs. For all three climate modes (PD, LGM, HS : see section 3.3.4.2), the total kinetic energy of the Iberian Margin oceanic volume stabilizes in three years of



### 3.4. Results

simulation time, the circulation reaching a steady state, with interannual variability of <5%. The six Tproxy experiments are conducted on the three previously described climate modes for the final 15 years (year 111 to 125). Both Tproxy passive tracers stabilize after three years of simulation. Therefore, the following results and discussion will be based on the monthly mean of the final 10 years of simulation (years 116 to 125).

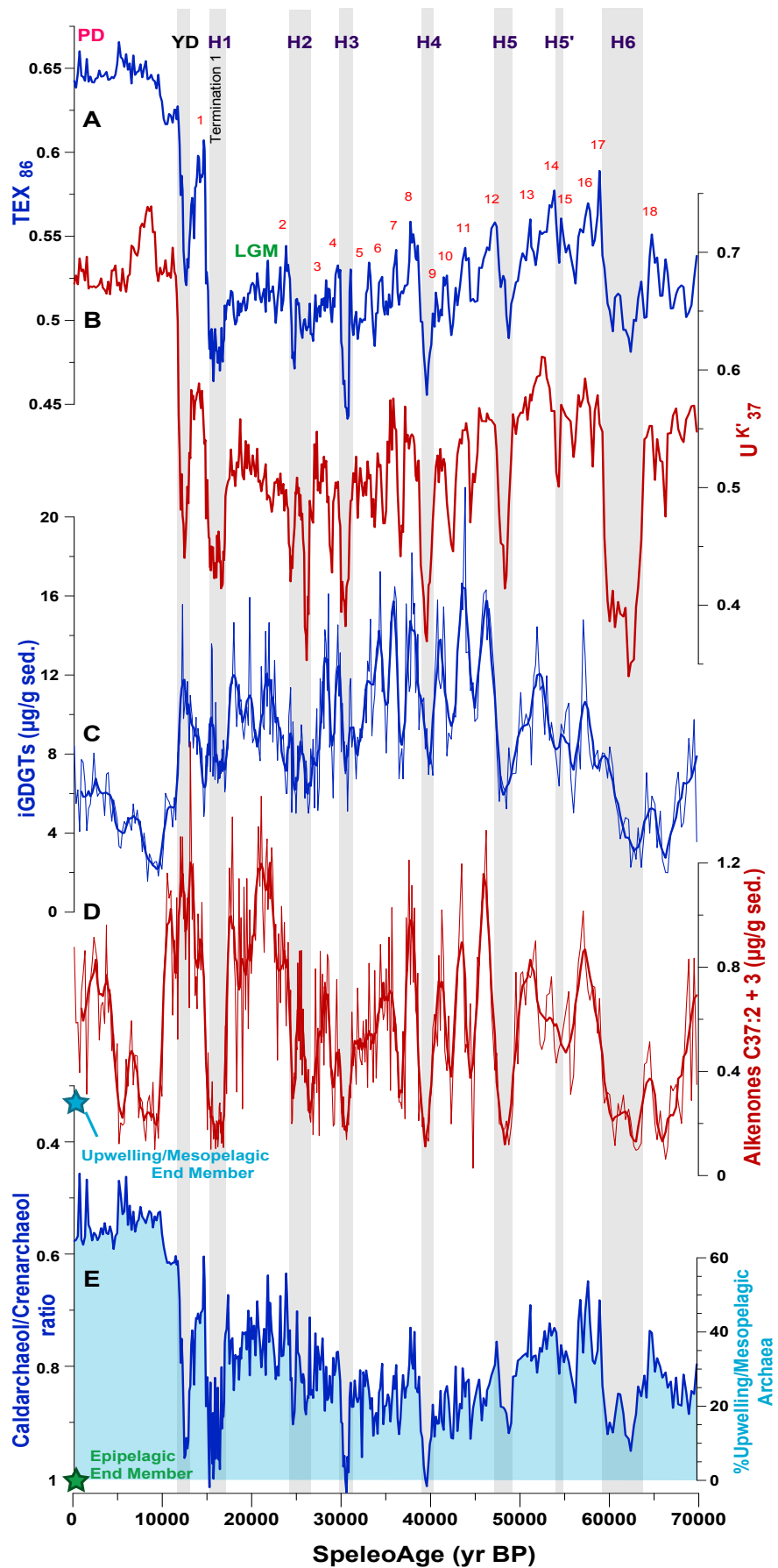
TABLE 3.2 – *Conducted ROMS simulations and Tproxy experimentation*

Climate mode	ROMS physics		Simulation time	Tproxy					
	Forcings	Simulation time		Annual	Summer	Winter	Annual	Summer	Winter
				Surface Production			0-200m Production		
PD	WOA 2005 COADS	125 years	y111-y125	PD_ASP	PD_SSP	PD_WSP	PD_ADP	PD_SDP	PD_WDP
LGM	'LGM' IPSL-CM4	125 years	y111-y125	LGM_ASP	LGM_SSP	LGM_WSP	LGM_ADP	LGM_SDP	LGM_WDP
HS	'FWF' IPSL-CM4	125 years	y111-y125	HS_ASP	HS_SSP	HS_WSP	HS_ADP	HS_SDP	HS_WDP

## 3.4 Results

### 3.4.1 $TEX_{86}$ and $U^{k'}_{37}$ Indices and associated biomarker concentrations

Core MD95-2042 biomarker results are presented in Figure 3.4 for both indices and associated compound concentrations. For the last 70 ky,  $TEX_{86}$  ranges between 0.44 and 0.67 (Figure 3.4-A), while  $U^{k'}_{37}$  varies between 0.34 and 0.74 (Figure 3.4-B). For both biomarkers, the average value is higher during the Holocene (Interglacial period) ( $n=56$ ,  $0.64 \pm 0.01$  for  $TEX_{86}$  and  $0.69 \pm 0.02$  for  $U^{k'}_{37}$ ) than during the last glacial (except Heinrich Stadials) ( $n=239$ ,  $0.52 \pm 0.02$  for  $TEX_{86}$  and  $0.52 \pm 0.04$  for  $U^{k'}_{37}$ ), which in turn is higher than during Heinrich Stadials ( $n=68$ ,  $0.49 \pm 0.02$  for  $TEX_{86}$  and  $0.42 \pm 0.03$  for  $U^{k'}_{37}$ ). Both  $TEX_{86}$  and  $U^{k'}_{37}$  show in-phase abrupt climate variability for the last glacial and termination 1, which is characteristic of the North Atlantic signal : synchronous cold events (Dansgaard/Oeschger Stadials), and warm events (Dansgaard/Oeschger Interstadials, red numbers on Figure 3.4-A), as well as intense North Atlantic cold events (Heinrich Stadials, areas shaded grey, and purple numbers on Figure 3.4), are observed, as previously reported for the Iberian Margin (e.g., Pailler and Bard, 2002; Martrat et al., 2007). Raw  $TEX_{86}$  and  $U^{k'}_{37}$  signals display a significant positive correlation for the last 70 ky ( $R^2=0.79$ ,  $n=400$ ) (Figure 3.6-A).



### 3.4. Results

---

FIGURE 3.4 – **Biomarker results for core MD95-2042.**  $TEX_{86}$  (A) and  $U^{k'}_{37}$  (B) indices, and biomarker concentrations (thick line = least squared 2-3 smoothing on 11 points) : isoprenoid GDGTs (C) and alkenones  $C_{37:2} + C_{37:3}$  (D). Caldarchaeol/Crenarchaeol ratio (on the left hand side axis) or contribution of Upwelling/Mesopelagic Archaea to  $TEX_{86}$  signal (on the right hand axis) (E) calculated after using a bipolar mix model between two Caldarchaeol/Crenarchaeol ratio end members : light blue and green stars represent “pure” Upwelling/Mesopelagic Archaea and Epipelagic Archaea end members respectively, as proposed by Turich et al. (2007). Grey bars refer to cold events : YD= Younger Dryas, H1 = Heinrich Stadial 1. Red numbers refer to warm Dansgaard/Oeschger events, also called Greenland InterStadial (GIS) events. PD = Present Day ; LGM = Last Glacial Maximum.

The BIT values are low, ranging from 0.01 to 0.06 with average BIT values identical for the Holocene ( $0.03 \pm 0.006$ ,  $n=56$ ) and the last glacial ( $0.02 \pm 0.008$ ,  $n=307$ ) (not shown).

Concentrations of the marine isoprenoid GDGTs vary between 1.6 and 21.5  $\mu\text{g/g}$  dry sediment (Figure 3.4-C), while those of  $C_{37}$  alkenones range between 0.1 and 1.7  $\mu\text{g/g}$  dry sediment (Figure 3.4-D). Smoothed concentrations (least squares 2-3 procedure on 11 points (Savitzky and Golay, 1964)) of iGDGTs and  $C_{37}$  alkenones exhibit a positive correlation ( $R^2=0.26$ ,  $n=391$ ) (Figure 3.6-D). Both concentrations are higher during the glacial period excluding Heinrich Stadials ( $n=234$ ,  $9.95 \pm 2.70 \mu\text{g/g}$  for iGDGTs and  $0.63 \pm 0.24 \mu\text{g/g}$  for  $C_{37}$  alkenones) than during the Holocene ( $n=51$ ,  $4.67 \pm 1.31 \mu\text{g/g}$  for iGDGTs and  $0.51 \pm 0.24 \mu\text{g/g}$  for  $C_{37}$  alkenones). Abrupt climate variability of the last glacial is also marked in both smoothed concentrations, with higher values during Dansgaard/Oeschger Interstadials, and low concentrations during Heinrich Stadials ( $n=68$ ,  $7.41 \pm 1.81 \mu\text{g/g}$  for iGDGTs and  $0.24 \pm 0.09 \mu\text{g/g}$  for  $C_{37}$  alkenones) (Figure 3.4-C and D, and Figure 3.9-B2 and B4).

The Caldarchaeol/Crenarchaeol ratio (GDGT-0/GDGT-4) was proposed by Turich et al. (2007) to evaluate the variation of archaeal group contributions to the GDGT-based SST reconstructions. Turich et al. (2007) proposed two end member values for Upwelling/Mesopelagic origin or for Epipelagic origin (blue and green stars, respectively, on Figure 3.4-E), from which a binary mixing model is applied to the Caldarchaeol/Crenarchaeol ratio. The contribution (%) of Upwelling/Mesopelagic archaeal species is shown in Figure 3.4-E (right hand axis). The Caldarchaeol/Crenarchaeol ratio shows high variability for the last 70 ky, with values between 0.46 and 1.02 (0 to 81% of Upw./Mesopel. Archaea) (Figure 3.4-E). A smaller ratio (higher Upw./Mesopel. contribution) is observed for the Holocene ( $n=56$ ,  $0.55 \pm 0.04$ , i.e.  $67 \pm 5\%$  Upw./Mesopel.) than for the last glacial ( $n=239$ ,  $0.81 \pm 0.06$ , i.e.  $28 \pm 9\%$  Upw./Mesopel.) or for Heinrich Stadials ( $n=68$ ,  $0.90 \pm 0.06$ , i.e.  $14 \pm 8\%$  Upw./Mesopel.) (Figure 3.4-E).

#### 3.4.2 SST- $TEX_{86}$ and SST- $U^{k'}_{37}$ reconstructions

Based on  $TEX_{86}$  and  $U^{k'}_{37}$  indices, different empirical calibration equations exist to reconstruct past temperatures (Table 3.3, bold equations are plotted on Figure 3.5). These different calibrations lead to dif-

ferent absolute temperature reconstructions based on the same index.

TABLE 3.3 – **Published  $TEX_{86}$  and  $U^{k'}_{37}$  temperature calibrations.** Bold lines refer to equations illustrated in Figure 3.5.

Reference	Index	Temperatures used for calibration	Type	Statistics	Equation	Temperature range (°C)
<b>TEX</b>						
<b>Schouten et al., (2002) EPSL</b>	TEX86	Annual mean SST	Global, core top	Linear Regression	<b>SST = (TEX86 - 0.28) / 0.015 (n=44, r2=0.92, STD=2.0°C)</b>	[ 0 ; 30 ]
Wuchter et al., (2004) Paleoceanography	TEX86	In situ temperature	Culture (mesocosm) [10-30°C]	Linear Regression	T = (TEX86 - 0.1) / 0.015 (n=15, r2=0.79)	[ 10 ; 25 ]
Wuchter et al., (2005) Paleoceanography	TEX86	Annual mean SST	Particulate organic matter in marine water column (<100m) + core tops	Linear Regression	SST = (TEX86 - 0.29) / 0.015 (n=61, r2=0.92)	[ 5 ; 30 ]
Schouten et al. (2007) OG	TEX86	In situ temperature	Culture (mesocosm) [10-40°C]	Linear Regression	T = (TEX86 - 0.064) / 0.017 (n=21, r2=0.86)	[ 10 ; 30 ]
<b>Kim et al., (2008) GCA</b>	TEX86	Annual mean SST	Global, core top	Linear Regression	<b>SST = 56.2 x TEX86 - 10.8 (n=223, r2=0.935, STD=1.7°C)</b>	[ 0 ; 30 ]
Liu et al., (2009) Science	TEX86	Annual mean SST	Global, core top	Linear Regression	SST = -16.3 x (1 / TEX86) + 50.5 (n=287, r2 = 0.817)	[ 5 ; >30 ]
<b>Kim et al., (2010) GCA</b>	TEX(L)86	Annual mean SST	Global, core top	Linear Regression	<b>SST = 67.5 x TEX(L)86 + 46.9 (n=396, r2=0.86, STD=4.0°C)</b>	< 15
	TEX(H)86	Annual mean SST	Global, core top	Linear Regression	<b>SST = 68.4 x TEX(H)86 + 38.6 (n=255, r2=0.87, STD=2.5°C)</b>	[ 15 ; 28 ]
Kim et al., (2010) GCA (data from Wuchter et al., (2004); and Schouten et al., (2007))	TEX(H)86	In situ temperature	Culture (mesocosm)	Linear Regression	T = 52.0 x TEX(H)86 + 42.0 (n=21, r2=0.84)	[ 10 ; 30 ]
<b>Kim et al., (2012) EPSL</b>	TEX(H)86	0-200m annual mean temperature (WOA 2009)	Global, core top	Linear Regression	<b>0-200m T = 54.7 x TEX(H)86 + 30.7 (n=255, r2=0.84)</b>	[ 5 ; 25 ]
<b>Tierney et Tingley (2014) GCA</b>	TEX86	Annual mean SST (WOA 2009)	Spatially evolving, core top	Bayesian	x	all
<b>Uk</b>						
Prahl et Wakeman (1987) Nature	Uk37	In situ temperature	Culture E. huxleyi	Linear Regression	T = (Uk37 + 0.11) / 0.04	[ 8 ; 25 ]
	Uk37	In situ temperature	Culture E. huxleyi	Linear Regression	T = (Uk37 + 0.043) / 0.033	[ 8 ; 25 ]
<b>Prahl et al., (1988) GCA</b>	Uk37	In situ temperature	Culture E. huxleyi	Linear Regression	<b>T = (Uk37 + 0.039) / 0.034 (r2=0.994)</b>	[ 8 ; 25 ]
Rossell-Melé et al., (1995) GCA	Uk37	Annual mean SST	North-Eastern Atlantic, core top	Linear Regression	SST = (Uk37) - 0.162) / 0.029 (n=109, r2=0.958)	[ 0 ; 28 ]
<b>Müller et al., (1998) GCA</b>	Uk37	Annual mean SST	Global, core top	Linear Regression	<b>SST = (Uk37 + 0.044) / 0.033 (n=370, r2=0.958, STD = 1.5°C)</b>	[ 0 ; 29 ]
<b>Conte et al., (2006) G3</b>	Uk37	Annual mean SST	Global, core top	Linear Regression	<b>SST = 29.876 x Uk37 - 1.334 (n=592, r2=0.97, STD = 1.1°C)</b>	[ 0 ; 30 ]

Concerning  $TEX_{86}$ , the different versions of the  $TEX_{86}$  index ( $TEX_{86}$ ,  $TEX^L_{86}$ ,  $TEX^H_{86}$ ) and associated calibrations (Table 3.3) give very different temperature ranges for the last 70 ky of core MD95-2042 based on the same iGDGT distributions (Figure 3.5-A). The temperature relationship based on mesocosm experiments ((Kim et al., 2010) after (Wuchter et al., 2004; Schouten et al., 2007)) gives higher values (between 23.5°C and 32.8°C) than global core top sediment linear calibrations based on annual mean SSTs (10.8°C – 25.7°C (Schouten et al., 2002), or 14.0°C – 26.6°C (Kim et al., 2008) for  $TEX_{86}$  index ; 14.1°C – 26.8°C for  $TEX^L_{86}$  (Kim et al., 2010) ; 14.3°C – 26.5°C for  $TEX^H_{86}$  (Kim et al., 2010)) (Figure 3.5-A).  $TEX^H_{86}$  calibration based on mean annual 0-200m temperature (Kim et al., 2012b) shows smaller values (between 11.3°C and 21.0°C) (Figure 3.5-A). The different global linear calibrations tested for  $TEX_{86}$ –SST reconstructions (Table 3.3 and Figure 3.5) give a wide range of results for MD95-2042 core top samples. Using annual mean SST-based calibrations, modern  $TEX_{86}$  temperature reconstructions (Late Holocene, n=35, STD = ±0.4°C) (± standard calibration error) are between 24.5°C ±2.0°C and 25.6°C ±1.7°C for  $TEX_{86}$  (Schouten et al. (2002) and (Kim et al., 2008), respectively) and 25.7°C ±2.5°C and 26.1°C ±4.0°C for  $TEX^H_{86}$  and  $TEX^L_{86}$ , respectively (Kim et al., 2010) (Figure 3.5). The mesocosm calibration gives even warmer results of around 32.2°C [(Kim et al., 2010) after (Wuchter et al., 2004; Schouten et al., 2007)], while global annual mean 0-200m temperature-based calibration gives 20.4°C for the modern samples (n=35) (Kim et al., 2012b) (Figure 3.5). All these results are unrealistically warm, even when calibration errors are taken into account, when compared to present day temperature observations at MD95-2042 location (satellite annual mean SST of 18.0°C, and annual mean 0-200m temperature of 15.3°C) (Casey and Cornillon, 1999; Armstrong and Vazquez-Cuervo, 2001; Locarnini et al., 2006; Casey et al., 2010)) (Figure 3.8). It can thus

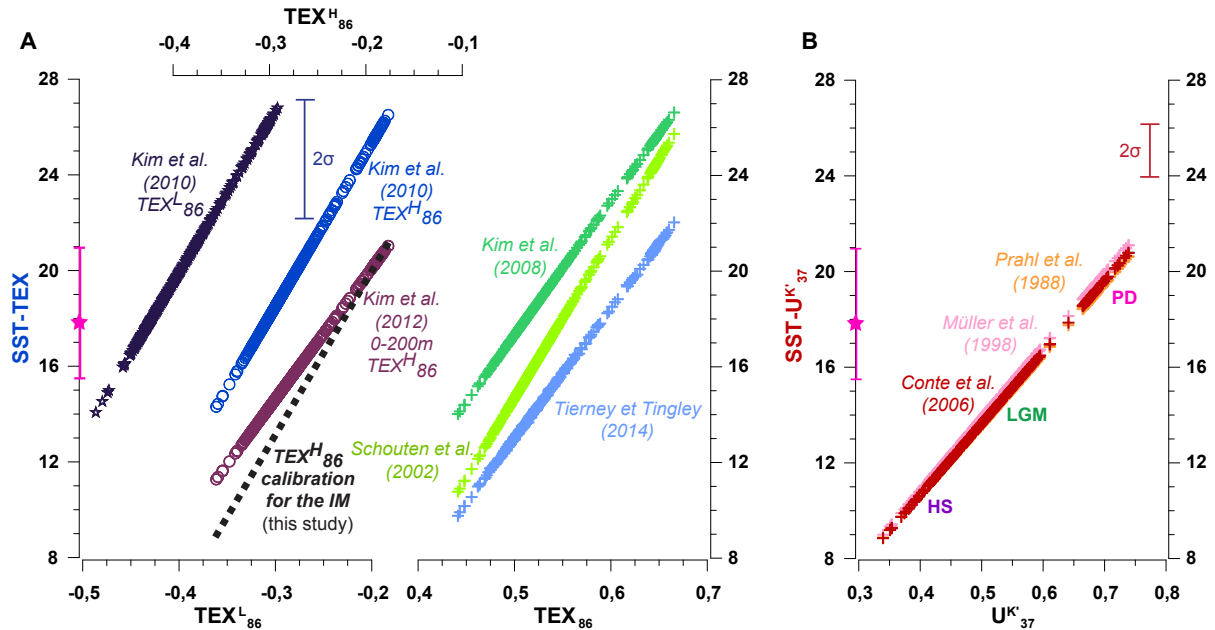


FIGURE 3.5 – **SST reconstructions for core MD95-2042 based on different published linear calibrations.** SST-TEX<sub>86</sub> versus TEX index (A) : dark purple stars for TEX<sup>L</sup><sub>86</sub> annual mean SST calibration (Kim et al., 2010) ; dark blue circles for TEX<sup>H</sup><sub>86</sub> annual mean SST calibration (Kim et al., 2010) and associated dark blue 2σ error bar, purple circles for TEX<sup>H</sup><sub>86</sub> 0-200m annual mean calibration (Kim et al., 2012b), and black dotted line for TEX<sup>H</sup><sub>86</sub> annual mean SST calibration for the Iberian Margin (this study) ; green crosses (Kim et al., 2008), light green crosses (Schouten et al., 2002) and light blue crosses (Tierney and Tingley, 2014) for TEX<sub>86</sub> annual mean SST calibrations. SST-U<sup>k'</sup><sub>37</sub> versus U<sup>k'</sup><sub>37</sub> (B) : orange crosses for U<sup>k'</sup><sub>37</sub> culture calibration (Prahl et al., 1988), pink crosses (Müller et al., 1998) and red crosses with associated red 2σ error bar (Conte et al., 2006) for sedimentary U<sup>k'</sup><sub>37</sub> annual mean SST calibration. The pink stars represent the present day annual mean SST at the core location, while the associated pink bars show the maximum and minimum monthly SST at the core location. PD = Present Day ; LGM = Last Glacial Maximum, HS = Heinrich Stadial.

be seen that all TEX linear calibrations (referring to all TEX indices : TEX<sub>86</sub>, TEX<sup>L</sup><sub>86</sub>, TEX<sup>H</sup><sub>86</sub>) lead to significantly higher temperature results for core MD95-2042 than with U<sup>k'</sup><sub>37</sub>-SST (Figure 3.5, Figure 3.9). However, using the recently developed Bayesian spatially-varying calibration (Tierney and Tingley, 2014) (with BAYSPAR inputs : Prior STD of 5°C, Minimum number of core-top data = 1, Maximum distance = 500 km ; Number of samples for Monte Carlo draw = 5000), the temperature range covered by MD95-2042 TEX<sub>86</sub> data for the last 70 ky is between 9.7°C and 22.0°C (Figure 3.5-A), which is closer to U<sup>k'</sup><sub>37</sub>-SST reconstructions (Figure 3.5-B). Modern TEX<sub>86</sub>-temperatures are around 21.0°C ±3.5°C (mean calculated error on the calibration holding 90% of the Bayesian signal variance), which is comparable to Present Day annual mean SST at the core location (18.0°C) - within error.

In the following sections, we have chosen to present and discuss our TEX-based temperature results

with the most recent global linear calibration for annual mean SST reconstructions (TEX<sup>H</sup><sub>86</sub>, (Kim et al., 2010)) (Figure 3.5-A, dark blue circles), which is of late the most commonly used calibration for temperature reconstructions based on isoprenoid GDGTs (Huguet et al., 2011; McClymont et al., 2012; Nakanishi et al., 2012a; Seki et al., 2012; Yamamoto et al., 2012; Grauel et al., 2013; Lopes dos Santos et al., 2013; Nieto-Moreno et al., 2013; Shaari et al., 2013; Smith et al., 2013; Zhang et al., 2013; Basse et al., 2014; Hernández-Sánchez et al., 2014; O'Brien et al., 2014; Zhang et al., 2014b; Ho and Laepple, 2015), and to compare these results with the Bayesian calibration-derived temperatures which take regional effects into account (Tierney and Tingley, 2014) (Figure 3.9-A, light blue).

Concerning U<sup>k'</sup><sub>37</sub>, both calibrations based either on cultured organisms at different temperatures (Prahla et al., 1988), or on worldwide core top data compared to annual mean SST (Müller et al., 1998; Conte et al., 2006), give comparable temperature results for core MD95-2042 for the last 70 ky, of between 8.8°C and 20.7°C (Figure 3.5-B), as well as for modern samples (core top and Late Holocene : 18.9 ± 0.3°C, n=35). For the following discussion, the most recent and complete (large dataset) calibration is used (Conte et al., 2006) for the reconstruction of past annual mean SSTs for core MD95-2042 (Figure 3.9-A).

### 3.4.3 Evaluation of present and paleo simulations

The validity of simulated ocean physics, especially in terms of temperature and currents, is a crucial point which needs to be assessed prior to any consideration of Tproxy results. Indeed, Tproxies record modeled in situ temperature when their mass is produced, and they undergo advection through surface and subsurface currents prior to export to the seafloor.

Our modeled Present Day (PD) circulation reproduces the Azores Current (AzC), the Portugal Current (PC) and the starting point of the Canary Current (CC) (Figure 3.1-B1), as well as the coastal transition zone seasonality (winter poleward flow and summer upwelling-associated, equatorward flow). This is coherent both with observations and also with a previous study showing that whatever the modern forcing for ROMS on the Iberian Basin (9 GCMs and COADS climatology tested), these seasonal circulation features are always represented for present day simulations (Pires et al., 2014). The resolution of ROMS (1/10°) reproduces fine seasonal oceanic structures specific to the Iberian Margin that cannot be captured by the coarser resolution of global climatologies (e.g. COADS resolution = 0.5°x0.5°, World Ocean Atlas 2005 resolution = 1°x1°) or General Circulation Models (e.g. IPSL-CM4 resolution = 2°x1.5°, Figure 3.1-C). This high resolution (1/10° ≈ 9km) of the regional model allows direct comparison in terms of temperature with satellite SST climatologies. The modeled PD annual mean SSTs (Figure 3.1-B1) are comparable (±1°C) to the 9km-resolution satellite SST (Pathfinder climatology (Casey and Cornillon, 1999; Armstrong and Vazquez-Cuervo, 2001)), except along the coast (-2.5°C) due to an overestimation of the summer upwelling (coast-to-offshore gradient increase of 5°C in August). Similarly, PD annual mean subsurface temperatures

### 3.4. Results

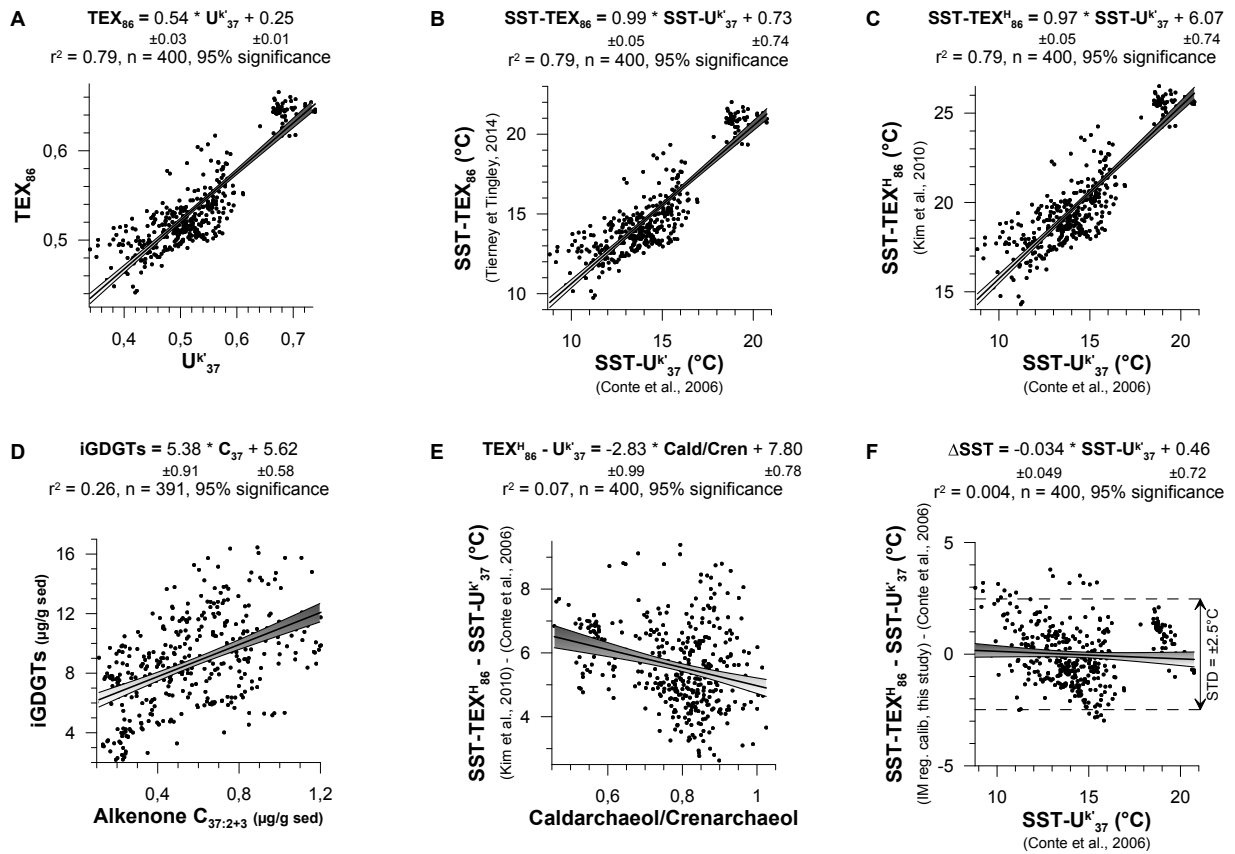


FIGURE 3.6 – *Correlations between different biomarker parameters in core MD95-2042 during the last 70 ka BP.* (A)  $TEX_{86}$  and  $U^{k'}_{37}$ , (B)  $SST-TEX_{86}$  (Tierney and Tingley, 2014) and  $SST-U^{k'}_{37}$  (Conte et al., 2006), (C)  $SST-TEX^H_{86}$  (Kim et al., 2010) and  $SST-U^{k'}_{37}$  (Conte et al., 2006), (D)  $iGDGTs$  concentration and Alkenones  $C_{37:2+3}$  concentration ( $\mu\text{g/g}$  sediment), (E)  $SST-TEX^H_{86} - SST-U^{k'}_{37}$  (Kim et al., 2010; Conte et al., 2006) and  $\text{Caldarchaeol/Crenarchaeol}$  ratio, (F)  $SST-TEX^H_{86} - SST-U^{k'}_{37}$  (this study's regional calib.; Conte et al., 2006) and  $SST-U^{k'}_{37}$  (Conte et al., 2006).

(mean from surface to 200m depth) are analogous ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) to those recorded in the World Ocean Atlas 2005 (Locarnini et al., 2006), but are slightly colder ( $-2.5^\circ\text{C}$ ) along the coast, due to the summer upwelling. At core MD95-2042 location (offshore the upwelling zone), comparable (maximum  $\pm 1.5^\circ\text{C}$ ) temperature variations and seasonal amplitudes are observed for both the model and climatologies ( $\sim 6^\circ\text{C}$  for SST and  $\sim 1.5^\circ\text{C}$  for the 0-200m interval), for annual or monthly means, as well as for surface or subsurface depth interval (Figure 3.7-A1 and Table 3.4).

LGM and HS surface and subsurface circulations also exhibit strong seasonality, with the maintenance of the summer upwelling and winter poleward circulation along the coast, but without the sizeable offshore currents (PC, AzC, CC) (Figure 3.1-B2 and B3). In the same way as for PD, the annual mean SSTs from ROMS paleo simulations are about  $1^\circ\text{C}$  lower than the associated IPSL-CM4 simulations, and about  $1.5^\circ\text{C}$  colder along the coast due to summer upwelling occurrence in the regional simulations in contrast to the GCM.

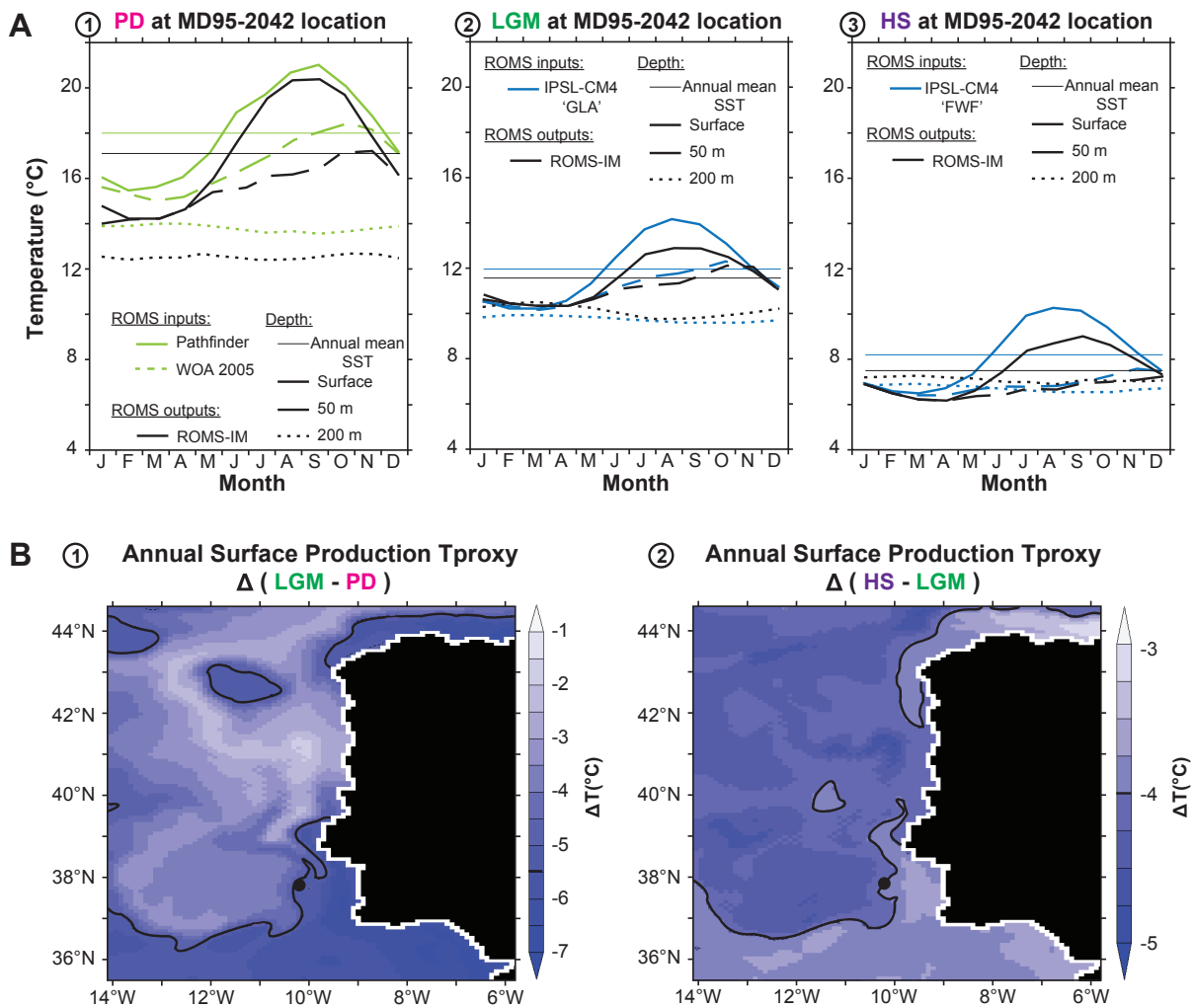


FIGURE 3.7 – **Temperature comparison between forcings (modern climatology – IPSL-CM4) and ROMS outputs (mean of the last 10 years simulation, y116-y125) at MD95-2042 location, for 3 climate modes (A) : PD = Present Day (1), LGM= Last Glacial Maximum (2), HS= Heinrich Stadial (3). Climate mode effect on Tproxy results (B) : LGM-PD (1) and HS-LGM (2) differences for Annual Surface Production Tproxy (mean y116-y125). The black line represents the temperature difference between climate modes recorded at the core location ( $\Delta(LGM-PD) = -5.5^{\circ}C$  and  $\Delta(HS-LGM) = -4^{\circ}C$ ).**

ROMS annual mean 0-200m paleo temperatures give comparable results ( $\pm 0.5^{\circ}C$ ) to their IPSL-CM4 forcings, but are slightly colder (up to  $-1^{\circ}C$ ) along the coast during summer coastal upwelling. Again, core MD95-2042 location is offshore the transition zone, and surface and subsurface temperatures do not exhibit differences with IPSL-CM4 larger than  $1.5^{\circ}C$  and  $0.5^{\circ}C$  respectively, with comparable seasonality (Figure 3.7-A2 and A3 and Figure 3.8). In the North Atlantic Ocean and Europe, at Iberian latitudes, IPSL-CM4 in the LGM mode gives temperature results comparable to various paleoclimatic records for the corresponding climate state (MARGO database for SST, and pollen data for continental temperatures) (Kageyama et al., 2006). Moreover, other studies comparing IPSL-CM4 results (in LGM and/or HS mode) with asso-



ciated proxy data show reasonable agreement (Otto-Bliesner et al., 2009; Mariotti et al., 2012; Kageyama et al., 2009, 2013a,b; Mariotti, 2013; Marzin et al., 2013; Woillez et al., 2013), further validating IPSL-CM4 outputs for LGM and HS modes. Therefore, as IPSL-CM4 is thought to represent past climatology and hydrology reasonably well, and ROMS outputs give comparable results to this GCM, we consider that ROMS paleo simulations give a reasonable paleohydrology for LGM and HS upon which Tproxy signals are based.

#### 3.4.4 Tproxy results

For all three climate modes, oceanic temperature characteristics (seasonality, annual mean, spatial distribution) are preserved and transmitted between ROMS inputs (modern climatologies or IPSL-CM4), ROMS outputs (simulated temperatures), and the tested Tproxies, as being particularly well observed for core MD95-2042 location (Table 3.4, and Figure 3.8 for annual means).

Tproxy with Annual Surface Production, for the Present Day, duplicates the SST annual means on the whole Iberian Margin. At MD95-2042 location, it gives 17.4°C, comparable to the satellite annual mean SST value of 18°C (Table 3.4 and Figure 3.8).

The difference between Summer Surface Production and Winter Surface Production Tproxies for PD is comparable to the SST seasonality for the Iberian domain, except for along the coast, where values of SST seasonality lower than the climatology are observed ( $\sim 2^\circ\text{C}$ ) due to the cold summer waters of the intense upwelling simulated by ROMS-PD. This Tproxy difference is  $\sim 6^\circ\text{C}$  at MD95-2042 location, similar to Pathfinder climatology and to ROMS modeled SST seasonal amplitudes (Table 3.4).

Tproxy with Annual 0-200m Production shows values comparable to temperatures of the 0-200m depth interval at MD95-2042 location, of around 15°C for ROMS inputs and outputs for PD simulation (Table 3.4 and Figure 3.8).

The seasonal amplitude for the subsurface is captured by Tproxies with 0-200m depth production (Summer 0-200m Production minus Winter 0-200m Production), showing much lower values than at the surface for PD : between 0.5 and 2°C for the Iberian Margin domain, and 1°C at MD95-2042 location (Table 3.4).

For LGM and HS states, similar comparison between ROMS inputs, outputs and Tproxies can be conducted in the same way as previously described for PD. Simulated annual mean temperatures are transmitted to the Tproxies with Annual Production, for both Surface and 0-200m depth productions, as observed at MD95-2042 location (Table 3.4 and Figure 3.8, green and purple colors for LGM and HS, respectively). Similar seasonal amplitudes between ROMS temperature outputs and both Tproxies with Surface and 0-200m Production are observable ( $\sim 3^\circ\text{C}$  and  $\sim 0.5^\circ\text{C}$ , for Surface and 0-200m respectively) (Table 3.4).

Considering temperature amplitudes between climate modes, LGM Annual Surface Production Tproxy shows temperatures colder than for PD : between  $-2^\circ\text{C}$  and  $-7^\circ\text{C}$  for the Iberian domain, with variability at meander scale (Figure 3.7-B1). At MD95-2042 location, this difference is equal to  $-5.5^\circ\text{C}$  (Figure 3.8),

TABLE 3.4 – *ROMS temperature inputs and outputs and Tproxy results at MD95-2042 location*

Climate mode	Season	Depth	Model input T°C	ROMS output T°C	Tproxy (°C)
<b>PD</b>	<i>Pathfinder</i>				
	Annual	Surface Prod.	18.0	17.1	17.4
	Max/Summer		21.0	20.4	20.8
	Min/Winter		15.5	14.2	14.9
	<i>WOA 05</i>				
	Annual	0-200m Prod.	15.3	14.3	14.7
Max/Summer	16.0		15.1	15.3	
Min/Winter	14.7		13.6	14.2	
<b>LGM</b>	<i>IPSL-CM4 'GLA'</i>				
	Annual	Surface Prod.	12	11.6	11.8
	Max/Summer		14.2	12.9	13.3
	Min/Winter		10.2	10.3	10.4
	Annual	0-200m Prod.	10.5	10.6	10.8
	Max/Summer		10.9	10.8	11.0
Min/Winter	10.1		10.3	10.4	
<b>HS</b>	<i>IPSL-CM4 'FWF'</i>				
	Annual	Surface Prod.	8.2	7.5	7.8
	Max/Summer		10.3	9.0	9.5
	Min/Winter		6.4	6.1	6.5
	Annual	0-200m Prod.	6.9	6.8	7.0
	Max/Summer		7.2	7.1	7.2
Min/Winter	6.6		6.6	6.8	

which is only found Southwest or North of the Iberian Peninsula (see Figure 3.7-B1, black line). Heinrich minus Glacial (HS-LGM) differences for Annual Surface Production Tproxy are also subject to local variability on the studied area, with values between -3°C and -5°C, and equal to -4°C at MD95-2042 location (Figure 3.7-B2 and Figure 3.8). Therefore, even at the regional scale of the Iberian Margin, large differences in temperature amplitudes between climate modes can be recorded. A combination of climate mode temperature differences (e.g. for Annual Surface Production : [ $\Delta(\text{LGM-PD})$ ,  $\Delta(\text{HS-LGM})$ ]) is then specific of a location in the Iberian domain.

## 3.5 Discussion

### 3.5.1 Alkenone thermometry : reliable annual mean SST ?

SST- $U^{k'}_{37}$  results given by the three calibrations based on culture experiments (in situ temperature) (Prah et al., 1988) and global core-top measurements (annual mean SST) (Müller et al., 1998; Conte et al., 2006) are in broad agreement with each other for the last 70 ky for core MD95-2042 since these calibration equations are almost identical (Figure 3.5-B). MD95-2042 modern samples (core-top + Late Holocene

samples, to 6 ka BP) give a mean SST- $U_{37}^{k'}$  result of 18.9°C (n=35, STD=0.3°C) (Figure 3.9-A), which is consistent with present day satellite data at the core location (18.0°C), considering the lower range of calibration errors ( $\pm 1.1^\circ\text{C}$ ) (Conte et al., 2006).

Alkenone-based temperature reconstructions in core MD95-2042 are consistent with the nearby core MD01-2444 (Martrat et al., 2007) for the present interglacial and the last glacial, with the exception of some Heinrich Stadials (H2, H3 and H6) which appear colder ( $\sim -2^\circ\text{C}$ ) in our record (Figure 3.9-A). Similar comparison with published data in the same core MD95-2042 (Pailler and Bard, 2002) have already been discussed in Text S5 section 3.7.6. Generally speaking, previous studies in this area show comparable results with ours and have assumed that the  $U_{37}^{k'}$  temperature records represent annual mean SST for present and past glacial-interglacial cycles (Bard et al., 2000; Bard, 2001a; Pailler and Bard, 2002; Martrat et al., 2007; Rodrigues et al., 2011).

In order to refine the  $U_{37}^{k'}$  temperature records, we examine the effects of the regional depth and season of alkenone exported production with Tproxy modeling. Direct comparison between average values of MD95-2042  $U_{37}^{k'}$ -temperature for each climate mode (PD= Present Day/Late-Holocene ; LGM= Late Glacial Maximum ; HS = Heinrich Stadial) and different Tproxy results is possible (Figure 3.8 and Table 3.4). We can see that PD  $U_{37}^{k'}$  data is 18.9°C, similar to the Tproxy with Annual Surface Production of 17.4°C (Figure 3.8) when calibration error ( $\pm 1.1^\circ\text{C}$ ) and Tproxy sensitivity error ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ) are taken into account. However, mean PD  $U_{37}^{k'}$  temperatures do not match with other Tproxies with different season or depth of production : Summer and Winter Surface Production Tproxies give values of 20.9°C and 14.9°C respectively, which are too warm and too cold for possible match ; 0-200m Production Tproxies show temperatures between 14.3°C and 15.3°C, which are too cold compared to PD  $U_{37}^{k'}$  temperature (18.9°C) (Figure 3.8). These results support the idea that  $U_{37}^{k'}$  reflects annual mean SST with a production of alkenones at the surface throughout the year for modern conditions.

For LGM and HS conditions,  $U_{37}^{k'}$  temperature reconstructions (14°C and 10°C, respectively) are much warmer than Tproxies with 0-200m Depth Production (around 11°C and 7°C for LGM and HS, respectively) (Figure 3.8). Therefore,  $U_{37}^{k'}$  signals do not record a subsurface signal. This thus suggests an unchanged surface production of alkenones for the last 70 ky (and the corresponding three climate modes). Furthermore, LGM and HS  $U_{37}^{k'}$  SST reconstructions are closer to the Tproxy with Summer Surface Production (13.3°C and 9.5°C, respectively) than to any other Tproxy parameterization, which all present colder temperature results (Figure 3.8 and Table 3.4). This tendency towards SSTs that are warmer than the annual mean during the glacial period could be due either to wrongly modeled temperatures (ROMS SST colder than IPSL-CM4 at MD95-2042 position, especially during summer (to  $-1.5^\circ\text{C}$ ) (Figure 3.7-A2 and A3)), or to the invalidity of the calibration for glacial time, or again, to a seasonal shift of haptophyte productivities towards the warmer season. It is difficult to ascertain which hypothesis is the correct one.

Therefore, the  $U^{k'}_{37}$ -based temperature signal in core MD95-2042 is interpreted as recording present and past annual mean surface temperature (SST), with no apparent change in depth of production, except for a potential shift towards summer production that may occur for glacial times.

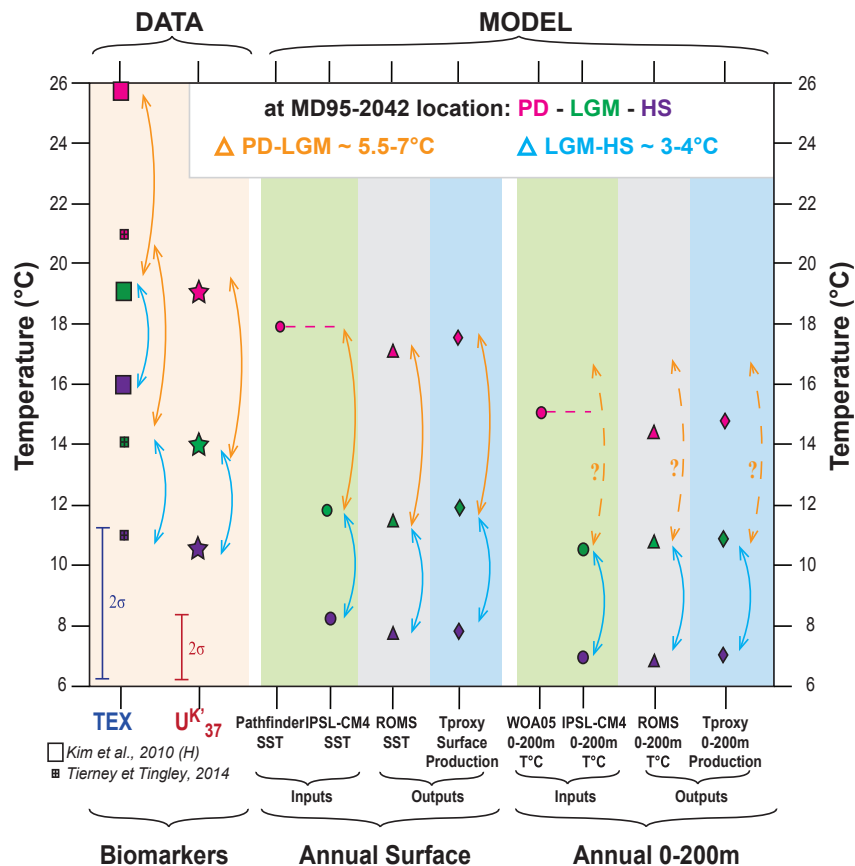


FIGURE 3.8 – **A data-model comparison of annual mean temperatures at MD95-2042 location for three climate modes.** Pink is for “Present day”, green for “Last Glacial Maximum” and purple for “Heinrich Stadial”. The first panel (light orange) shows the mean reconstructed SSTs via biomarkers for each climate mode :  $TEX_{86}$  results with big squares (Kim et al., 2010) and small crossed squares (Tierney and Tingley, 2014) show the range of reconstructed SST with the different calibrations ; stars represent mean  $U^{k'}_{37}$  results (Conte et al., 2006). The error bars ( $2\sigma$ ) associated with  $TEX_{86}$  and  $U^{k'}_{37}$  calibrations are also reported. Annual mean temperature input (green panels) and outputs (grey and blue panels) for ROMS simulations are presented for Surface and 0-200m depth interval. Small circles show ROMS inputs (PD observation : Pathfinder/World Ocean Atlas 2005 ; LGM and HS : IPSL-CM4 (Mariotti et al., 2012)), small triangles represent ROMS temperature outputs (mean y116-y125), and small diamonds show Annual (Surface or Subsurface) Production Tproxy results (mean y 116-125). Orange arrows show the temperature difference between LGM and PD. Light blue arrows show the temperature difference between HS and LGM.

### 3.5.2 $\text{TEX}_{86}$ thermometry : a reliable tool for absolute temperature reconstructions off Portugal ?

As seen in section 3.4.2, the different global linear calibrations tested for  $\text{TEX}_{86}$  temperature reconstructions give unrealistically warm results for MD95-2042 modern samples compared to present day temperature observations. Could a shift of season and/or depth of Thaumarchaeota production explain such warm  $\text{TEX}_{86}^H$ -temperatures ? To clarify the following discussion, we will only use the latest global annual mean SST-based calibration proposed by Kim et al. (2010) for  $\text{TEX}_{86}^H$ , yet the same reasoning holds true for other global calibration equations (Figure 3.5-A). The mean PD  $\text{TEX}_{86}^H$ -temperature estimate ( $25.7^\circ\text{C}$ ) is almost  $8^\circ\text{C}$  warmer than the annual mean SST. As modern deeper temperatures are lower than modern SST (Figure 3.7-A1, green curves : modern observations of monthly temperatures for different depths), no shift in the depth of production can be invoked. Modern monthly SSTs in this location display a maximum value of  $21.0^\circ\text{C}$  in September (Pathfinder climatology (Casey and Cornillon, 1999; Armstrong and Vazquez-Cuervo, 2001)) (Figure 3.7-A1). Even considering the range of calibration error ( $\pm 2.5^\circ\text{C}$  for  $\text{TEX}_{86}^H$ ), modern  $\text{TEX}_{86}^H$ -temperature is warmer ( $25.7^\circ\text{C}$ ) than the warmest SST of this area ( $21.0^\circ\text{C}$ ). Consequently, a seasonal shift of Thaumarchaeota production towards summer cannot alone explain such warm reconstructed temperatures. Therefore, global sediment calibrations fail in the reconstruction of any local marine temperature in this area.

Despite this apparent problem in reconstructions of absolutely realistic temperatures off Portugal with global calibrations, raw  $\text{TEX}_{86}$  and  $U^{k'}_{37}$  signals (Figure 3.4-A and B) display a significant positive correlation for the last 70 ky (Figure 3.6-A). As  $U^{k'}_{37}$  is interpreted as reflecting past annual mean SST, this high correlation with  $\text{TEX}_{86}$  implies that  $\text{TEX}_{86}$  should record a temperature signal proportional to SST variations.

Finally, using the Bayesian spatially-evolving calibration for  $\text{TEX}_{86}$  based on annual mean SST (Tierney and Tingley, 2014), core top GDGT-temperature is  $21.0^\circ\text{C}$ , equivalent to the apparent summer SST for this area ( $21.0^\circ\text{C}$ ). However, considering the mean  $\pm 3.5^\circ\text{C}$  Bayesian calibration error for this reconstruction, these results are also comparable within errors with annual mean SST ( $18.0^\circ\text{C}$ ). This calibration takes into account regional effects since it gives larger weight to core top data up to 500 km away from the core MD95-2042 location (two core top locations are more effective in our case : cores IS-S1, IS-S2 and IS-S3 in the Bay of Biscay (Kim et al., 2010) ; and cores 384B and 436B in the westernmost Alboran Sea (Nieto-Moreno et al., 2013)). The question is now to understand why global calibrations are not suitable for reconstructing realistic temperatures on the Iberian Margin, and which regional biases may be responsible for temperature overestimation via  $\text{TEX}_{86}^H$  reconstruction.

### 3.5.3 Possible regional biases leading to SST-TEX<sub>86</sub><sup>H</sup> overestimation

A seasonal shift of Thaumarchaeota production towards the warm season is the first bias leading potentially to SST-TEX<sub>86</sub><sup>H</sup> overestimation, as observed above. Similar differences between TEX<sub>86</sub><sup>H</sup> and U<sub>37</sub><sup>k'</sup> proxies were also reported in the neighboring Alboran Sea. They were interpreted as a shift in the season of production, with TEX<sub>86</sub><sup>H</sup> reflecting mainly the warm summer season while U<sub>37</sub><sup>k'</sup> appeared to show annual mean SST (Huguet et al., 2011; Nieto-Moreno et al., 2013). Such a shift of GDGT productivity towards the warmer season could contribute to a maximum increase of +3°C from annual mean SST on the Iberian Margin.

High nutrient concentration may also bring about a positive bias on TEX<sub>86</sub><sup>H</sup>-derived temperature reconstructions. Depending on the oceanic settings, the difference between TEX<sub>86</sub>-temperature in particulate organic matter and in situ measured temperature increases with nitrate concentrations (Turich et al., 2007). On the Iberian Margin, a seasonality shift towards the warmer season would also correlate with a higher nutrient availability linked to summer upwelling (Navarro and Ruiz, 2006; Rocha et al., 2013). Therefore, a positive bias due to high nutrient concentrations may be superimposed on a shift of seasonality.

Terrigenous inputs - soil-derived iGDGTs - can potentially bias for TEX<sub>86</sub> temperature estimates (Hopmans et al., 2004; Weijers et al., 2006). Core MD95-2042, located offshore the Tagus River mouth, could be influenced by material originating from surrounding Iberian Peninsula landmasses. However, low BIT index values throughout the record (<0.06, not shown) suggest negligible riverine inputs of soil organic matter.

Allochthonous marine GDGTs may also bias the signal towards warmer temperatures. Indeed, a seasonal production of organic matter, coupled with a residence time in surface waters of three to six months allows its advection via high-speed surface currents in the North Atlantic gyre. This could lead to a temperature bias of +2°C for the Iberian Margin area, according to simulations by Rühlemann and Butzin (2006). However, alkenones are more prone to be laterally-transported than GDGTs (Crenarchaeol) in shallow depth areas such as continental margins (Mollenhauer et al., 2008). Since our record based on alkenones does not exhibit unrealistic temperatures, this does not support their advection in this area. Therefore, GDGT advection seems hardly likely, but if there is any, its bias on the TEX<sub>86</sub> signal is expected to be on the order of +2°C (Rühlemann and Butzin, 2006).

Community shifts in GDGT producers on the Iberian Margin may be responsible for unrealistic reconstructions using global calibrations. Indeed, these calibrations are based on worldwide core-tops integrating 'global' dominant Thaumarchaeota species. But specific oceanographic settings, such as seasonal upwelling areas, could host archaeal species with different vital effects, thus leading to significant bias on TEX<sub>86</sub> temperature reconstructions. Lipids from the epipelagic and upwelling/mesopelagic waters were differentiated based on the Caldarchaeol/Crenarchaeol ratio (Turich et al., 2007). Group 1 Crenarchaeota (recently re-

named Thaumarchaeota (Schouten et al., 2013b)), and a mix of Group II Euryarchaeota and Crenarchaeota represent the mesopelagic/upwelling and epipelagic end members, respectively (Turich et al., 2007) (Figure 3.4-E). Euryarchaeota as a significant source of GDGTs to marine sediment could complicate the SST reconstructions based on these biomarkers (Lincoln et al., 2014). In upwelling areas, systematic bias towards higher temperatures for both core- and IPL-specific TEX<sub>86</sub> values suggests subsurface in situ production of Archaea with a distinct relationship between lipid biosynthesis and temperature (Basse et al., 2014), further supporting the contribution of endemic archaeal species with vital effect.

To evaluate fluctuations in archaeal group contributions in MD95-2042, we used the end members and binary mix model outlined by Turich et al. (2007) (Figure 3.4-E). The contribution of upwelling/mesopelagic Archaea ranges from 67% during the interglacial period, to 28% during the mean glacial state and to 14% for Heinrich Stadials (Figure 3.4-E). Using SST-U<sup>k'</sup><sub>37</sub> as a reference (representing annual mean SST for the last 70 ky), any deviation of SST-TEX<sup>H</sup><sub>86</sub> from this reference may be due to archaeal species composition if they present a significant correlation. However, the variations of species contribution in core MD95-2042 (Caldarchaeol/Crenarchaeol ratio) are not clearly correlated to the difference between SST-TEX<sup>H</sup><sub>86</sub> and SST-U<sup>k'</sup><sub>37</sub> (n=400, R<sup>2</sup>=0.07) (Figure 3.6-E). Therefore, apparent variations of archaeal faunas through time are not responsible for variable bias on the TEX<sub>86</sub> record.

However, we cannot rule out the contribution of archaeal species/communities with different iGDGT distribution response to temperature than those commonly living at the surface. Indeed, our study site presents oceanographic analogies with the seasonal Mauritanian upwelling, where there is growing evidence of a major contribution of subsurface archaeal communities with differing temperature response to the exported sedimentary signal (Mollenhauer et al., 2015). Furthermore, Mediterranean Overflow Waters are present between 500 and 1500m depth on the Iberian Margin (Zenk and Armi, 1990; Danialt et al., 1994; Mazé et al., 1997; van Aken, 2000; Ambar et al., 2002), and were deeper during glacial times (Zahn et al., 1987; Schönfeld and Zahn, 2000; Voelker et al., 2006). The contribution of deep-water dwelling Archaea from or similarly to the Mediterranean Sea, with different relationship to in-situ temperature (Kim et al., 2015), may also be worth considering. Deep archaeal community contribution to the sediment may be responsible for the warm bias as identified in the Mediterranean Sea, but with the TEX<sub>86</sub> index still correlating to SST (Kim et al., 2015). Future studies combining geochemistry of GDGTs and archaeal microbiology are required on the Iberian Margin to decipher which hypotheses should be retained.

The various biases discussed above may therefore explain the inability of global calibrations to reconstruct realistic annual mean SSTs on the Iberian Margin. However, the calibration put forward by Tierney and Tingley (2014) also takes into account a 'regional effect' through its Bayesian spatially-varying approach : in particular, more weight is given to surface sediment from Alboran Sea core 384B at 1022m depth (Nieto-Moreno et al., 2013), whose TEX<sub>86</sub> temperature reconstructions are higher than annual mean

SST. The Bayesian calibration produces comparable results to  $U^{k'}_{37}$  records ( $SST-TEX_{86} = 0.99 \pm 0.05 \times SST-U^{k'}_{37} + 0.73 \pm 0.74$ ;  $R^2=0.79$  and  $n=400$ ) (Figure 3.6-B), and thus shows that a SST signal is, indeed, recorded by  $TEX_{86}$  in core MD95-2042. A regional calibration is therefore required for the Iberian Margin to provide robust annual mean SST reconstructions, by counterbalancing regional biases affecting  $TEX_{86}$  reconstructions while using any global calibration.

### 3.5.4 Reconciling data and model

Figure 3.8 represents a summary of our biomarker results (squares and stars), as well as annual mean observations and model inputs (circles), and ROMS (triangles) and modeled Annual Production Tproxies (diamonds) outputs at MD95-2042 location for all three climate modes : PD (pink), LGM (green) and HS (purple). This graph allows data-observation-model comparisons inside a particular climate state, as well as temperature differences between climate modes (indicated by double arrows). Contrary to 0-200m temperatures (orange dotted double arrows), a similar temperature amplitude between climate modes is reported for both biomarkers and the modeled surface signal (orange and blue double arrows) (Figure 3.8). Whatever the considered item (organic proxy / observation / regional model / modeled Annual Surface Production Tproxy), a systematic comparable temperature difference is observed. The difference between modern reconstruction and the last glacial state ( $\Delta(PD-LGM)$ ) is 5.5-7°C, while the temperature amplitude between the last glacial and Heinrich Stadial state ( $\Delta(LGM-HS)$ ) is 3-4°C (Figure 3.8). Except for Annual Surface Production, these amplitudes are not found with other Tproxies. For instance, when the Tproxy with 0-200m Production is considered, whatever the season of production, the temperature amplitude  $\Delta(PD-LGM)$  is lower : 3-4°C (Figure 3.8 and Table 3.4).

SST differences between climate modes are specific to a region, as opposed to a basin-wide scale. Indeed, these thermal amplitudes differ for each region of the North Atlantic and cover a wide range of delta values, as seen both by data (e.g. between 0°C and 8°C for  $\Delta(PD-LGM)$  for the North Atlantic area (Waelbroeck et al., 2009; Ho and Laepple, 2015), or between 0 and 14°C for  $\Delta(PD-HS)$  in Eastern North Atlantic (Patton et al., 2011)) and by modeling studies (e.g. between -2°C and 7°C for  $\Delta(PI-LGM)$  for the North Atlantic domain (Kageyama et al., 2013b), or between -2°C and 10°C for  $\Delta(LGM-HS)$  (Prange et al., 2004; Swingedouw et al., 2009)). Furthermore, due to varying oceanographic settings between climate modes, temperature amplitudes are even expected to be specific for the core location (Figure 3.7-B1 and B2). Our modeling results for the Iberian Margin domain confirm the specificity of each location at this regional scale, as has recently been shown for past summer SST reconstructions at different time-slices based on planktonic foraminifera assemblages (Salgueiro et al., 2014). This distinctive oceanic feature, the position-specific temperature amplitude between climate modes, supports the strength of our similar  $\Delta T$  reconstructions by both  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  and Tproxy with Annual Surface Production.



The easiest way to explain the same temperature amplitude between climate modes for both biomarkers and Annual Surface Production Tproxy in a location with such regional specificities, is the validity of the following three criteria, altogether : (i) the slopes of the linear calibrations are valid, (ii) the physics of the ocean (temperatures and circulations) are usable, (iii) the Tproxy production hypothesis is correct.

### 3.5.5 A new regional $\text{TEX}_{86}^H$ calibration

At the end of section 3.5.2, we identified a clear need for a regional calibration for  $\text{TEX}_{86}^H$ , to counterbalance the possible biases affecting SST reconstructions, as mentioned in section 3.5.3. The concept behind applying a regional calibration is based on two assumptions. First, that the biases on  $\text{TEX}_{86}$  index are high enough to render unsuitable the use of global calibrations for reconstruction of credible SSTs (at present and in the past). This has been verified in sections 3.5.2 and 3.5.3. The second assumption that must be made is that these biases, whatever they are, are stable throughout the entire period when the calibration (global or regional) is applied downcore. This hypothesis of uniformitarianism, or constant conditions over the last 70 ky in our case, is supported by comparable temperature amplitudes between climate modes, which are obtained in two independent ways : with both biomarkers and modeled Tproxy with Annual Surface Production.

Similar temperature amplitudes between climate modes for data and the model also suggest that  $\text{TEX}_{86}^H$  global annual mean SST-based calibration slopes are correct for the Iberian Margin (Figure 3.5-A and end of section 3.5.4). Therefore, reconstructions of absolute annual mean SST on the Iberian Margin is challenged by an invalid intercept of the linear equations. Here, we propose a new preliminary regional calibration based on the following assumptions and statistics.

$U_{37}^{k'}$ -SSTs from core MD95-2042 over the last 70 ky are taken as reference data for annual mean SSTs to build the regional  $\text{TEX}_{86}^H$  calibration.  $\text{TEX}_{86}^H$  calibration (Kim et al., 2010) is the most commonly used calibration for temperature reconstructions based on iGDGTs (Huguet et al., 2011; McClymont et al., 2012; Nakanishi et al., 2012b; Seki et al., 2012; Yamamoto et al., 2012; Grauel et al., 2013; López-García et al., 2013; Nieto-Moreno et al., 2013; Shaari et al., 2013; Smith et al., 2013; Zhang et al., 2013; Basse et al., 2014; Hernandez-Molina et al., 2014; O'Brien et al., 2014; Zhang et al., 2014a; Ho and Laepple, 2015). The slope of this calibration is valid for the reconstruction of annual mean SST in the Iberian Margin domain, since the linear regression between  $\text{SST}-\text{TEX}_{86}^H$  and  $\text{SST}-U_{37}^{k'}$  has a slope of 1 (slope= $0.97 \pm 0.05$ ,  $R^2=0.79$ ,  $n=400$ ) (Figure 3.6-C). Therefore, we set the slope of the regional calibration as constant and equal to the slope of  $\text{TEX}_{86}^H$  global calibration (68.4°C per  $\text{TEX}_{86}^H$  ratio unit) (Kim et al., 2010). The following linear equation can then be solved to propose a new intercept ' $\beta$ ' to reconstruct present and paleo annual mean SST on the Iberian Margin :

$$\text{Paleo annual mean SST} - U_{37}^{k'} = 68.4 \times \text{TEX}_{86}^H + \beta \quad (3.5)$$

, with  $\beta$  equal to the mean of the differences between SST- $U_{37}^{k'}$  and  $68.4 \times \text{TEX}_{86}^H$  ( $\beta = 33.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , the standard error;  $n=400$ ). The calibration error is calculated as 2 standard deviations on the  $\beta$  intercept, which is equal to 2 standard deviations of the residues between SST- $\text{TEX}_{86}^H$  (this study's calibration) and SST- $U_{37}^{k'}$  for MD95-2042 :  $\pm 2.5^\circ\text{C}$  (Figure 3.6-F). This calibration error is comparable to the global calibration error ( $\pm 2.5^\circ\text{C}$  (Kim et al., 2010), Table 3.3), but it may be underestimated.

Indeed, non-quantifiable uncertainties are associated with this preliminary  $\text{TEX}_{86}^H$  regional 'paleo-calibration' for the Iberian Margin. In particular, this calibration is built on several assumptions. The first one is that  $U_{37}^{k'}$  temperature in downcore MD95-2042 is the local annual mean SST for the last 70 ky. The second assumption is that  $\text{TEX}_{86}$  records stable conditions from 70 ka B.P. to present. Similar temperature amplitudes both for organic proxies and for the model (two independent ways to arrive at comparable results), as described in section 3.5.4, provide strong evidence that both biomarkers record a SST signal, and that conditions required for the application of our calibration were maintained for all three climate states : PD, LGM and HS. However, a further assumption is that these three climate states are representative of the last 70 ky, and that therefore, comparable conditions have been preserved for the last 70 ky. This hypothesis of uniformitarianism could be faulty and is uncertain at best, in particular when we see temporary divergence between both organic proxy reconstructions (see section 3.5.6, and Figure 3.9-A). Indeed, an occasional shift in seasonality or archaeal community may disturb the validity of both the calibration slope and the applicability downcore, thereby modifying the reliability of reconstructed SSTs. When we apply our regional calibration downcore, we cannot quantify the uncertainties related to these assumptions ( $U_{37}^{k'}$  as annual mean SSTs, calibration slope, stable conditions for the last 70 ky) on which our new regional "paleo-calibration" is built. Tierney and Tingley's Bayesian uncertainties, which take into account uncertainties associated to regionalization of the global calibration, but not non-quantifiable uncertainties relative to the application downcore, are shown in Figure 3.9-A. However, as seen below in section 3.5.6, divergences between both biomarkers are present only during some rare intervals, and we are confident that our hypotheses hold true for most of the last 70 ky. Furthermore, to confirm or invalidate the accuracy of our regional paleo-calibration equation at present, future studies are needed to collect surface sediment across the whole domain of the margin and to compare the  $\text{TEX}_{86}$  results to present annual mean SSTs at the same locations. In parallel, future Iberian Margin studies need acquisition of temporal series on both alkenones and GDGTs in the water column, alongside microbiology studies to understand where, when and which communities produce the exported signals, and how they react to temperature.

The new regional 'paleo-calibration' equation (Annual mean SST ( $^\circ\text{C}$ ) =  $68.4 \times \text{TEX}_{86}^H + 33.0$ ) pro-

vides an offset correction of  $-5.6^{\circ}\text{C}$  to the global  $\text{TEX}_{86}^H$  calibration (Kim et al., 2010), and gives similar temperature ranges for both  $\text{TEX}_{86}^H$  and  $U_{37}^{k'}$  (Figure 3.5). This offset may suggest the contribution of different surface archaeal communities in the area. Indeed, a common slope with global calibrations means that the relative proportion of GDGTs reacts with the same intensity to a temperature variation, but the different intercept suggests a species-dependent vital effect on initial GDGT distribution. Such offsets in calibration equations due to species-dependent vital effects are commonly described in geochemistry : e.g. for coral Sr/Ca thermometry (Cardinal et al., 2001), or for planktonic foraminifera Mg/Ca thermometry (Anand et al., 2003; Skinner and Elderfield, 2005). Another explanation may be deeper archaeal production still correlating with SSTs, as hypothesized in the Mauritanian upwelling or in the Mediterranean Sea (Kim et al., 2015; Mollenhauer et al., 2015). Indeed, deep Mediterranean and Red Sea sediments align with a quasi-y-axis translation of the global linear calibration towards smaller temperatures (Kim et al., 2015), in a way comparable to our regional calibration off Portugal (Figure 3.5). There is a need for genetic studies on Iberian Margin archaeal communities and for mesocosm experiments to confirm the existence at the surface or deeper in the water column of such archaeal species with specific metabolic/thermodynamic behavior regarding GDGT production.

SST- $\text{TEX}_{86}^H$  reconstructions for core MD95-2042 using our new regional calibration give values comparable to reconstructions with the Bayesian spatially-varying calibration (Tierney and Tingley, 2014) (Figure 3.9-A). In the future, the introduction of Iberian Margin core tops to the Bayesian calibration database will substantially enhance  $\text{TEX}$ -based SST reconstructions in this area. For now, however, a closer match to SST- $U_{37}^{k'}$  is reached with our equation (Figure 3.9-A), giving the best annual mean SST record for core MD95-2042 based on  $\text{TEX}_{86}$  index (least squared residues). However, we advise potential users that this study's regional  $\text{TEX}_{86}$  calibration is a preliminary tool, which requires further assessment through complementary studies (core-top sediment calibration for the Iberian Margin, GDGTs and archaeal communities time series in the water column). The use of this calibration for  $\text{TEX}_{86}$  and subsequent interpretation as reflecting annual mean SST is uncertain if conducted with no other temperature proxy or modeling support.

### 3.5.6 Iberian Margin millennial scale surface variability

Calibration equations from Conte et al. (2006) for  $U_{37}^{k'}$  and the newly proposed one for  $\text{TEX}_{86}^H$  are finally used to reconstruct two annual mean SST records for the last 70 ky off Portugal (Figure 3.9). Millennial scale variability of the last glacial observed in both signals is consistent in phase and in intensity (Figure 3.9-A, B1 and B3). Histograms for both  $U_{37}^{k'}$  and  $\text{TEX}_{86}^H$  SST reconstructions (Figure 3.9-B1 and B3) show comparable absolute temperature values and patterns of millennial scale variability for the last glacial to those simulated by the North Atlantic CLIMBER model (Ganopolski and Rahmstorf, 2001; Bard, 2002; Ménot and Bard, 2012), or Alboran Sea  $U_{37}^{k'}$ -based SSTs for core MD95-2043 (Cacho et al., 1999;

Ménot and Bard, 2012).

We can see that both  $\text{TEX}_{86}^H$ -SST and  $U^{k'}_{37}$ -SST display similar amplitudes and absolute values over the last glacial period (Figure 3.9-A). Both proxies show in-phase warming at the transition between Dansgaard/Oeschger Stadials and Interstadials. Nevertheless, the shapes of DO Interstadials are different (Figure 8-A) : while  $\text{TEX}_{86}^H$  reaches a thermal maximum at the beginning of the Greenland Interstadial (GI) and then decreases following a stepwise mode, as seen for the Greenland NGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{ice}$  record (Andersen et al., 2006; Svensson et al., 2006, 2008) (Figure 3.3-A),  $U^{k'}_{37}$ -SST reaches the maximum value at the end of the interstadial and a sharp drop follows. Similar behavior is observed during the last termination, especially during the Bolling/Allerod (DO 1) preceding the Younger Dryas, where the  $\text{TEX}_{86}^H$  signal is seen to mimic the behavior of the Greenland record (Figure 3.9-A and Figure 3.3-A). Keeping in mind that Greenland  $\delta^{18}\text{O}_{ice}$  is a non-linear proxy for atmospheric temperature (Kindler et al., 2014), and considering that both biomarkers record sea surface temperature signals off Portugal, we can tentatively interpret this contrasting behavior between organic proxies as being due to a progressive seasonal shift of alkenone production. Indeed, full interstadial conditions (at the beginning of a Greenland Interstadial) may favor alkenone production all year long. But surface conditions progressively became colder as the ensuing Greenland or Heinrich Stadial approached, as reported for Greenland climate variation (Andersen et al., 2006; Svensson et al., 2006, 2008) (Figure 3.3-A). In response to this gradual cooling, coccolithophorid blooms may have progressively shifted towards the warmer season to adapt to the better living conditions (temperature, light, nutrients). With the installation of full stadial conditions or Heinrich Stadials, the polar front was close to or reached the Iberian Margin (Bard et al., 1987b; Eynaud et al., 2009), possibly preventing alkenone producers from blooming (Nishida, 1986; Sikes and Volkman, 1993), as seen by the synchronous and abrupt fall of both  $U^{k'}_{37}$ -SSTs and alkenone concentrations (Figure 3.4-B and -D). During Stadials, only small amounts of alkenone were produced, probably during summer when compared to absolute summer SSTs obtained with planktonic foraminifera assemblages (Cayre et al., 1999). With the rapid retreat of the polar front at the onset of the Greenland Interstadial, alkenone producers benefited again from favorable blooming conditions. Meanwhile, Archaea, being more ubiquitous, even in polar environments, could have thrived all year long during Stadials or Interstadials, or at least could have kept the same seasonality. Therefore, Archaea may have recorded climate variations comparable to the Greenland NGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{ice}$  record.

Other differences in organic paleothermometer behaviours can also be seen throughout the LGM (between H2 and H1 events) :  $\text{TEX}_{86}^H$  temperatures tend to decrease while the  $U^{k'}_{37}$  signal globally increases, as is the case for the Greenland record (Figure 3.9-A). During the LGM, a gradual change of archaeal exported production towards the colder season may be involved in the decrease of  $\text{TEX}_{86}^H$ -SSTs. Indeed, the summer upwelling is thought to have been more intense than at present, with higher primary productivity (Figure 3.4-D) (Pailler and Bard, 2002). At the end of this upwelling, chemoautotrophs such as Thaumar-

chaeota become more competitive for regenerated  $\text{NH}_4^+$  (Ward, 1985), and may dwell preferentially during winter, as is observed in subpolar regions (Murray et al., 1998; Herfort et al., 2007; Manganello et al., 2009). The more intense the upwelling, the greater may be the archaeal population shift towards the cold season.

Moreover, during some intervals such as the late Holocene, the Bolling/Allerod, or Heinrich Stadial 6,  $\text{TEX}_{86}^H$  temperatures are still about  $2^\circ\text{C}$  higher than the  $\text{U}_{37}^{k'}$  signal (Figure 3.9-A). These differences are still within the calibration error, but may reflect a contrasting behavior of the  $\text{TEX}_{86}$  index compared to the  $\text{U}_{37}^{k'}$  index. Indeed, deep-dwelling archaeal communities are thought to exert a positive bias on  $\text{TEX}_{86}$  signals, as seen in the Mediterranean Sea or in the Mauritanian upwelling (Kim et al., 2015; Mollenhauer et al., 2015). During those intervals, deep-dwelling archaeal exported production may have been enhanced, positively biasing the  $\text{TEX}_{86}$ -based temperature record. Another explanation could be that archaeal production may occasionally have shifted towards the warmer season, as proposed by (Huguet et al., 2011), in a nearby area : the Alboran Sea.

Concerning paleoproductivities, patterns of millennial scale variability are different compared to SST reconstructions (Figure 3.9-B1 to B4). Furthermore, by comparing productivities of alkenones and GDGTs for the last 70 ky (Figure 3.9-B2 and B4), we can see that the two proxies react differently depending on the climate state. Alkenones are biomarkers which are often used to quantify paleo primary productivities, and thus upwelling intensity on the Iberian Margin (Pailler and Bard, 2002) (Figure 3.4-D and Figure 3.9-B2). Therefore, GDGTs, which show a different signal (Figure 3.9-B4), may not be directly influenced by upwelling intensity, or if they are, other factors may upset this influence, such as variable export or degradation not dependent on the upwelling. Future modeling studies including biogeochemistry simulating productivity of alkenones and iGDGTs are likely to better take into account these different behaviors in productivity for each climate mode. The independent simulation of each biomarker leading to variable spatial distribution/production could explain SST differences between both proxies that still remain in our annual mean SST records (Figure 3.9-A).

Millennial scale patterns of  $\% \text{CaCO}_3$  in core MD95-2042 for the last 70 ky (Figure 3.9-B5) show a similar organization to that of SST reconstructions (Figure 3.9-B1 and B3), which are very different to paleoproductivity indicators (Figure 3.9-B2 and B4). This confirms that variations in  $\% \text{CaCO}_3$  on the Iberian Margin are primarily linked to Northern climate variations through variable detrital inputs (Thomson et al., 1999; Hodell et al., 2013a) rather than paleoproductivities.

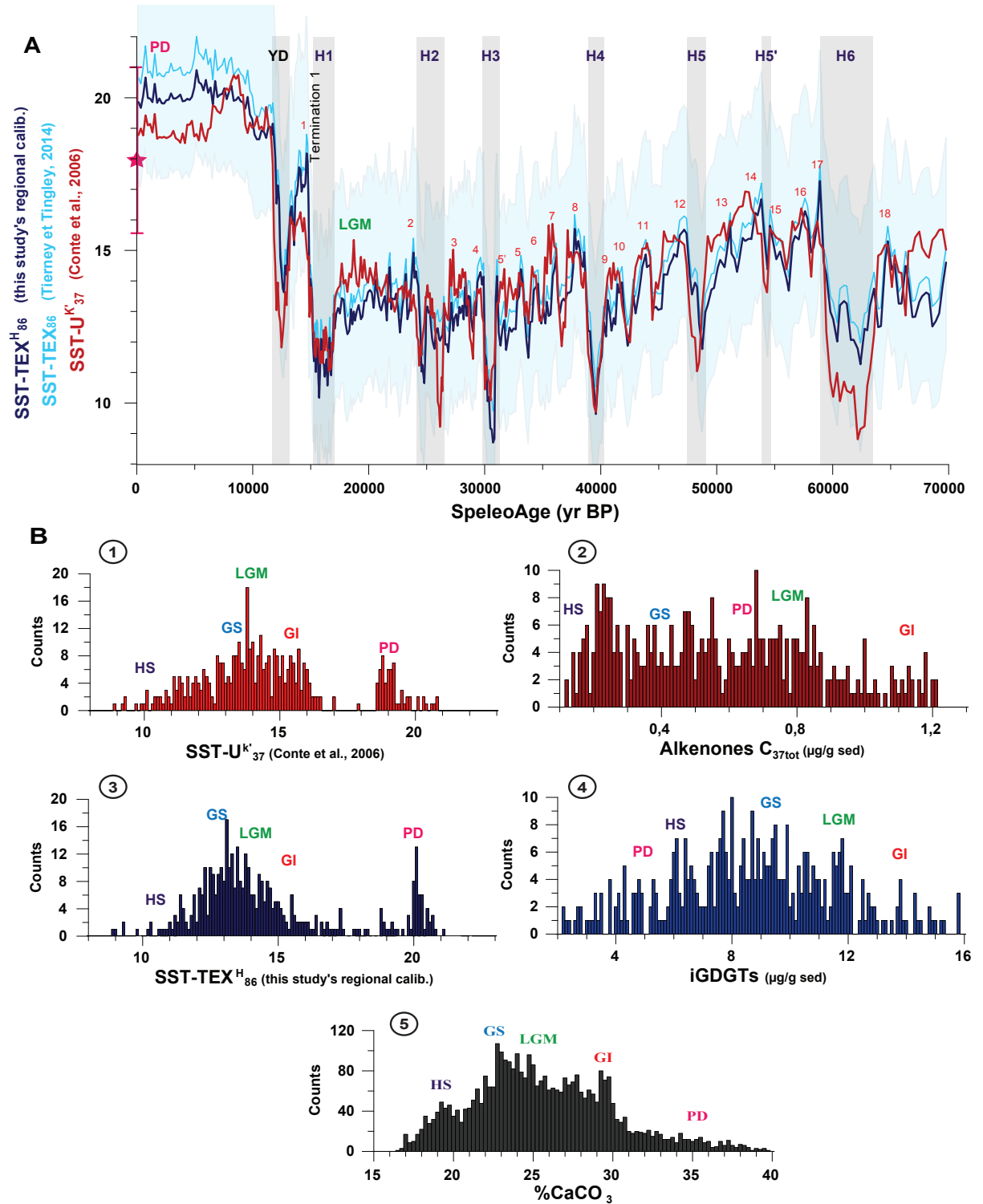


FIGURE 3.9 – **Annual mean SST reconstructions based on  $U^{k'}_{37}$  (Conte et al., 2006) (red) and  $TEX_{86}$  (Tierney and Tingley, 2014) (light blue) or  $TEX^H_{86}$  (this study’s Iberian Margin calibration) (dark blue) in core MD95-2042 for the last 70 ka BP (A).** The light blue shaded area shows the Bayesian error (confidence interval of 95%) for  $TEX_{86}$  temperature reconstructions with the calibration by (Tierney and Tingley, 2014). The pink star represents the present day annual mean SST at the core location, while the associated pink bar shows the maximum and minimum monthly SST at the core location. Grey bars refer to cold events : YD= Younger Dryas, H1 = Heinrich Stadial 1. Red numbers refer to warm Dansgaard/Oeschger events, also called Greenland InterStadial (GI) events. PD = Present Day ; LGM = Last Glacial Maximum. **Histograms of this study’s measured parameters for comparison of the millennial scale variability patterns for the last 70 ka BP in core MD95-2042 (B) :** SST-  $U^{k'}_{37}(1)$ , alkenones  $C_{37:2} + C_{37:3}$  concentration ( $\mu\text{g/g}$  sed) (2), SST- $TEX_{86}$  (3), iGDGTs concentration ( $\mu\text{g/g}$  sed) (4), XRF-% $\text{CaCO}_3$  (5). Note that the number of counts for each mode is dependent on the time resolution of the concerned record. The letters PD, LGM, GI, GS and HS represent Present Day, Last Glacial Maximum, Greenland Interstadial events, Greenland Stadial events and Heinrich Stadials, respectively.

### 3.6 Conclusions

We present two high-resolution continuous quantitative records of Iberian Margin annual mean sea surface temperatures based on  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  proxies for the past 70,000 years and a regional modeling effort to help interpret these signals.

- The  $U^{k'}_{37}$ -index allows annual mean SST reconstruction using global calibration in core MD95-2042.
- Conversely, global  $TEX_{86}$ -calibrations seem not to be valid for this area. Regional biases hampering temperature reconstruction could be due to a shift of productivity towards the warm season associated with high nutrient concentrations, to the contribution of allochthonous GDGTs and/or to GDGT production by archaeal communities with different GDGT distribution response to temperature.
- Regional modeling of ocean physics on the Iberian Margin was associated with a new Tproxy tool which mimics processes occurring to biomarkers from production to sedimentation. Different seasons and depths of production of biomarkers were tested through the quantification of the resulting temperature record in the sediment. This modeling experiment was carried out on three snapshots (Present Day, Last Glacial, and Heinrich Event). Similar amplitude of temperature changes was found between climate modes for both biomarkers and the Tproxy with Annual Surface Production. This supports that  $TEX_{86}$  is actually recording annual mean SST and that the slopes of global calibrations are valid.
- A new regional calibration was proposed for the Iberian Margin to link  $TEX^H_{86}$  and annual mean SST. Consistent results to the Bayesian spatially varying calibration were found (Tierney and Tingley, 2014).
- This study with a dual approach combining organic geochemistry and regional modeling produces robust reconstitutions of annual mean SST for the last 70 ky off Portugal. Similar millennial scale va-

riability patterns and quantitative records are observed for both  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  biomarkers, with the exception of some intervals during which regional biases may have occasionally changed (seasonality, archaeal communities).

- Joint multiproxy and modeling studies have proved their ability to solve specific issues for biomarker paleothermometry, such as seasonality and depth of production of the temperature signal. Further study, involving the coupling of a biogeochemical model to the ocean physics model could take into account more accurately the complexity of productivity for both alkenones and iGDGTs. The coupling of a sediment model could also give better quantification of biases due to degradation, resuspension or reworking.

## Acknowledgments

Data are available in the online supporting information or via email from the corresponding author. We thank L. Bopp and V. Mariotti (LSCE, Saclay, France) for providing 'LGM' and 'FWF' IPSL-CM4 outputs. We are grateful to V. Mariotti for useful discussions regarding SST proxies and their introduction into the model. We also thank Franck Torre (IMBE, Aix-en-Provence, France) for his help in statistics. Paleoclimate work at CEREGE is supported by the European Community (Project Past4Future) and the Collège de France, as well as by INSU via CYBER-CAMS project (2012-2015). The authors acknowledge the staff of the "Cluster de calcul intensif HPC" Platform of the OSU Institut Pythéas (Aix-Marseille Université, INSU-CNRS) for providing the computing facilities. The authors gratefully acknowledge M. Libes and C. Yohia from the Service Informatique de Pythéas (SIP) for technical assistance. Finally, we also thank Gesine Mollenhauer and another anonymous reviewer, the Associate Editor Baerbel Hoenisch, and the Editor Heiko Paelike, for providing constructive suggestions, which significantly improved earlier version of the manuscript.

## 3.7 Supporting Information

### 3.7.1 Introduction

This supporting information file contains supporting text (5 sections, Text S1-S5), 1 figure and 2 tables. Each section provides supporting information concerning 1. the age model justification, 2. the conversion of XRF-Calcium signal into  $\%CaCO_3$ , 3. the new sampling of core MD95-2042 for this study, 4. the lipid extraction from marine sediment samples, 5. the alkenone analysis and the reliability of our new alkenone signals compared to those already published. The supporting figure provides further information relevant to the main text, about the SpeleoAge model for core MD95-2042. The two tables contain the data used in the



main text and in Figure 3.2. An additional table, too large for the supporting information, is the Dataset S1, given as an individual excel sheet and containing all the raw data for core MD95-2042 presented in the main text.

#### 3.7.2 Text S1 : Age model justification

In the main text, we present a new chronostratigraphy from the present to mid-MIS 6 for core MD95-2042, by tuning its XRF-Calcium signal converted into %CaCO<sub>3</sub> (Pailler and Bard, 2002) to the  $\delta^{18}\text{O}$  of calcite of well-dated Chinese speleothems by U/Th method (Wang et al., 2001, 2008; Cheng et al., 2009).

It does not seem obvious that rapid variations of %CaCO<sub>3</sub> on the Iberian Margin are synchronous with Asian monsoon variations recorded by  $\delta^{18}\text{O}$  of Chinese speleothems. Nevertheless, the missing link is Northern North Atlantic climate variations (recorded by Greenland  $\delta^{18}\text{O}_{ice}$ ), which play a pacemaker role, influencing both the mid-latitude North Atlantic Ocean and Asian monsoon position/intensity (Zhang and Delworth, 2005). Recent studies based on  $\delta^{18}\text{O}_{ice}$ , dust Ca<sup>2+</sup>,  $\delta^{15}\text{N}$ , CH<sub>4</sub> records measured in the same Greenland ice cores showed synchronous variations within half a century between Northern Atlantic temperatures and monsoon precipitations changes in Asia for abrupt climate variability of the last glacial and the last deglaciation (Steffensen et al., 2008; Baumgartner et al., 2014) (see Bard et al. (2013) for detailed explanations). Based on this hypothesis, a synthetic Greenland record was placed on the “SpeleoAge” timescale by correlating cold events in Greenland with weak monsoon events in the detrended speleothem record (Barker et al., 2011). Furthermore, an unambiguous correlation has been demonstrated many times between planktic  $\delta^{18}\text{O}$  and SST signals from the Iberian Margin cores and temperature variations in Greenland during the last glacial period (e.g., Cayre et al., 1999; Shackleton et al., 2000; Pailler and Bard, 2002; Martrat et al., 2007; Barker et al., 2011). This led previous studies to tune the SST records from the Iberian Margin to Chinese speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  records (Barker et al., 2011; Bard et al., 2013). Finally, variations in the XRF Ca/Ti signal for a core near to MD95-2042 were thought to be a reliable proxy for %CaCO<sub>3</sub> and were in phase with variations of planktic  $\delta^{18}\text{O}$  and SST signals in the same core (Hodell et al., 2013a), as already detected by Pailler and Bard (2002) on the Iberian Margin area. Therefore, we are able to tie Iberian Margin sediment records such as %CaCO<sub>3</sub> to absolute dated speleothem records in order to place core MD95-2042 signals on a SpeleoAge timescale.

#### 3.7.3 Text S2 : Conversion of XRF-Ca intensity into quantitative % CaCO<sub>3</sub>

The raw XRF Ca-signal was smoothed by the least squares 2-3 procedure on 11 points (Savitzky and Golay, 1964) to keep inflexion points at their original position. We used discrete measurements of %CaCO<sub>3</sub> on core MD95-2042 from Pailler and Bard (2002), to calibrate and convert the smoothed XRF calcium signal into %CaCO<sub>3</sub>. The high degree of linear correlation ( $n=310$ ,  $R^2=0.90$ ) between % of calcium and %

of carbonates justifies the assumption that most  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  are associated in the form of  $\text{CaCO}_3$ .

Iberian Margin giant sediment cores extracted with the Calypso piston coring system onboard R/V Marion Dufresne are known to be stretched in the upper part (from the top until 5 to 15 meters depth), which has an effect on the magnetic fabric sediment data (Hall and McCave, 2000; Thouveny et al., 2000; Moreno et al., 2002; Skinner and McCave, 2003). This piston suction and consecutive sediment extension in core MD95-2042 is particularly substantial until 10 meters depth downcore, as observed by the K max inclination parameter (Thouveny et al., 2000). This sediment stretching may impact the XRF semi-quantitative measurements of Ca, and bias our % $\text{CaCO}_3$  reconstructions. Thus, in order to convert MD95-2042 Ca-signal into high resolution carbonate contents (% $\text{CaCO}_3$ ), we compared the efficiency of a single linear equation for the whole core ( $n=310$ ,  $R^2=0.90$ ) to two linear calibration equations : one for [0 m – 10 m] (influenced by piston suction) ( $n=97$ ,  $R^2=0.87$ ) and one for [10 m - 31.4 m] (non stretched sediment) ( $n=213$ ,  $R^2=0.94$ ). The sum of the % $\text{CaCO}_3$  squared residues on the total length of core MD95-2042 is significantly smaller while using two linear calibrations instead of one (Fisher test on the residues :  $n=310$ ,  $p < 0.018$ ). Therefore, we used the two linear equations to reconstruct high-resolution XRF-derived % $\text{CaCO}_3$  for core MD95-2042 (Figure 3.3-C).

#### 3.7.4 Text S3 : New sampling of core MD95-2042 for biomarker analysis

Core MD95-2042 was sampled initially in 1996 and the entire core was sliced at 1 cm spacing ; the resulting samples have been stored at 4°C since then in plastic bags. An alkenone record for core MD95-2042 was previously measured by GC in 1998 and published by Paillet and Bard (2002).

For this new paper, we duplicated the original  $U^{k'}_{37}$  record and doubled its resolution every 5 cm, equivalent to an average time resolution of 260 years. The new sampling of the core was performed in 2012 on the 1 cm subsamples stored in plastic bags. A total of 401 sediment samples were thus aliquoted over the upper 19.60 meters of the core, corresponding to the last 70 ka. The samples were then freeze-dried under vacuum and finely ground in an agate mortar before molecular extraction and analysis.

#### 3.7.5 Text S4 : Lipid extraction

For biomarker analyses, 2 g of dried homogenized ground sediment were extracted with the accelerated solvent extraction method (ASE 200, Dionex) using dichloromethane/methanol (90 :10 v/v) at 120°C and 80 bars, following the procedure described in Paillet and Bard (2002). Before extraction, known amounts of ethyl-triacontanoate (C32) and C46-GDGT were added as internal standards. A known amount of n-hexatriacontane (C36) was added to the obtained total lipid extracts (TLE), as an external standard to quantify the extraction yield for alkenones (average of 95% and standard deviation of 19% ;  $n=400$ ). Thereafter, the TLE were subdivided into two identical aliquots, for alkenone analysis, and for subsequent purification

before GDGT analysis.

#### 3.7.6 Text S5 : Alkenone analyses and reliability of our new record

Gas chromatography analysis of alkenones was performed by means of a Thermo Electron Trace GC equipped with a flame ionization detector (FID). Analytical conditions are similar to those described by [Sonzogni et al. \(1997\)](#). The purity of C<sub>37:2</sub> and C<sub>37:3</sub> alkenones was checked on selected samples by GC-MS using a Trace GC coupled to a DSQII quadrupole mass spectrometer (Thermo Electron) with similar GC conditions but using helium as the carrier gas. Quantification of di- and tri-unsaturated C<sub>37</sub> alkenones was made by peak integration of GC chromatograms and by assuming the same response factor for analytes as for the internal standard C32. Concentrations of di and tri-unsaturated C<sub>37</sub> alkenones are given as sum in  $\mu\text{g/g}$  of dry weight sediment. The  $U^{k'}_{37}$  was calculated according [Prahl and Wakeham \(1987\)](#).

The precision of our analytical procedures for the SST determination had been assessed in the frame of the international alkenone intercomparison ([Rosell-Melé et al., 2001](#)). A large sediment sample from the core catcher of MD95-2042 was homogenized in order to further check the precision and accuracy of biomarker analyses. Aliquots were measured over the period 2012 to 2014, exceeding the dataset acquisition of the present paper. The 40 replicates resulted in a mean  $U^{k'}_{37}$  of 0.557 (equivalent to 15.25°C) with a standard deviation of 0.010 (0.26°C) (n=40), and an alkenone concentration of 184 ng/g sed. with a standard deviation of 27 ng/g sed. (n=39), agreeing with previous measurements in 1998 (mean  $U^{k'}_{37}$  : 0.541 (14.76°C) with a standard deviation of 0.015 (0.45°C) ; alkenone concentration : 276 ng/g sed. with a standard deviation of 42 ng/g sed ; n=3).

The new high-resolution alkenone record agrees with the one measured in 1998 ([Pailler and Bard, 2002](#)) as illustrated by the mean differences between the two datasets ( $\Delta U^{k'}_{37} = -0.012$  (-0.34°C) ;  $\Delta C_{37tot} = -69$  ng/g sed. (i.e. -10% of the mean value), n= 193). These mean differences are smaller than the analytical errors usually reported for alkenone measurements in fully marine environments (e.g. standard deviations for  $U^{k'}_{37} = 0.017$  (0.5°C), and for  $C_{37tot} = 28\%$  for ocean sediment standard samples A, B and D in [Rosell-Melé et al. \(2001\)](#)), but with a larger dispersion than expected with  $\Delta U^{k'}_{37}$  standard deviations of 0.039 (1.1°C) and 49% of the mean value of both  $C_{37tot}$  measurements.

The lack of systematic shifts in the two datasets for both standard sediment and downcore samples, rules out a significant laboratory degradation of alkenones in core MD95-2042 over the last 15 years. This is a precautionary step because laboratory degradation of alkenones and disturbance of  $U^{k'}_{37}$  index have been noted and experimentally tested in our lab for marine sediment samples conserved at high temperature (50°C) or under UV light for prolonged time periods (data not shown). Nevertheless, the largest differences are associated with the lowest concentrations, notably during H1, H2 and H3 events (Figure 3.4-B and D). This rather points to an analytical difference, since low-concentration samples (<0.3  $\mu\text{g/g}$  sed.) are more

difficult to quantify accurately ([Rosell-Melé et al., 2001](#)).

Therefore, the lack of a consistent shift between the datasets measured in 1998 and 2013 justifies that this paper is based upon the new high-resolution alkenone record.

# **Chapitre 4**



# Applicabilité des paléothermomètres $U^{k'}_{37}$ et $TEX_{86}$ à la marge Ibérique testée par modélisation régionale des proxies de température

---

## Préambule - Résumé

L' $U^{k'}_{37}$  et le  $TEX_{86}$  sont deux rapports de molécules organiques, alcènonnes et GDGTs respectivement, utilisés comme paléothermomètres pour reconstruire des températures marines de surface (SSTs) moyennes annuelles. L'utilisation des équations de calibration pour convertir ces indices en SSTs se base sur deux hypothèses : d'une part, les molécules sont produites localement, et d'autre part cette production a lieu toute l'année, en surface, avant d'être exportées verticalement vers le sédiment. Nous avons testé ces hypothèses (production locale et en surface) pour l'actuel (PD), le dernier maximum glaciaire (LGM) et les stades d'Heinrich (HS), en comparant des données de biomarqueurs déjà publiées pour la marge Ibérique à des résultats de proxies de température (Tproxies) modélisés. Ces Tproxies modélisés permettent de tester les effets d'une production Annuelle en Surface (TASP) idéalisée, ou d'une production biologique d'alcènonnes ou de GDGTs simulés (Talk ou Tgdgt) qui serait exportée. Pour les sites 1 et 2 (carottes MD99-2331 et MD95-2040) situés au Nord de la marge Ibérique, l' $U^{k'}_{37}$  enregistre bien un signal de SST. Mais l'origine spatiale du signal est un mélange de signaux de surface advectés à l'actuel, tandis que l'origine est strictement locale pour LGM ou HS. Dans une telle situation, l'utilisation des calibrations globales doit se faire avec précaution puisque les enregistrements de SSTs ne proviennent pas des mêmes zones selon l'état climatique. Pour le site 3 (carotte MD95-2040) au Sud de la marge, l' $U^{k'}_{37}$  et le  $TEX_{86}$  enregistrent une SST moyenne annuelle locale pour les trois modes climatiques, ce qui permet une utilisation directe des calibrations ordinaires. Les alcènonnes et GDGTs modélisés sont produits entre 0 et 200m de profondeur, mais comme les SSTs et les températures de subsurface sont corrélées significativement ( $R^2=0.91$ ), l' $U^{k'}_{37}$  et le  $TEX_{86}$  pourraient enregistrer des températures de subsurface avec l'utilisation de calibrations de subsurface.

Pour le site 4 (carotte M39-008) dans le Golfe de Cadiz, l'origine des signaux de Tproxies est toujours locale, mais nous n'avons pu arriver à aucune conclusion concernant la provenance des enregistrements d' $U^{k'}_{37}$  dans cette zone à l'hydrologie très complexe. Finalement, le site 3, ou "Shackleton Site", est le meilleur endroit de la marge Ibérique pour utiliser les deux paléothermomètres moléculaires et les calibrations associées afin de reconstruire des SSTs ou températures de subsurface moyennes annuelles locales et fiables. Le texte qui suit fait l'objet d'une publication en préparation.



---

# “Applicability of $U^{k'}_{37}$ and $TEX_{86}$ paleothermometers to the Iberian Margin tested by regional modeling of temperature proxies”

Sophie DARFEUIL<sup>1,\*</sup>, Xavier GIRAUD<sup>1</sup>, Guillemette MÉNOT<sup>1,2</sup>, Édouard BARD<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Aix-Marseille Université, CNRS, IRD, Collège de France, CEREGE UM34 ; 13545 Aix-en-Provence, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Géologie de Lyon UMR, 5276 CNRS, Université Lyon 1, École Normale Supérieure de Lyon ; 69007 Lyon, France

\*Corresponding author

This paper is going to be submitted to Biogeosciences (EGU Publications).

## Key Points

- Simulation of alkenone and GDGTs based on state-of-the-art assumptions for biological exported production.
- Comparison of  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  temperatures from the Iberian Margin to modeled Tproxies.
- Shackleton site is the best place to reconstruct reliable local annual mean SST signal based on biomarkers.

## Key Words

ROMS, PISCES, alkenone, GDGT, Modeled Tproxy

## Abstract

$U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  are two organic ratios of alkenones and GDGTs respectively, used as paleothermometers to reconstruct past annual mean sea surface temperatures (SSTs). The use of calibration equations to convert these indexes into SSTs is based on two assumptions : the molecules are produced locally, at the sea surface, all year long, before being vertically exported to the sediment. We tested these hypotheses (local and surface production) for Present Day (PD), the Last Glacial Maximum (LGM) and Heinrich Stadials (HS), by comparing already published biomarker data from the Iberian Margin to modeled Temperature proxies (Tproxies) based on parameterized Annual Surface Production (TASP) or biological exported production

of simulated alkenones and GDGTs (Talk and Tgdgt). For two northern sites of the Iberian Margin, we conclude that the PD signal of  $U^{k'}_{37}$  is a mix of advected origins, and therefore does not record strictly the local SST. During LGM and HS, the record seems to be locally and yearly produced. Therefore, careful use of the global calibration to convert molecule ratios into temperatures is recommended since the record does not encompass the same areas of production between climate states. For the Southern “Shackleton site”,  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  record local annual mean SST for all three climatic states, which allows the use of ordinary calibrations. Simulated alkenones and GDGTs are produced between 0 and 200m depth, but as SSTs and subsurface temperatures are significantly correlated ( $R^2 = 0.91$ ),  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  may record subsurface temperatures with the use of a subsurface calibration. For another site in the Gulf of Cadiz, the Tproxy signal origin is always local, but we could not reach any conclusion about  $U^{k'}_{37}$  record provenance in this complex hydrological area. Therefore, the Shackleton site is the best location on the Iberian Margin to use  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  and associated calibrations to reconstruct reliable local annual mean SSTs, or subsurface temperatures.

## 4.1 Introduction

The Iberian Margin, located off Portugal and Spain’s Atlantic coasts (36-44°N ; 8-12°W), is a key area for the reconstruction of past sea surface temperatures (SSTs), which is a crucial parameter to evaluate local and global climate. In particular, Iberian Margin SSTs records are often cited as reference signals for North Atlantic climate variations and for the study of the climate system dynamics between high and mid latitudes in the Northern Hemisphere (Bard et al., 1987b, 2000; Cayre et al., 1999; Shackleton et al., 2000; Thouveny et al., 2000, 2004; Moreno et al., 2002; Pailler and Bard, 2002; de Abreu et al., 2003; Schönfeld et al., 2003; Martrat et al., 2007, 2014; Voelker et al., 2009; Voelker and de Abreu, 2011; Incarbona et al., 2010; Margari et al., 2010; Salgueiro et al., 2010, 2014; Patton et al., 2011; Rodrigues et al., 2011; Barker et al., 2011; Hodell et al., 2013a; Martins et al., 2015; Darfeuille et al., *subm*).

Several proxies are commonly used to reconstruct SSTs, among which are organic biomarkers.  $U^{k'}_{37}$  index ( $C_{37}$  ketone Unsaturation ratio) was the first organic proxy developed to estimate SST. It is based on the relative abundance of di-unsaturated ( $C_{37:2}$ ) and tri-unsaturated ( $C_{37:3}$ ) alkenones, whereby the proportion of  $C_{37:3}$  alkenone decreases with increasing water temperature (Brassell et al., 1986; Prahl and Wakeham, 1987). A more recently developed SST proxy, the  $TEX_{86}$  index, is based on the relative abundance of isoprenoid glycerol dialkyl glycerol tetraethers (iGDGTs) (Schouten et al., 2002).

$U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  organic paleothermometers are based on empirical relationships between the molecular ratios measured in core tops marine sediments, and the annual mean SST taken vertically at the same location of the core (e.g. Prahl et al., 1988; Müller et al., 1998; Schouten et al., 2002; Conte et al., 2006; Kim et al.,

2008, 2010). This is a first order evaluation of organic matter fate, assuming that the exported signal to the sediment is local (and not advected), produced in surface, and reflects an annually averaged processes.

In this study, we want to test this hypothesis (local or advected signal) for the Iberian Margin, for present and glacial times. We also want to evaluate if existing calibrations are usable to reconstruct past local annual mean SSTs at specific locations where biomarker records have already been published from the last glacial cycle to present day. To answer these questions, the modeling tool is interesting since it can simulate/reproduce present and past ocean circulation and biology, and test various parameterizations of modeled temperature proxy (Tproxy) (Giraud, 2006; Darfeuil et al., *subm*). Therefore, the modeled Tproxy tool is introduced into a biogeochemical model (PISCES) coupled to a regional model for the physics of the ocean (ROMS) applied to the Iberian Margin for three snapshots : Present/Last Glacial/Heinrich Stadial. First, we parameterized idealized seasonal surface productions for the Tproxies. The monthly spatial origin of surface signal ending on the seafloor at four core sites was decomposed, in order to test the local vs. advected signal hypothesis. In a second step, we parameterized alkenone and GDGT Tproxies (Talk and Tgdgt, respectively) based on state-of-the art assumptions about their production and export rules, and coupled to the already existing biological functions from the biogeochemical model PISCES.  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  data are compared to Talk and Tgdgt, and to the idealized Tproxy with constant Annual Surface Production (TASP) as well. These comparisons lead to different conclusions considering the studied site, about what signal (season, depth) is recorded by biomarkers, and about the use of ordinary calibrations.

## 4.2 State-of-the-art production and export of biomarkers

### 4.2.1 Alkenones

Two widely distributed species of coccolithophorid algae, *Emiliana huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica*, are the principal alkenone synthesizers in the modern ocean (Conte et al., 1994; Volkman et al., 1995). Other coccolithophorids species tested to date do not yield alkenones. In addition, alkenone production has been reported from some, but not all, species of the noncalcifying haptophyte genera *Isochrysis* and *Chrysothila* (Marlowe et al., 1984a; Volkman et al., 1989; Conte et al., 1994; Versteegh et al., 2001a). All alkenone producers are photoautotrophs, belonging to the size class of nanophytoplankton.

The coccolithophorid algae, which includes the principal subset of alkenone producers, play an important role in the cycles of both organic and inorganic carbon in the ocean (Balch et al., 1992; Sikes and Fabry, 1994; Thomsen et al., 1994). Coccolithophorids surround their cell with a number (in the case of *E. huxleyi*, ~23) of minute (micron-sized) calcite platelets. The intact aggregate is referred to as a coccosphere ; after death the coccosphere may disintegrate into its component coccoliths. *E. huxleyi* is the most abundant and ubiquitous extant coccolithophore (Okada and Honjo, 1973; Winter et al., 1994). In many plankton studies,

it may compose 60-80% of the coccolithophorid assemblage : *E. huxleyi* accounts for the majority of the coccolithophorids surveyed in time series acquired off the Northeast Atlantic (69% and 72% at two sites studied by Broerse et al. (2000c)), and off the coast of Northwest Africa (Sprenkel et al., 2000). *E. huxleyi* appears to tolerate a large range of temperatures, salinities, nutrient levels and light availability (Winter et al., 1994). It therefore occurs in waters of nearly all temperatures, excluding those of the truly polar oceans (Nishida, 1986; Sikes and Volkman, 1993). *E. huxleyi* blooms appear to be triggered under conditions of a highly stratified upper water column, a shallow (10-20m deep) mixed layer, and high light intensities (Nanninga and Tyrrell, 1996). *G. oceanica*, the other known alkenone-synthesizing species of importance, has a more limited oceanic distribution, since it apparently does not appear in waters colder than  $\sim 12^{\circ}\text{C}$  (Okada and McIntyre, 1979). *G. oceanica* is often dominating assemblages in upwelling areas (Andrulleit et al., 2000; Broerse et al., 2000a).

Depth profiles of *E. huxleyi* living cell density show their occurrence in the photic zone (from surface to 50-100 m depth) (Cortés et al., 2001), but mainly within the surface mixed layer (Conte et al., 2001). Maximum alkenone production takes place at 5m depth, as observed by an incubation study testing alkenone production as a function of depth (Hamanaka et al., 2000). However, many other studies suggest indirect evidence of alkenone production below the mixed layer, associated to a subsurface chlorophyll maxima (Prahl et al., 1993, 2001; Ternois et al., 1996).

In most cases, the time of maximum abundance of *E. huxleyi* and/or *G. oceanica*, and the maximum flux of alkenones into sediment traps, coincides with the dominant period of phytoplankton blooming. Thus, production peaks in spring months in most subtropical and mid-latitude locations (Prahl et al., 1993; Sprenkel et al., 2000; Broerse et al., 2000c; Cortés et al., 2001). Cell densities of *E. huxleyi* may increase by an order of magnitude in the upper photic zone after the seasonal advection of nitrate that occurs with winter and early spring mixing (Broerse et al., 2000c; Cortés et al., 2001). Alkenone fluxes in sediment traps generally show a spring peak, indicating that surface ecological signals are exported to depth (Ternois et al., 1997; Sicre et al., 1999). However, maximum alkenone production may be shifted to the summer months at higher latitudes (Samtleben and Bickert, 1990; Ternois et al., 1998; Thomsen et al., 1998; Broerse et al., 2000b), or offset due to competition with other phytoplankton groups, such as diatoms (Ziveri et al., 1995, 2000; Harada et al., 2001; Müller and Fischer, 2001). In some oceanic regimes, twice-yearly maxima of alkenone production occur, with a second alkenone bloom during fall, due to the lack of dissolved silica which may inhibit diatom growth and promote haptophyte production (Ternois et al., 1996; Thomsen et al., 1998; Sicre et al., 1999; Broerse et al., 2000b; Cortés et al., 2001; Harada et al., 2001; Silva et al., 2008). In the Arabian Sea, both peaks of alkenone production coincide with the seasonal upwelling occurring twice a year (Prahl et al., 2000). On the Iberian Margin, coccolithophorids dominate the phytoplankton biomass during winter, when warmer and nutrient-depleted subtropical waters flow onto the Portuguese Margin, whereas diatoms

prevail during the upwelling season (Abrantes and Moita, 1999; Cachão and Oliveira, 2000; Cachão et al., 2000; Cachão and Moita, 2000; Silva et al., 2008; Moita et al., 2010; Guerreiro et al., 2013, 2014). In a general way, *E. huxleyi* dominates the Coccolithophore assemblages and the twice-yearly blooms on the Iberian domain (spring and fall) (Silva et al., 2008). Both alkenone-producing species (*E. huxleyi* and *G. oceanica*) are capable of withstanding coastal turbulence and are well-adapted to the nutrient-rich coastal environment, with *G. oceanica* dominating during upwelling period (Silva et al., 2008).

What factors control the downward transport of alkenones? The molecules associated with organisms only 10-20  $\mu\text{m}$  size (before decomposition and disaggregation of coccoliths) must have extremely low settling rates. This means that to be exported to the seafloor, alkenones need the aid of aggregation or fecal pellets packing processes after grazing by larger zooplankton (Volkman et al., 1980). These processes are thought not to disturb the initial  $U^{k'}_{37}$  ratio (Grice et al., 1998). Coccolithophore or alkenone maximum production is usually correlated to total biogenic production in the mixed layer and the total mass vertical flux over the yearly cycle (Thomsen et al., 1998; Beaufort and Heussner, 1999; Andrleit et al., 2000; Broerse et al., 2000c,b; Ziveri and Thunell, 2000). Alkenone fluxes relative to total organic carbon (i.e. normalized to TOC) provide evidence that most of the alkenone flux from the photic zone comes from bloom episodes, while alkenone accumulation during times of very low carbon flux may represent the sedimentation of 'relict' material synthesized during more productive seasons which would have escaped aggregation at that moment (Ternois et al., 1997; Conte et al., 1998a; Thomsen et al., 1998; Sicre et al., 1999; Prahl et al., 2001). The time required for alkenone-containing particles to reach the seafloor is short (2 weeks) during peak production events, but longer (at least 1 month) for low alkenone and total mass flux (Conte et al., 1998a; Müller and Fischer, 2001).

Large interannual variability in the downward flux of *E. huxleyi* or alkenones is noted in sediment trap experiments covering more than one year (Sicre et al., 1999; Ziveri et al., 2000; Müller and Fischer, 2001), with short-lived labile organic matter flux events occurring punctually, inefficiently degraded and sent rapidly to depth (Conte et al., 1998a). Seasonal and episodic peaks of Coccolithophorids and alkenone productions are exported downward but with an attenuation in the mass flux by a factor 2 (Broerse et al., 2000b; Ziveri et al., 2000; Müller and Fischer, 2001), to 3 (Thomsen et al., 1998; Harada et al., 2001). This attenuation presumably comes both from the disaggregation/dissolution of coccospheres and selective biological degradation of more labile lipids at shallow depths (Prahl et al., 1989; McCaffrey et al., 1990; Sun and Wakeham, 1994; Koopmans et al., 1997; Rontani et al., 1997; Teece et al., 1998; Sinnighe Damste et al., 2002a). Alkenones buried in sediments represent therefore less than 1% of the initial flux from the photic zones. However, they appear more resistant to degradation than most other lipids of planktonic origin (Volkman et al., 1980; Prahl et al., 2000). In general, at the world ocean scale, export in seasons of low alkenone production in surface waters appear to be less attenuated with depth than in seasons of high alkenone production

(Rosell-Melé and Prahl, 2013). Finally, with some rare exceptions, the integrated sedimentation patterns for  $U^{k'}_{37}$  measured in sediment trap time series provide a measure of annual mean SST (Rosell-Melé and Prahl, 2013). Alkenone preservation efficiency in sediments seems to depend on exposure time to oxic degradation in the water column and early diagenesis (Prahl et al., 1993; Madureira et al., 1995; Teece et al., 1998; Prahl et al., 2000, 2001; Müller and Fischer, 2001), but this degradation has no incidence on the  $U^{k'}_{37}$  ratio (Prahl et al., 1989; Sawada et al., 1998; Teece et al., 1998; Müller and Fischer, 2001; Prahl et al., 2001).

A supply by lateral transport of fine-grained sediment particles at depth may also partially masks the variability of surface production. Indeed, erosion of older slope and shelf sediments (resuspension), and their consecutive lateral transport may contribute to enhance coccolith or alkenone fluxes at depth (Andrueit, 1997; Thomsen et al., 1998; Beaufort and Heussner, 1999; Sprengel et al., 2000; Ziveri et al., 2000). In places with shallow large confluence currents, advection of alkenones with the fine fraction material may be responsible for discrepancies of 2-6°C between sedimentary  $U^{k'}_{37}$ -based temperature reconstructions and local annual mean SSTs (Benthien and Müller, 2000).

#### 4.2.2 Isoprenoid GDGTs

Isoprenoid Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers (IsoGDGTs) are characteristic membrane lipids of Archaea containing 86 carbon atoms, which present a varying number a cyclopentane (0 to 8) and cyclohexane rings (0 to 1). Living Archaea are thought to adjust the degree of cyclization of their membrane lipids to adapt membrane fluidity and permeability when environmental conditions change, such as temperature (Sinninghe Damste et al., 2002b; Shimada et al., 2008; Ulrich et al., 2009; Chong, 2010). This is why the  $TEX_{86}$  index, calculated as the relative proportion of differently cyclized isoGDGTs, has been developed as a paleothermometer proxy (Schouten et al., 2002). Additional polar headgroups, including hexose and phosphate moieties, are attached to the core GDGT structure when the membrane lipid is intact (Sturt et al., 2004; Schouten et al., 2008a; Pitcher et al., 2010). These polar headgroups are typically quickly lost during diagenesis, so that only “core” GDGT structures remain in mature sediments (Lipp and Hinrichs, 2009).

IsoGDGTs are produced by a number of methanogenic, hyperthermophilic and mesophilic archaean species, although not all species produce each kind of isoGDGT. In marine environments, isoGDGTs (GDGT-0, GDGT-1, GDGT-2, GDGT-3 with corresponding number of cyclopentane rings, and Crenarchaeol and its regioisomer Crenarchaeol' with 4 cyclopentane and 1 cyclohexane rings) are primarily produced by mesophilic Group I Crenarchaeota, recently renamed as phylum Thaumarchaeota (Sinninghe Damste et al., 2002b; Brochier-Armanet et al., 2008). Thaumarchaeota is the only Archaea known to produce the specific GDGT Crenarchaeol, which is therefore a biomarker for these species (Sinninghe Damste et al., 2002b; Pearson et al., 2004; de la Torre et al., 2008). The regioisomer Crenarchaeol' is also produced in small amounts by Thaumarchaeota, particularly at higher temperatures (Sinninghe Damste et al., 2002b; de la Torre et al.,

2008; Schouten et al., 2008a; Pitcher et al., 2010), and it plays an important role in the temperature predictability of TEX<sub>86</sub> paleothermometer (Schouten et al., 2002).

Mesophilic Thaumarchaeota are present in many environments ; Group I.1a being predominant in aquatic systems whereas Groups I.1b and I.1c are dominant in soils and other terrestrial systems (DeLong, 1998; Jurgens et al., 2000; Ochsenreiter et al., 2003). The majority of Group I are believed to be free living rather than attached to particles (DeLong et al., 1993; Ingalls et al., 2012). Cultured species of planktonic, lacustrine and soil-dwelling Thaumarchaeota are nitrifiers (Könneke et al., 2005; Hatzenpichler et al., 2008; de la Torre et al., 2008; Martens-Habbena et al., 2009; Park et al., 2010; Walker et al., 2010; Blainey et al., 2011; Jung et al., 2011; Kim et al., 2011, 2012a; Lehtovirta-Morley et al., 2011; Santoro and Casciotti, 2011; Tournai et al., 2011; Mosier et al., 2012; Veuger et al., 2013; Santoro et al., 2015) : they convert ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) to nitrate and fix bicarbonate chemoautotrophically to form their biomass (Hoefs et al., 1997; Ouverney and Fuhrman, 2000; Pearson et al., 2001; Wuchter et al., 2003; Francis et al., 2005; Hallam et al., 2006; Ingalls et al., 2006; Berg et al., 2007; Shah et al., 2008). Group I Thaumarchaeota are quantified by counting amoA genes, mRNA transcripts and 16S rRNA genes, and they were found ubiquitous in marine waters, including polar regions, coastal and estuarine environments, oligotrophic oceans, eutrophic environments, and suboxic zones (Massana et al., 1997; Murray et al., 1998; Karner et al., 2001; Francis et al., 2005; Lam et al., 2007; Mincer et al., 2007). In global ocean, mesophilic Thaumarchaeota are thought to represent up to 20% of the ocean's picoplankton (Karner et al., 2001) and to play a significant role in the marine nitrogen cycle (Francis et al., 2005; Wuchter et al., 2006a), Archaea outnumbering bacterial ammonia oxidizers by at least an order of magnitude (Lam et al., 2007; Mincer et al., 2007; Agogue et al., 2008; Martens-Habbena et al., 2009; Church et al., 2010; Urakawa et al., 2010).

The abundance of marine Thaumarchaeota is known to vary with seasonality and depth, and this may have an impact on TEX<sub>86</sub>. Since Thaumarchaeota are nitrifiers, they are dependent on the availability of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, which is generated by degradation of particulate organic matter while descending in the water column. Chemoautotrophic Archaea is barely present in the upper photic zone, due to photoinhibition and competition with phytoplankton primarily assimilating regenerated NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Ward, 1985). But this absence in the upper photic zone could also be due to unexamined mechanisms, such as competition for other scarce resources (e.g. trace metals), or high rates of biomass loss by grazing or sinking. In most environments, ammonia oxidizing Thaumarchaeota abundances increase rapidly with depth, with a maximum near the base of the photic zone (Massana et al., 1997; Karner et al., 2001; Francis et al., 2005; Church et al., 2010; Santoro and Casciotti, 2011). Below the photic zone, cell abundances remain high but the population activity tends to decrease with depth as ammonia level also drops (Church et al., 2010). Seasonality of archaeal production remains relatively unknown, but data from the Southern Ocean, Arctic Ocean, Mediterranean Sea and North Sea suggest that winter appears to be the favored season of production (Murray et al., 1998; Alonso-Saez

et al., 2008; Manganelli et al., 2009; Galand et al., 2010; Pitcher et al., 2011). This seasonal pattern may be ruled by competitions for ammonia, archaea using ammonia generated by the decay of phytoplankton biomass, favoring out-of-phase seasonality with Archaea lagging phytoplankton (Murray et al., 1998; Herfort et al., 2007; Manganelli et al., 2009).

A number of regional surface sediment studies have shown that  $TEX_{86}$ -SST (using global calibration) corresponds well to annual mean SST (Rueda et al., 2009; Ho et al., 2011; Wei et al., 2011; Zhu et al., 2011), possibly signing annual exported production on surface or on the upper part of the water column (0-25m) corresponding to the mixed layer. However, several other investigations have indicated that sedimentary  $TEX_{86}$  reflects more the temperature of slightly deeper water, just below the mixed layer (Wuchter et al., 2006b; Huguet et al., 2007; Lee et al., 2008; Lopes dos Santos et al., 2010; Jia et al., 2012; Kim et al., 2012b; Yamamoto et al., 2012; Smith et al., 2013). Various studies reported a seasonal bias on sedimentary  $TEX_{86}$ , with a record of winter temperature (Wuchter et al., 2006a; Herfort et al., 2006, 2007; Pitcher et al., 2011), or of summer signal (Castañeda et al., 2010; Leider et al., 2010; Lopes dos Santos et al., 2010; Huguet et al., 2011; Shintani et al., 2011; Grauel et al., 2013; Nieto-Moreno et al., 2013; Lü et al., 2014). These potential depth or seasonal biases may either be caused by spatio-temporal variations in the abundance of Thaumarchaeota, as frequently documented in molecular ecology studies (Massana et al., 1997; Murray et al., 1998; Herfort et al., 2007; Galand et al., 2010; Hollibaugh et al., 2011; Pitcher et al., 2011), or by variations in the export of GDGTs.

Since archaeal cells are too small and too low in density to sink by themselves, they have to be transported by means of fecal pellet packaging, e.g. through ingestion by zooplankton (Wuchter et al., 2005; Huguet et al., 2006a), and by mineral ballast by other means of aggregation and adsorption to particles (Mollenhauer et al., 2015). Food web activity plays an important role in determining the time and depth whereby the majority of the GDGT signal is transported towards the sediment. Sedimentary GDGTs may therefore be not exclusively derived from surface (mixed layer) water and there is potentially substantial contribution from subsurface water (30-200m depth) (Pearson et al., 2001; Wakeham et al., 2003; Wuchter et al., 2005; Shah et al., 2008; Lengger et al., 2012). Maximum GDGT export presents good correlations with peaks of mass fluxes (Huguet et al., 2007), in particular with peaks in the sinking flux of organic carbon, opal and lithogenic material (Yamamoto et al., 2012). GDGTs are supposed to be predominantly exported from shallow depth by incorporation in opal-rich particles in upwelling settings (Mollenhauer et al., 2015). GDGTs sinking speed is reported smaller than for alkenones in the Mauritanian upwelling (9-17  $m.d^{-1}$  and 14-59  $m.d^{-1}$ , respectively) (Mollenhauer et al., 2015). In the Arabian Sea, relatively low settling rates are reported for GDGTs in the upper 500 meters depth (25-70  $m.d^{-1}$ ) (Wuchter et al., 2006b), and even smaller deeper, with the homogenization of  $TEX_{86}$  signal to annual mean (Fallet et al., 2011; McClymont et al., 2012; Yamamoto et al., 2012; Turich et al., 2013). However, synchronous variations of GDGT vertical fluxes at three depths



promote very fast export in the deep water column in the Northwestern Pacific (sinking velocity of 260 m.d<sup>-1</sup> below 1300 m depth) (Yamamoto et al., 2012).

Organic matter degradation in the water column and early diagenesis seem barely influencing the relative proportion of isoGDGTs, and are therefore ineffective on TEX<sub>86</sub> index (Schouten et al., 2004; Huguet et al., 2009; Kim et al., 2009b; Bogus et al., 2012; Turich et al., 2013). Furthermore, GDGTs are less subjected to long-distance advection than alkenones (Mollenhauer et al., 2008; Kim et al., 2009a). However, selective degradation of Crenarchaeol regioisomer compared to other GDGTs during lateral advection may significantly influence the initial TEX<sub>86</sub> index (Mollenhauer et al., 2008; Shah et al., 2008).

Various contaminations of surface/subsurface TEX<sub>86</sub> signal can occur while descending the water column during export. Water column Thaumarchaea (e.g. in Oxygen Minimum Zones) or benthic Thaumarchaeota living in marine sediments can constitute an additional source of isoGDGTs (Lipp et al., 2008; Shah et al., 2008; Lipp and Hinrichs, 2009; Liu et al., 2011; Lengger et al., 2012, 2013, 2014a,b). Moreover, GDGTs may derive from land soil organic matter affecting the TEX<sub>86</sub> record in marine settings in the case of large terrestrial contributions (Weijers et al., 2006), which can be determined by measuring the Branched and Isoprenoid Tetraether (BIT) index, a ratio between terrestrial (branched GDGTs) and marine GDGTs (Crenarchaeol) (Hopmans et al., 2004). In addition, Euryarchaeota contribution (relative to Thaumarchaeota contribution) to the sedimentary isoGDGT pool in diverse oceanic settings, has recently been confirmed as a possible significant bias for TEX<sub>86</sub>-based temperature reconstructions (Lincoln et al., 2014). Furthermore, there is growing evidence that subsurface Thaumarchaeota communities in the Mediterranean Sea and Mauritanian upwelling have a different temperature response in their GDGT relative proportions than those dwelling near the surface (Basse et al., 2014; Kim et al., 2015; Mollenhauer et al., 2015). Thus, incorporation of lipids derived from these communities into sinking particles that are ultimately exported to the sediment has the potential of biasing the TEX signal and of making unusable global SST calibrations.

## 4.3 Data and modeling methods

### 4.3.1 Study area : the Iberian Margin

#### 4.3.1.1 Present and past surface hydrology and exported productivity

The Iberian Margin, now under the influence of the North Atlantic Subtropical gyre via two branches, the Portugal Current and the Azores Current (Figure 4.1-A1), has a contrasted seasonal hydrography with strong coastal-offshore gradient in terms of temperatures and surface currents (Figure 4.1-A1 and Figure 4.2). Indeed, the Iberian Margin is characterized by a seasonal upwelling which occurs mostly during late spring/summer (late May to late September/early October) and is associated with higher primary productivity

and colder temperatures along the coast (Fiuza et al., 1982; Fiuza, 1984; Mazé et al., 1997; Fiúza et al., 1998; Sanchez and Relvas, 2003; Navarro and Ruiz, 2006) (Figure 4.1-A1 and B); in winter, a poleward flow prevails along the coast, the Iberian Poleward Current (IPC), derived mainly from the geostrophic adjustment of the density gradients near the continental slope (Peliz et al., 2003, 2005) (Figure 4.2-A2).

During the last glacial period, despite general colder climate, the seasonal and spatial patterns were preserved, with a comparable surface hydrology relative to present day, and a more intense seasonal upwelling (Voelker and de Abreu, 2011, and references cited therein). However, during Heinrich Stadials (Heinrich, 1988; Bond et al., 1992; Bond and Lotti, 1995), the polar front reached the South of the Iberian Margin (Bard et al., 1987b; Eynaud et al., 2009), which led to a variation of hydrology : a potential cessation of the upwelling (Pailler and Bard, 2002) and a circulation pattern similar to the modern winter one (Eynaud et al., 2009).

#### 4.3.1.2 Data compilation of Iberian cores with published $U^{k'}_{37}$ and/or $TEX_{86}$ data from the last glacial to present

To better understand our model outputs (alkenone and GDGT Temperature proxies), we want to compare them with published data of the corresponding organic proxies :  $U^{k'}_{37}$  and/or  $TEX_{86}$ . The Iberian Margin presents 4 sites with corresponding  $U^{k'}_{37}$  or  $TEX_{86}$  temperature reconstructions including the 3 following climate states : Present Day (tardi-Holocene), the Last Glacial Maximum, and Heinrich Stadials (Table 4.1) (Bard et al., 2000; Cacho et al., 2001; Pailler and Bard, 2002; Martrat et al., 2007; Naughton et al., 2009; Darfeuil et al., *subm*).

FIGURE 4.1 – **Studied sites and surface hydrology on the Iberian Margin for PD, LGM and HS. A-Surface hydrology on the Iberian Margin** : simulated annual mean SST and annual mean surface currents by ROMS for 1- PD, 2- LGM and 3- HS. Grey shaded areas delimited by white contours represent zones where the simulated annual production rate for alkenones and GDGTs is higher than the mean on the domain. For each climate state, values of mean production rates on the domain are given for alkenones (Alk PR) and GDGTs (Gdgt PR), in  $molC/m^2/s$ . Black stars mark the same site numbers as in Figure 4.1-B. PC = Portugal Current, AzC = Azores Current, CC = Canary Current. **B- NASA Aqua MODIS satellite-derived chlorophyll a picture** (modified from <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/FEATURE/gallery.html>) for September 13th 2005, showing the regions most affected by upwelling along the Iberian Margin, and extensive filaments off capes Finisterre, Roca, Sines, São Vicente, and Santa Maria.

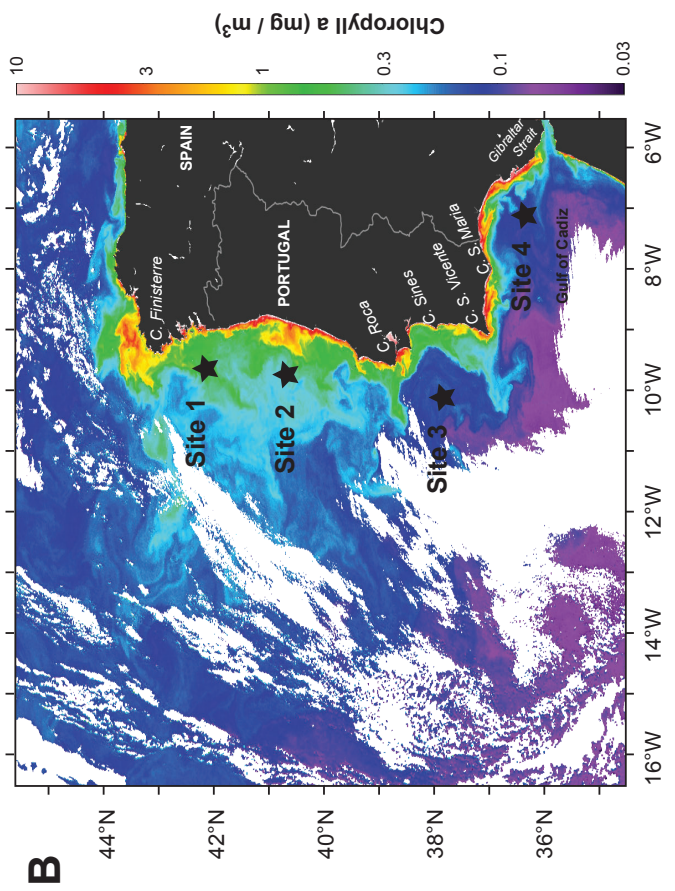
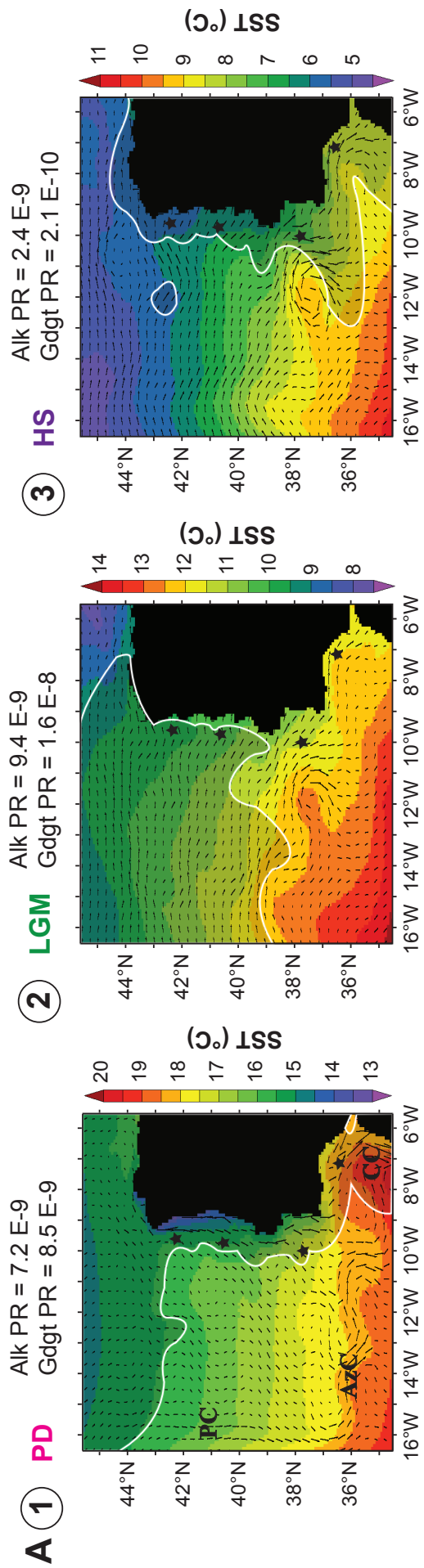


TABLE 4.1 – **Location, reference and SST proxy data of the 4 core sites on the Iberian Margin.** Bold lines represent the retained cores for data-model comparison at the corresponding site. The Sea Surface Temperatures based on organic proxy (SST-proxy) correspond to the mean values of the sedimentary record for the associated climate states : PD= Present Day (last 5 ky); LGM= Last Glacial Maximum, HS = Heinrich Stadial. The last column shows on which Heinrich Stadials is based the mean value of the previous column.

Site number	Core name	Reference	Longitude (°)	Latitude (°)	Core depth (m b.s.l)	SST (°C) Pathfinder climatology	Proxies	PD SST-proxy (°C)	LGM SST-proxy (°C)	HS SST-proxy (°C)	Heinrich Stadial mean based on
<b>1</b>	<b>MD99-2331</b>	<b>Naughton et al., 2009</b>	<b>-9.68</b>	<b>42.15</b>	<b>2120</b>	<b>16</b>	<b>Uk'37</b>	<b>16</b>	<b>12</b>	<b>9</b>	<b>H1 to H2</b>
<b>2</b>	<b>MD95-2040</b>	<b>Pailler et Bard, 2002</b>	<b>-9.86</b>	<b>40.58</b>	<b>2465</b>	<b>16.8</b>	<b>Uk'37</b>	<b>17</b>	<b>13</b>	<b>9.5</b>	<b>H1 to H6</b>
<b>3</b>	MD01-2443	Martrat et al., 2007	-10.18	37.88	2925	18	Uk'37	18	14	11	H1 to H6
	<b>MD95-2042</b>	<b>Darfeuil et al., 2015</b>	<b>-10.17</b>	<b>37.8</b>	<b>3146</b>	<b>18</b>	<b>Uk'37, TEX86</b>	<b>19.2, 19.9</b>	<b>14.2, 13.6</b>	<b>10.2, 10.4</b>	<b>H1 to H6</b>
	SU81-18	Bard et al., 2000	-10.18	37.77	3155	18	Uk'37	18	14	10	H1 to H3
<b>4</b>	<b>M39-008</b>	<b>Cacho et al., 2001</b>	<b>-7.07</b>	<b>36.38</b>	<b>576</b>	<b>18.4</b>	<b>Uk'37</b>	<b>20</b>	<b>16</b>	<b>14</b>	<b>H1</b>

The two Northern Sites 1 and 2 (cores MD99-2331 and MD95-2040) are located on the distal part of the continental talus, directly below the pathway of the Iberian Poleward Current (IPC) in winter (Peliz et al., 2005). During summer, they are at the edge of the upwelling area and currently fed by upwelling filaments (Fiuza, 1984) (Figure 4.1-A1 and B, Figure 4.2-A2 and A1).

The Southern site of the Iberian Margin (site 3, core MD95-2042), also called “Shackleton site” (Hodell et al., 2013b) is in a comparable oceanographic context with the two northern ones, but deeper and more offshore. Despite this farther position, primary productivity and export of organic phytodetritus is important with the frequent occurrence of upwelling filaments developing from Cape Roca to Cape Saõ Vicente (Fiuza, 1984) (Figure 4.1-A1 and B, Figure 4.2-A2 and A1).

Finally, Site 4 (core M39-008) presents a slightly different oceanographic context, because it is located in the Gulf of Cadiz at shallower depth (576m), in the upper part of the continental talus. The Northern margin of the Gulf of Cadiz has a behavior different from the Margin off both Spain and Portugal : this sector shows also seasonal upwelling phenomena, but not conducted by Ekman transport (Criado-Aldeanueva et al., 2006a,b). Instead, wind-driven shallow coastal upwellings take place episodically with the occurrence of strong northerly winds (Sanchez and Relvas, 2003). Surface/subsurface circulation in the Gulf of Cadiz is mainly under the influence of the eastward Azores Current (Figure 4.1 and Figure 4.2), which separates into two branches when arriving in the Gulf : one branch going to the Mediterranean Sea through the Gibraltar Strait, the other one turning southward and forming the Canary Current. Furthermore, core M39-008 was taken at the transition between surface Eastern North Atlantic Central Water (ENACW) entering the Mediterranean Sea, and the upper core of the saline Mediterranean Outflow Waters (MOW) (Zenk and Armi, 1990; Daniault et al., 1994; Mazé et al., 1997; van Aken, 2000; Ambar et al., 2002), both having very different chemical signatures and current directions (Figure 4.2-A1 and A2).

#### 4.3.2 Present and paleo Tproxies simulations for the Iberian Margin

##### 4.3.2.1 Models descriptions, grid choice and simulations inputs

The numerical ocean model used in this study is the Regional Ocean Modelling System (ROMS) (Shchepetkin and McWilliams, 2005; Penven et al., 2006). Our numerical configuration and parameterization for the Iberian Margin is similar to the one used in a previous study (Darfeuil et al., *in press*): the domain is limited to (34.5°N-45.5°N), (16.5°W-5.5°W), with a resolution of 1/10° (~9 km) and 30 sigma vertical levels in order to optimize the simulation of upwelling structures. All 4 boundaries of the domain are set open, including the connection to the Mediterranean Sea through Gibraltar Strait, which allows Mediterranean Outflow occurrence and the flow of Mediterranean Waters on the Iberian Margin and the Gulf of Cadiz.

The circulation model is coupled with the Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies (PISCES) (Aumont et al., 2003; Aumont and Bopp, 2006), which is a marine biogeochemical model representing the first trophic pathways of marine ecosystem, reservoirs and fluxes for the main biogeochemical cycles in a simplified way. PISCES is composed of 24 pools in total, among which two size classes of phytoplankton (nanophytoplankton and diatoms), two size classes of zooplankton, five pools of nutrients (phosphate, ammonium, nitrate, silicic acid, iron), small and large particulate organic carbon, dissolved organic carbon and dissolved inorganic carbon. These pools interact with each other following the main biogeochemical processes such as photosynthesis, respiration, grazing, particle aggregation, particle sinking, remineralisation, nitrification/denitrification and sedimentation (for more details on the model, see Aumont and Bopp (2006)).

The regional model and the biogeochemical model require an initial setup, boundary conditions and forcing (this one only for the ocean physics). They are extracted from observational datasets or existing global simulation results according to the considered climate state (present or past). We conducted three different climate mode simulations by using different inputs applied to the same ROMS domain configuration: Present Day (PD) simulation relies on modern climatologies (COADS (Slutz et al., 1985; da Silva et al., 1994), and WOA 2005 (Locarnini et al., 2006; Antonov et al., 2006; Garcia et al., 2006a,b)); Last Glacial Maximum (LGM) and Heinrich Stadial (HS) rely on the corresponding general circulation outputs from the Institut Pierre-Simon Laplace Coupled Model version 4 (IPSL-CM4) (Marti et al., 2006, 2010) ('GLA' and 'FWF' respectively (Kageyama et al., 2009; Swingedouw et al., 2009; Mariotti et al., 2012)). See also Darfeuil et al. (*in press*) for the details about ROMS inputs.

##### 4.3.2.2 Tproxies with idealized or biological exported production

In this study, the 'Tproxy' (modeled temperature proxy) is the modeling tool that considers the chain of processes occurring in the oceanic realm for an organic compound recording oceanic temperatures. The

Tproxies are supposed to mimic organic biomarkers that would record the temperature of their environment when produced, would undergo mixing, advection and export to the seafloor.

Each Tproxy carrier records in-situ temperature when produced. To do so, an association of 2 passive tracers is introduced in the model : one is the carrier mass (TPXQ), and the other one is the mass multiplied by the temperature (TPXQT). Both tracers are mass conservative through transport processes. Therefore, dividing the second one by the first one gives back the recorded temperature. Tproxy carrier undergoes mixing, advection, and has a characteristic time of degradation (exponential decrease) of 3 months to represent natural remineralization of particulate organic matter. A test of sensitivity on this time scale, between 1 month and 1 year, gave comparable mean temperature results for Tproxies on the seafloor ( $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ). For all Tproxies tested, this characteristic time of degradation is set at 3 months. The sinking speed is 5 m per day, equivalent of the sinking rate of small particulate organic carbon in PISCES.

The Tproxy tool is adaptable to many configurations of production, and we used a total of 4 different configurations. First we tested two idealized parameterizations, as presented previously in [Darfeuil et al. \(subm\)](#) : the first one, TASP, has a constant annual surface production on the whole ocean domain, the second one, TADP, has a constant annual production between 0 and 200m depth on the whole domain. These Tproxies are supposed to ‘integrate’ and convey to the seafloor a surface or subsurface signal passing through the water column while undergoing advection, mixing and remineralization. TASP is thought to represent any strict annual mean SST paleothermometer, and does not take into account seasonal spatial variability of production zones as would really happen with biological productions.

To simulate separately and specifically alkenones and iGDGTs exported production to the seafloor, we used two different combinations of production scenario and export rules based on PISCES biological functions.

For the alkenone simulation, we considered the calcifying fraction of the nanophytoplankton pool, representing the Coccolithophorids, which are considered to be 100% producers of alkenones. The exported signal of alkenones is estimated based on the part of the calcifying nanophytoplankton that goes to the POC pool by natural mortality (Michaelis-Menten equation), aggregation (quadratic mortality when blooms occur), and microzooplankton and mesozooplankton fecal pellets production through grazing of the calcifying nanophytoplankton pool. In PISCES, the export of calcifying nanophytoplankton, via the POC pool, depends on its initial production amount, and thus represents the exported production of coccolithophorids (or alkenones). We therefore propose the following function of production for alkenones and its associated Tproxy (named Talk) :

$$TalkProd. = R_{CaCO_3} * [m(P) + agg(P^2) + R_{fecalpellets} * g^{ZooP}(P)] \quad (4.1)$$

where *Talk Prod.* is the alkenone production rate (in molC/L/time step), *P* the nanophytoplankton concentration (molC/L),  $R_{CaCO_3}$  the proportion of calcifying phytoplankton,  $m(P)$  the nanophytoplankton natural mortality,  $agg(P^2)$  the aggregation of nanophytoplankton by quadratic mortality,  $R_{fecalpellets}$  the proportion of fecal pellets production by zooplankton while grazing on the nanophytoplankton pool  $g^{ZooP}(P)$ . For more details about the parameterization of these variables, see [Aumont et al. \(2003\)](#) and [Aumont and Bopp \(2006\)](#). This production rate formulation is oriented to only produce alkenones that will be possibly exported.

For the simulation of GDGTs, we would require to represent the production of ammonia oxidizing Thaumarchaeota. The closest way in PISCES is to consider the nitrification function, i.e. the conversion of ammonium to nitrate due to bacterial activity, with no possibility to separate the proportion of bacteria/archaea in this process. Even if these archaea are present in the whole water column, only the surface/subsurface signal is exported to the seafloor thanks to aggregation of archaea into particles and to the ballast effect. The ballast effect is not yet present into PISCES model. However, aggregation processes from DOC (supposed to include ‘living’ archaea) to POC (size of particles vertically exported) are parameterized in PISCES. Thus, to formulate the exported production of GDGTs, the term of archaeal production (nitrification) is weighted by an aggregation factor ( $Agg/Aggmax$ ) to ‘export’ preferentially the production where aggregation occurs (higher than a minimum threshold). Therefore we propose the following function of production for GDGTs and its associated Tproxy (named Tgdgt) :

If  $Agg > 1.10^{-12}$  molC/L/time step (minimum threshold),

$$TgdgtProd. = Nitriif * \frac{Agg}{Aggmax} \quad (4.2)$$

If  $Agg \leq 1.10^{-12}$  molC/L/time step,

$$TgdgtProd. = 0 \quad (4.3)$$

where *Tgdgt Prod.* is GDGT production rate (in molC/L/time step), *Nitriif* the nitrification rate (molC/L/time step), *Agg* the aggregation of DOC into POC (molC/L/time step) and *Aggmax* the maximum simulated aggregation of DOC into POC, which is equal to  $1.10^{-10}$  molC/L/time step. For more details about the parameterization of these variables, see [Aumont et al. \(2003\)](#) and [Aumont and Bopp \(2006\)](#). This GDGT production rate formulation is set to produce only GDGTs that will be possibly exported. The threshold ( $Agg > 1.10^{-12}$  molC/L/time step) is set to force the exported production of GDGTs in the upper 200 m of the water column.

In order to be as comparable as possible to sedimentary biomarker records, we present Tproxy results as the annually averaged temperature of the Tproxy carrier flux at the water-sediment seafloor interface. However, we do not include sediment reworking, transport or diagenetic processes into the Tproxy tool.

#### 4.3.2.3 Towards identification of the seasonal/monthly surface signal origin to a core location

In both reality and our modeled Tproxy, core locations collect materials that may come from different areas of production (at the surface) along the year. We aim at identifying these combinations of time and location of production that contribute to the export signal for each of our study sites. Therefore we made sensitivity tests based on our initial TASP parameterization by reducing the duration of surface production of the Tproxy to some chosen time periods of the year. Thus we did simulations for which the surface production occurs only in prescribed seasons : spring, summer, fall or winter (still with a constant production rate over these periods).

It usually takes about a year for surface particles to reach the seafloor at the core locations (particle sinking speed is  $5 \text{ m.d}^{-1}$ , and core water depths around 2000 m). Therefore, considering a core location, we search the surface area where the mean seasonal SST of year  $n$  corresponds to the associated seasonal Tproxy temperature on the seafloor at year  $n+1$ . By doing so, we can find the various source areas from where the seasonal surface signals originate before possibly sinking to the core location. A range of  $\pm 0.08^\circ\text{C}$  is accepted in temperature matches, producing bands of reasonable sizes as potential sources, rather than strict temperature lines. We then sum the seasonal source areas for the last 10 years of simulation to take into account the interannual variability : each pixel of the study domain is identified with the number of months when it was a source for the chosen core location (Figure 4.3). Still, guessing the exact origin is not a unique solution, and a verification of the direction of seasonal currents helps to precise the most likely source locations (circles on Figure 4.3).

In some cases, the subdivision of seasons in equal lengths of three months was obviously wrong. This is the case for transition periods, i.e. spring and fall, which do not show homogenous circulation patterns. For enhanced precision about the identification of source areas on a monthly basis, it happened that we also produced simulations with monthly Tproxy temperatures (of year  $n+1$ ) to be compared with the equivalent monthly SST (of year  $n$ ).

After this decomposition of an annual surface signal integrated at a core location into various monthly surface origins, we identified and clusterized the months with common origin for each core and each climate mode.

#### 4.3.2.4 Conducted simulations

Each simulation of a climate mode is run to set the physics and the biology of the Iberian domain at a steady state with interannual variability (run for 110 years), and provides monthly mean outputs. Eight Tproxies are tested in this study : TSpringSP, TSummerSP, TFallSP and TWinterSP for the identification of surface source areas to the core locations ; and TASP, TADP, Talk and Tgdgt for comparison with sedi-



mentary biomarker data. Each Tproxy experiment is conducted on the three climate modes (PD, LGM and HS) for 15 years after stabilization of the physics and biology (year 111 to 125). All Tproxy passive tracers stabilize after 3 years of simulation. Therefore, the following results and discussion will be based on the monthly mean of the last 10 years of simulation (years 116 to 125).

## 4.4 Results and discussion

### 4.4.1 Simulated present and paleo temperatures and currents

For Present Day (PD), the observed annual mean SSTs on the Iberian domain are between 13°C and 20°C, the colder temperatures being on the northern part (latitudinal gradient) and along the coast (due to the intense summer upwelling, creating a large onshore-offshore temperature gradient). In our simulation, the intensity of the summer upwelling is exaggerated compared to reality, with a coast-to-offshore gradient overestimation of +5°C in August compared to Pathfinder climatology (Casey and Cornillon, 1999; Armstrong and Vazquez-Cuervo, 2001). However, our modeled PD circulation reproduces the Azores Current (AzC), the Portugal Current (PC) and the starting point of the Canary Current (CC) (Figure 4.1-A1), as well as the coastal transition zone seasonality (winter poleward flow and summer upwelling-associated equatorward flow) (Figure 4.2). This is coherent with both observations and previous studies showing that whatever the modern forcing for ROMS on the Iberian Basin (9 GCMs and COADS climatology tested), these seasonal features of the circulation are always represented for present day simulations (Pires et al., 2014).

The Last Glacial Maximum (LGM) simulation also presents strong seasonal variations, with the maintenance of the summer upwelling. Contrary to the interpretations of previous data studies (Voelker and de Abreu, 2011, and references cited therein), our simulated upwelling at LGM is less intense than at Present Day. Annual mean SSTs range between 7.5°C and 14°C, with the coldest temperatures found on the northeastern part of the domain, in the Bay of Biscaye (Figure 4.1-A2). Surface and subsurface circulation respects the seasonal balance between equatorward flow associated to summer upwelling and the winter poleward flow along the coast, but without the sizeable offshore currents (PC, AzC and CC) as for PD simulation/observations.

The Heinrich Stadial (HS) simulation shows the maintenance of the coastal upwelling during summer, despite previous expectations based on the alkenone study by Pailler and Bard (2002). Annual mean SSTs are between 4.5°C and 11°C, with colder temperatures on the northern part of the domain and a deflection of isotherms along the coast due to the summer upwelling. The latitudinal temperature gradient is globally stronger than for PD and LGM, testifying the presence of the polar front which reaches the intermediate and southern part of the Iberian Margin (between 6 and 9°C isotherms) (Figure 4.1-A3), as recorded by foraminifera *N. pachyderma* left coiling during Heinrich Stadials (Bard et al., 1987b; Eynaud et al., 2009).

Surface and subsurface circulations during the HS are similar to the simulated one for LGM.

Knowing the current directions and intensity allows us to infer more precisely the effect of advection on the Tproxy (equivalent to the biomarker) from a production area to the associated sedimentation location, as required in the following section. Side-by-side comparison of surface and 200m depth currents at PD shows similar directions whatever the season or the latitude along the Iberian Margin (Figure 4.2). A similar behavior is seen for LGM and HS simulations. Therefore, a geographical location should undergo advection in a comparable way in surface or subsurface. This allows us to treat similarly both Tproxies produced either on surface or in subsurface.

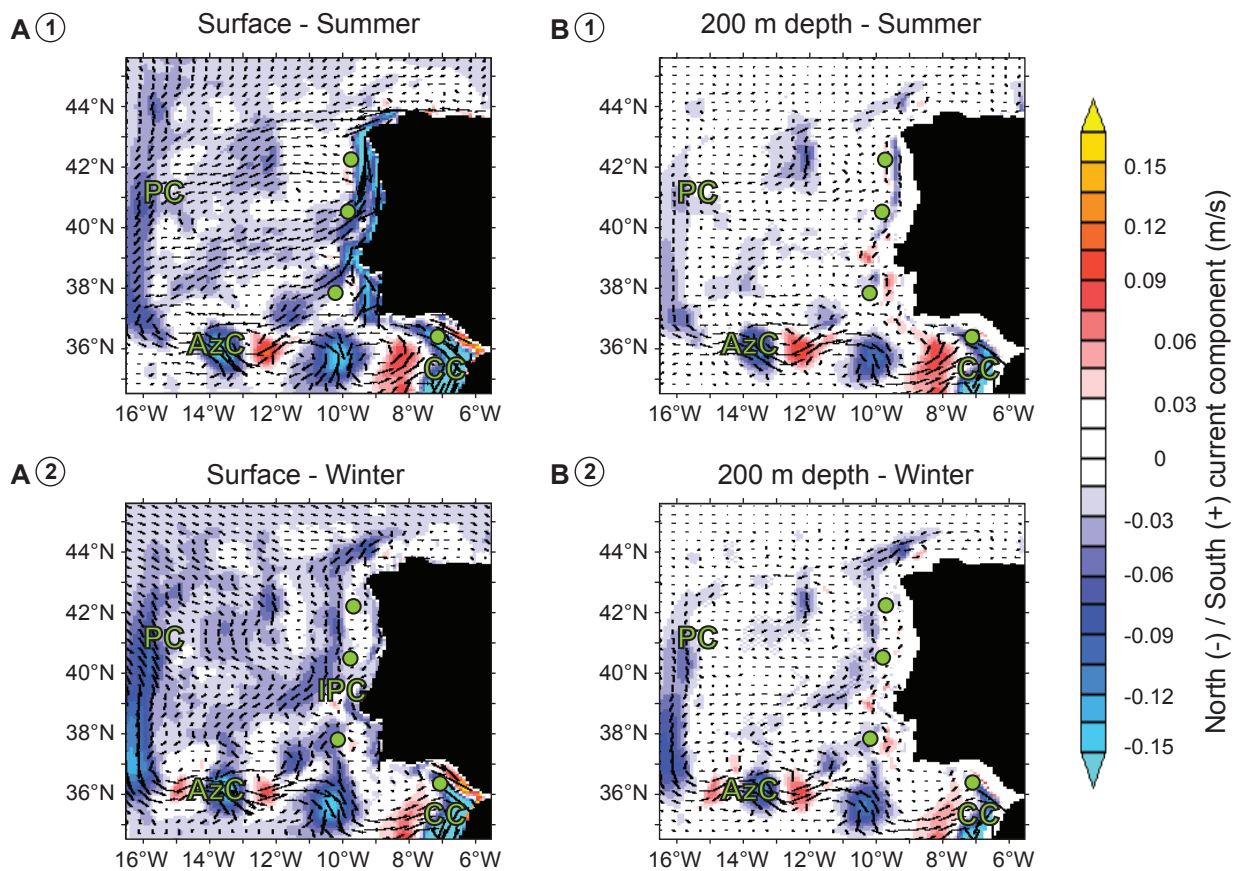


FIGURE 4.2 – **ROMS results : Present Day Summer (1) and Winter (2) currents on surface (A) and at 200m depth (B).** The color scale represents the meridional component of these currents (m/s). PC = Portugal Current, AzC = Azores Current, CC = Canary Current, IPC = Iberian Poleward Current (only in winter). Green circles show the studied core sites.

#### 4.4.2 Seasonal/monthly origin of surface signal for each core location

Following the method developed in section 4.3.2.3, we identified the most likely locations of production for each of the sedimentation sites (4 cores, 3 climatic states), considering surface and subsurface currents

at seasonal or monthly resolution. We could recognize two possible behaviors : either the material arriving at the water/sediment interface was originating from abroad locations, i.e. the material has been advected between production and sedimentation, or the material has a local origin, i.e. there is no important advection and a direct transfer from the ocean surface to the seafloor.

Both of the Northern sites, cores MD99-2331 and MD95-2040, present a similar behavior of advected signal from January to October, and a local signal in November and December. During winter and the beginning of spring (January to April), the production comes from the North, transported by the strong winter southward currents (blue star on Figure 4.3-A1 for MD95-2040 example in February at PD). During the upwelling season (May to October), the production comes from the coast, with upwelling filaments possibly exporting the particles offshore to the margin (red star on Figure 4.3-A2 for MD95-2040 example in June at PD). During fall (November and December), the signal is local, non-advected (pink star on Figure 4.3-A3 for MD95-2040 example in November at PD). It appears that the source locations for the advected materials (northern during winter and spring, and coastal during upwelling season) are the coldest places at these seasons. As a consequence, by integrating advected ‘colder’ locations in the annual Tproxy record, the resulting Tproxy with Annual Surface Production (TASP) is colder than the local annual mean SST (13.3°C and 15.6°C, respectively for core MD95-2040 ; 13.1°C and 15.4°C, respectively for core MD99-2331).

For Glacial and Heinrich simulations, both Northern cores present characteristics of a local signal all year long. This is also the case for both Southern sites, cores MD95-2042 and M39-008, whose most simple interpretation about the source is a local production and export for every month of the year, and every climate mode (see Figure 4.3-B, an example for November month for core MD95-2042 at PD). This interpretation of ‘no-advection’ is manifested by no difference between TASP and annual mean SST at the core location (e.g. for core MD95-2042 : 17.1°C and 17.1°C at PD, 11.7°C and 11.6°C at LGM, and 7.8°C and 7.5°C at HS for TASP and SST, respectively).

#### **4.4.3 Seasonality, depth and spatial distribution of simulated production of alkenones and iGDGTs**

Biological functions of production and export for simulated alkenones and GDGTs have been parameterized very differently to take into account their state-of-the-art fate. We will see in this section the results of spatio-temporal distribution of alkenone and GDGT for our three climate modes.

Alkenone and GDGT productions as parameterized in our simulations are restricted to the upper 200 meters of the water column whatever the considered season or climate mode (see Figure 4.4). As surface and subsurface currents present similar directions, alkenones and GDGTs produced at different depths undergo the same advection processes, and therefore we can consider the integrated production rates on the water column. Above SST colored fields of Figure 4.1-A, the grey shades delimited by white contours represent

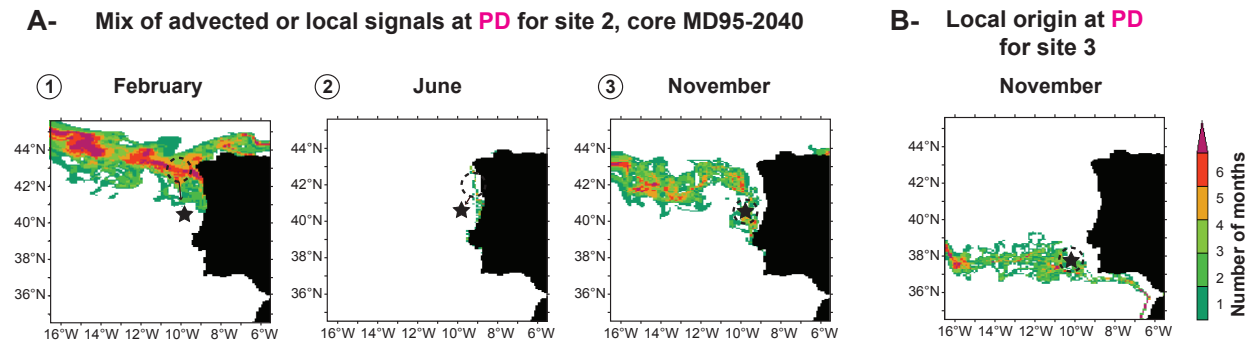


FIGURE 4.3 – *Monthly spatial origins of seasonal surface Tproxies for different core locations. Typical example for Present Day Northern cores (A) : Site 2 (core MD95-2040), with a northern source area during winter and spring (see February month, A1), with a coastal source area during late spring and summer (see June month, A2), and a local source during fall (see November month, A3). Typical example for Present Day Southern cores and for all cores during LGM and HE (B) : November month at PD for site 3 (core MD95-2042), with similar local signal production all year long. Color scale represents the number of times (of months) each pixel was a source zone for the chosen month for the last 10 years of simulation (y116-125). It's an occurrence compared to 10. Black stars represent the core locations. Dashed circles represent the assumed source areas after comparison with surface currents. These monthly/seasonal locations are used to build the corresponding vertical profiles of Figure 4.4.*

the positive values of the normalized annual-mean depth-integrated alkenone production rate for each climate mode. For each climate mode, annual mean spatial distribution of production is similar for both simulated alkenone and GDGT. That is why only the alkenone production area is presented for each climate mode on Figure 4.1-A. In the Present Day simulation, the highest production is located along the coast. In Heinrich Stadials, both alkenone and GDGT productions are also located along the coast, but with one or two order of magnitude lower compared to Present day for alkenone and GDGTs, respectively (mean values of alkenone and GDGT productions on the domain are given Figure 4.1-A). Concerning the LGM simulation, the spatial structure of productions is different, with a North-South gradient (higher production on the Northern part of the domain) (Figure 4.1-A2) instead of an onshore-offshore structure. This LGM distribution is surprising, but is the result of PISCES outputs combination with the filter of parameterized alkenones and GDGTs, without any calibration or modification applied to the original PISCES formulation. However, we have no map of alkenones or GDGT production for this time slice, which could argue for or against this distribution.

Simulated alkenones and GDGTs are both produced mainly between 0 and 150 meters depth for all three climate modes (Figure 4.4), roughly in the same depth interval than the idealized Tproxy with Annual 0-200m depth Production (TADP). As a consequence, the annually integrated Talk and Tgdgt at core locations incorporate temperature signals coming from the same geographical areas than those identified previously (see section 4.4.2). Therefore, we represent on Figure 4.4 the seasonal depth profiles at the identified seasonal source locations for each core (corresponding to dashed circles in Figure 4.3). The thick black lines in

Figure 4.4 represent the local annual mean depth profiles at the core location (for the various parameters : temperature, chlorophyll-a concentrations, alkenones and GDGTs production rates), and do not necessarily correspond to the mean of outlined seasonal profiles when advection from distant places occurs (for instance for core MD95-2040 at Present Day, Figure 4.4-A).

Simulated alkenone production mainly follows Chlorophyll a (Chla) concentration profiles (Figure 4.4), except during summer close to the coast (Figure 4.4-A). In this modeling setting, Chla concentration is the sum of Chla concentrations carried by Nanophytoplankton (including alkenone producers) and by Diatoms. In summer, Diatoms are dominant in the coastal upwelling, which explains why Chla and alkenone production profiles are distinctive (Figure 4.4-A). As seen on spatial distribution (Figure 4.1-A), but also on depth profiles (Figure 4.4), simulated GDGT production is close to alkenone production ones, even if the function of production is very different.

Finally, the seasonal, spatial and in-depth repartition of simulated alkenones and GDGTs is summed up as follow for the different climate modes. At Present Day, alkenones and GDGTs are mainly produced in surface along the coast in summer ; between 0 and 150 meters depth offshore in winter and spring ; and there is almost no production during fall (Figure 4.4-A and C, for cores MD95-2040 and MD95-2042 at PD). Similar four-dimension behavior of biomarker productions is simulated for Heinrich Stadial, but with an order of magnitude lower in production rate for alkenones and two for GDGTs. For LGM simulation, the main alkenone and GDGT production is offshore, on the Northern part of the domain, during late winter and spring, between 0 and 120 m depth (Figure 4.1-A2 and Figure 4.4-B).

In a general way, spatio-temporal distribution of simulated alkenone and GDGT production are very close. This may be due to the aggregation term in GDGT ‘exported’ production formulation. Aggregation is in relation with the amount of cells and detritus, usually correlated to phytoplankton blooms, and indirectly to alkenone production. Therefore, this aggregation term, necessary to force the export of surface and sub-surface GDGTs only, is the indirect link with alkenone production. In future studies, it may be interesting to test different behavior of simulated alkenones and GDGTs faced to aggregation and advection : for instance implementing export of GDGTs by ballast effect, or variable vertical sinking speed for alkenones with higher speed when the amount of alkenones is larger (Müller and Fischer, 2001).

The final sedimentary temperature record simulated at a core location is supposed to reflect annually averaged seasonal temperature profiles weighted by the seasonal production rate profiles (this is implicitly how the modeled Tproxy works). A striking feature is noticed for all three climate modes : Talk and Tgdgt show repeatedly comparable temperatures at the seafloor (e.g. the green columns of Figure 4.5 at each core location, Talk and Tgdgt are similar for each climate mode). To try to understand such similarity in these

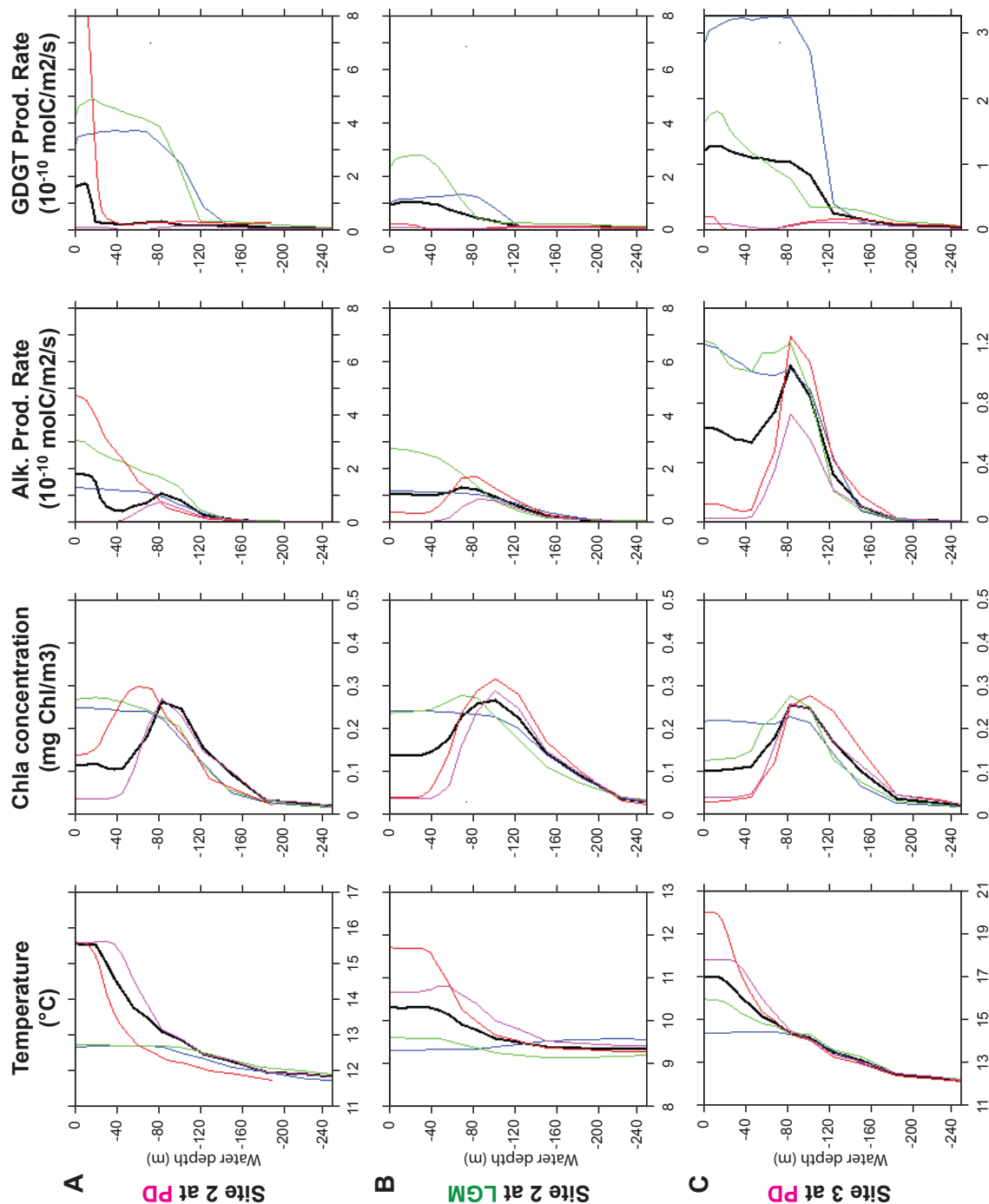


FIGURE 4.4 – **Temperature, Chla concentration, Alkenone and GDGT Production rate seasonal/clustered profiles between 0 and 250m depth.** Examples for Northern site 2 (core MD95-2040) at PD (A) and LGM (B), and for Southern site 3 (core MD95-2042) at PD (C). Black line represents the local annual mean, whereas colored lines represent the mean of clustered months at the signal production location (can be elsewhere than local). For panel A : blue refers to mean January and February months with northern origin, green to mean March and April months with northern origin, red to mean May-October period with coastal origin, pink to mean November and December months with local origin. For panels B and C, all seasonal signals are local : blue = mean winter (January-March); green = mean spring (April-June); red = mean summer (July-September); pink = mean fall (October-December).

Tproxy temperature results, we could invoke the proximity of alkenone and GDGT production profiles. However, these production profiles are not systematically the same. As a consequence, it implies other reasons to provide similar temperature results, which are discussed in the following paragraphs by the way of three examples.

For instance, for core MD95-2040 at PD (Figure 4.4-A), production rate profiles for alkenones and GDGTs are not identical, but they show similar relative sequences of season importance. When these alkenone and GDGT production profiles are applied to the corresponding seasonal temperature profiles, the resulting mixed signals recorded are therefore comparable for both Tproxies.

In the case of core MD95-2040 at LGM (Figure 4.4-B), the significant seasons of production for both alkenones and GDGTs are winter and spring, which correspond to cold and homogenous temperature profiles between 0 and 250m depth. This implies similar temperature record for both Talk and Tgdgt, which have not the possibility to deflect from this cold temperature at around 9.5°C characterizing January to May.

Finally, concerning core MD95-2042 at PD (Figure 4.4-C), similar production sequences of season importance are simulated on surface for both alkenones and GDGTs. Strict surface production for both proxies should then provide comparable temperature results for Talk and Tgdgt. However, alkenone production takes place at depth (80-100m) in summer and fall (July to December), which is not the case for GDGTs production. At these depths, the temperature is constant whatever the season, and is equivalent to surface temperature in winter and spring (the seasons of major surface production of both alkenone and GDGTs at this location). Therefore, no temperature discrimination is possible for Talk and Tgdgt despite slightly different seasonal production profiles.

#### 4.4.4 Tproxies results at core sites and comparison to biomarker data

Figure 4.5 presents a summary of data-model temperature comparison for each site and each climate mode. Despite very different encoding, Talk and Tgdgt present comparable results at each core location, as explained in section 4.4.3. The first remarkable feature is that biomarker-based SSTs (1<sup>st</sup> column of Figure 4.5-A, B, D; 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> column of Figure 4.5-C) are systematically higher than any modeling-based SST (other columns of Figure 4.5-A,B,C,D). Direct comparison of SST- $U_{37}^{k'}$  and Talk (or SST-TEX<sub>86</sub> and Tgdgt) in terms of absolute values is limited by in depth biological production of modeled alkenones (or GDGTs), which cannot correspond to an absolute value of SST on which is based the  $U_{37}^{k'}$  (or TEX<sub>86</sub>) calibration. As already discussed in the previous sections, this may come from our incomplete knowledge of the proxy producers and our poor ability to model them. However, comparison of sedimentary organic proxy data and modeled temperatures and Tproxies in terms of deltas between climate modes is possible and gives new insights about which signal may be recorded by  $U_{37}^{k'}$  or TEX<sub>86</sub> proxies.

#### 4.4.4.1 Northern sites 1 and 2 : cores MD99-2331 and MD95-2040

For sites 1 and 2, another remarkable feature is that the differences between temperatures from different climate modes, delta(PD-LGM) or delta(LGM-HS), fall under comparable values, whatever we consider the data or the model outputs (bottom part of Figure 4.5-A and B : around 4°C, considering that  $U^{k'}_{37}$  calibration error is  $\pm 1.1^\circ\text{C}$ ). Only the delta(PD-LGM) of local annual mean SSTs issued from the model (3rd column of Figure 4.5-A and B :  $\sim 5.5^\circ\text{C}$ ) is higher than the delta(PD-LGM) issued from the data ( $U^{k'}_{37}$ -based SST, 1<sup>st</sup> column of Figure 4.5-A and B : 4°C). Other deltas obtained by the modeling are similar to the deltas from the data.

The production of the SST-record, either based on alkenone biomarker or issued from the modeling experiments, implies a complex combination of advection processes. The analysis of the model results shows that in PD configuration, the construction of the averaged signal requires different spatial origins of the Tproxy along the year (from the north, from the coast or locally, according to the months ; see section 4.4.2), whereas in LGM and HS configurations, local productions only can be invoked.

The match between modeling and data for the delta-SSTs between climate modes can be achieved when considering the advection processes at Present Day, but is not respected when considering only the local annual mean SSTs (as is usually done for interpreting the alkenone-based temperature reconstructions). In other words, there is a convergence of results between two independent reconstructions of this physical parameter (the SST) that is registered in the sediments, only if we integrate the advection processes and consider abroad origins of the signal at PD. On the one hand, there are the reconstructions based on  $U^{k'}_{37}$  data, based on molecule ratios and a calibration equation, which is considered as robust since it is widely used in many different oceanographic settings. On the other hand, there are the reconstructions by the modeling tool, based on a combination of physical processes, from global climate (GCM forcing) to a regional circulation (regional model), and simple rules for the proxy production.

We can therefore be confident that the modeling of oceanic circulation combined with the simple Tproxy (TASP experiment) does the appropriate mixing of proxy origins as may really happen for the alkenone  $U^{k'}_{37}$  proxy.



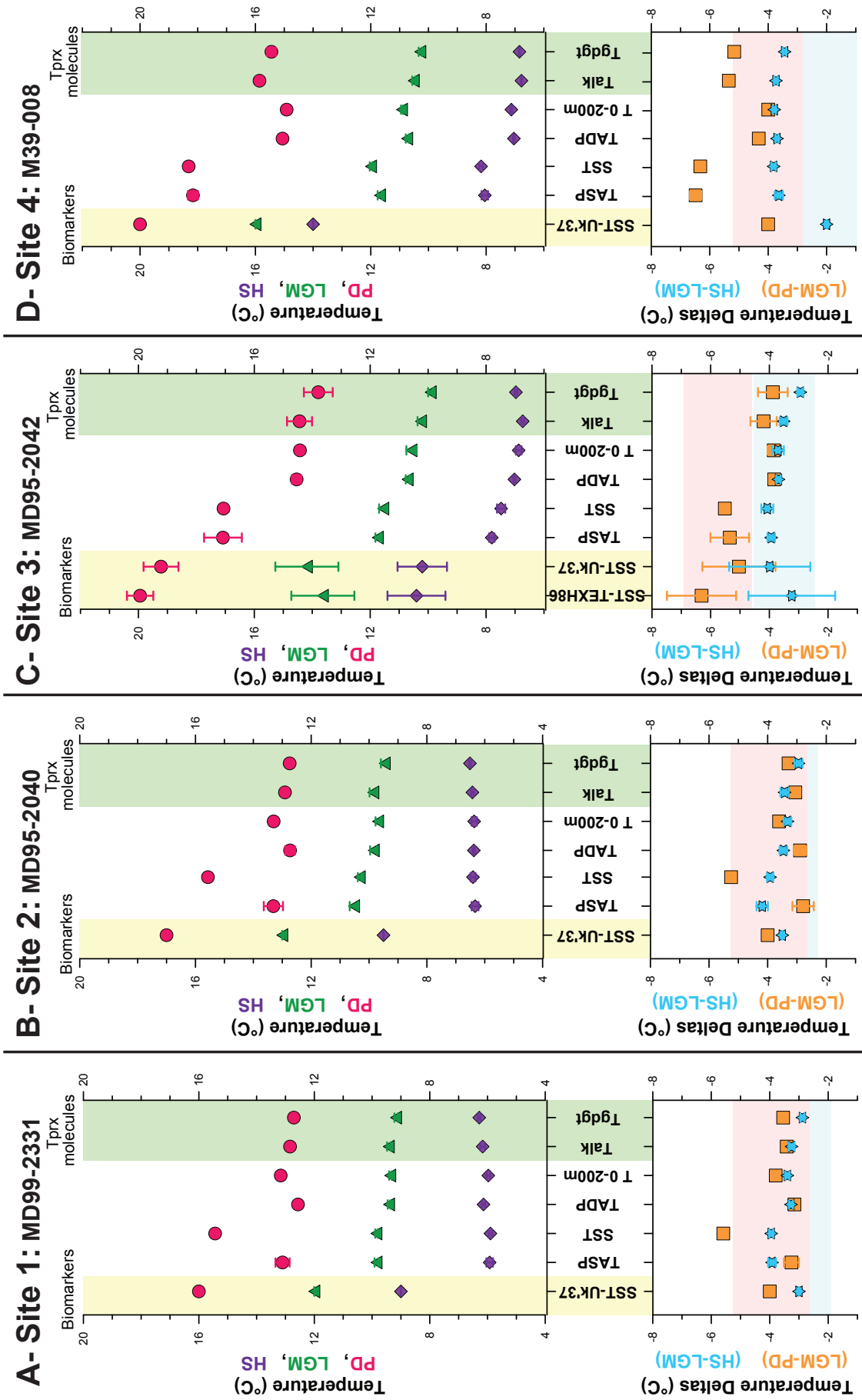


FIGURE 4.5 – **Comparison of biomarker data, simulated temperatures and various Tproxy results for PD (pink circles), LGM (green triangles), and HE (purple squares) at each core location : MD99-2331 in Site 1 (A), MD95-2040 in Site 2 (B), MD95-2042 in Site 3 (C), M39-008 in Site 4 (D).**  $U^{k'}_{37}$ -SSTs are calculated with the calibration from Conte et al. (2006), and  $TEX^H_{86}$ -SSTs with the regional calibration from Darfeuil et al. (subm). TASP is the Tproxy with Annual Surface Production, and TADP the Tproxy with Annual 0-200m Depth Production. SST and T0-200m refer to local annual mean temperatures for surface and 0-200m depth, respectively. Talk and Tgdgt are the Tproxies based on alkenone and GDGT production, respectively. Corresponding deltas between climate modes are presented in light orange (LGM-PD) and light-blue (HE-LGM), in the bottom parts. Light-orange and light-blue shaded area show the calibration error around deltas for  $U^{k'}_{37}$  data ( $\pm 1.1^\circ\text{C}$ ). Light-orange areas may overlap and cover light-blue areas. In general, error bars refer to the variability around the mean for each data point (climatic variability downcore) or modeled point (variability for the last 10 years of simulation).

The modeling experiments including the biogeochemical model PISCES and the Tproxy production and export formulation that we created for this study (Talk and Tgdgt experiment) introduce another level of complexity and convergence between model and data. Indeed, we forced the production and export of Tproxys to follow specific rules based on state-of-the-art assumptions (see sections 2 and 3.2.2). As a consequence, the season and depth of Tproxy origins were restricted relative to a general TASP experiment that considers a simple global constant surface production. Despite this increasing complexity in Tproxy modeling, deltas between climate modes in the model are still in agreement with the data (SST- $U^{k'}_{37}$ ) (last two columns of Figure 4.5-A and B). We consider this model-data agreement as a validation of the modeling chain and associated hypotheses.

Finally, as  $U^{k'}_{37}$ -temperatures show deltas similar to modeled Tproxies with Annual Surface Production (TASP) or Talk (with deeper and seasonal biological production), our modeling-data comparison cannot solve whether  $U^{k'}_{37}$  data record either a surface signal or a subsurface one.

#### 4.4.4.2 Southern site 3 : core MD95-2042

A striking feature for temperature amplitude comparison between data and model at Site 3 is that both  $U^{k'}_{37}$ - and  $TEX_{86}$ -based SSTs present a delta(PD-LGM) (about  $5.5^\circ\text{C}$ ) similar to modeled surface signals ones (TASP and mean annual local SST), but higher than other subsurface ones : TADP, mean annual local 0-200m temperature (T0-200m), Talk and Tgdgt showing a delta(PD-LGM) around  $4^\circ\text{C}$  (bottom part of Figure 4.5-C). We can notice that deltas (LGM-HS) are not discriminating since all data and modeled temperatures are similar, about  $3.5 \pm 1^\circ\text{C}$  (Figure 4.5-C).

Following the same reasoning than in the previous section 4.4.4.1, comparable deltas between biomarker temperatures and Tproxy with Annual Surface Production is interpreted as a validation of the modeling exercise for both ocean circulation and a simple Tproxy hypothesis. In other words, the model provides good temperature fields and does a satisfying mixing of proxy origins. Here for core MD95-2042, the appropriate

interpretation for both  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  records is a local surface signal, whatever the climate state and production season in the year.

On this site, surface temperatures are significantly higher than in subsurface, since it is located out of the upwelling domain *stricto-sensu*, explaining why local TASP are strictly higher than local TADP (Figure 4.5-C). Furthermore, thermal stratification is higher for PD simulation than for glacial times, while it is constant between LGM and HS. Therefore, this thermal stratification behavior between climate modes explains why Tproxies with Annual Surface Production (TASP) and Annual 0-200p depth Production (TADP) show different deltas (PD-LGM), but similar deltas (LGM-HS).

Finally, introducing more complexity in the Tproxy formulation for Talk and Tgdgt yet does not give deltas (PD-LGM) comparable to biomarker ones. Due to their production forced by PISCES biological fields occurring at depth instead of at the surface, Talk and Tgdgt cannot intrinsically record a SST in this location where local signal is at stake, and thermal stratification is not negligible in the first 200m depth. However, modeled SSTs and temperatures between surface and 200m depth are strongly correlated on the domain for all three climate states ( $R^2 = 0.91$ ). There is therefore a possibility that when converting biomarker ratios into temperature, we feel like reconstructing a SST with the use of the SST-based calibration, whereas the signal production may occur at depth, and a calibration based on the colder (i.e. deeper) temperatures would give the absolute values corresponding to these depths of production. Therefore, from the same sedimentary signal, it would be possible to reconstruct either a surface or subsurface signal. For this reason, the observed delta(PD-LGM) difference between biomarkers and corresponding Tproxies (Talk and Tgdgt) is not contradictory with the possible validity of production hypotheses for modeled alkenones and GDGTs (in particular in subsurface).

##### 4.4.4.3 Gulf of Cadíz site 4 : core M39-008

At site 4, we can see that  $U^{k'}_{37}$ -SST deltas between climate modes do not match any modeled temperature or Tproxy delta (Figure 4.5-D). Two independent explanations are possible, and may occur at the same time. On the one hand, modeled temperature and current fields may be incorrectly simulated in the Gulf of Cadiz, which is a peculiar transition area between Mediterranean Sea and the Atlantic Ocean with a complex hydrography (Criado-Aldeanueva et al., 2006b). On the other hand,  $U^{k'}_{37}$ -based SST may be poorly estimated for core M39-008 located at the turning point between ENACW and MOW (Zenk and Armi, 1990; Daniault et al., 1994; Mazé et al., 1997; van Aken, 2000; Ambar et al., 2002; Criado-Aldeanueva et al., 2006b). This turning point has evolved deeper during glacial times and Heinrich Stadials (Zahn et al., 1987; Schönfeld and Zahn, 2000; Voelker et al., 2006), possibly changing  $U^{k'}_{37}$  proxy origins through time and climates. In any case, the data-model comparison at site 4 in the Gulf of Cadiz does not allow any conclusion about which production scenario is possible for  $U^{k'}_{37}$  proxy.

#### 4.4.5 Iberian cores and paleothermometers applicability

In this section, we illustrate the caveats for interpreting the temperature signal of the organic proxies when the production areas are distant and not only local, as identified for cores MD99-2331 and MD95-2040.

Our data-modeling approach provides two independent entries for getting a temperature record at the core locations, at any climate mode. Figure 4.6-A presents reconstructed temperatures versus  $U^{k'}_{37}$  values, according to different relations. The top curve on Figure 4.6 is based on the calibration equation from Conte et al. (2006). By definition, this is a linear relationship, constructed on the basis of  $U^{k'}_{37}$  global core top values and the corresponding local annual mean SST. The bottom part of Figure 4.6-A presents three series of points. Each point corresponds to a core location (MD99-2331, MD95-2040, MD95-2042) and a time period (PD, LGM, HS). Temperatures are extracted from the modeling experiments (Talk), whereas  $U^{k'}_{37}$  values correspond to the sedimentary data.

A remarkable feature is the linear relation existing between modeled temperatures and sedimentary  $U^{k'}_{37}$ , as obtained for each core location. These linear relations were not a priori straightforward, since the modeled temperatures are constructed independently from the sedimentary data, by the combination of a Tproxy parameterization, coupled to a biogeochemical model, as well as global and regional circulation models.

Moreover, for all three northern cores, Talk shows comparable temperature to the local subsurface temperature (T0-200m) (Figure 4.5). And there is a significant positive correlation between SST and subsurface temperature. Thus, the shift existing between the calibration equation (top curve on Figure 4.6, based on local annual mean SST) and any of the bottom regressions (i.e. for each core) is seen as a simple correction due to production of simulated alkenones in subsurface (between 0 and 200 m depth). Therefore, each of these linear regressions between the modeled Talk temperatures and the  $U^{k'}_{37}$  values could be seen as an equivalent to a local subsurface calibration (based on in-situ temperature of alkenone production).

Unfortunately, we think that this conclusion is misleading for sites 1 and 2, and that the risk lies in over-interpreting these linear regressions. Indeed, we have shown in the previous modeling section, that the processes involved in the formation of the temperature signal for the cores located in the north (MD99-2331 and MD95-2040) differ from PD to LGM or HS. In present day configuration, we have shown that the temperature signal is a combination of production from distant areas (from the north in winter and spring, from the coast during the upwelling season, and local otherwise), whereas in LGM or HS, the signal is only local. Therefore, for sites 1 and 2, the climatic parameter associated to the sedimentary record is not the same between PD and LGM or HS, and it makes no sense to draw a line connecting points that have different

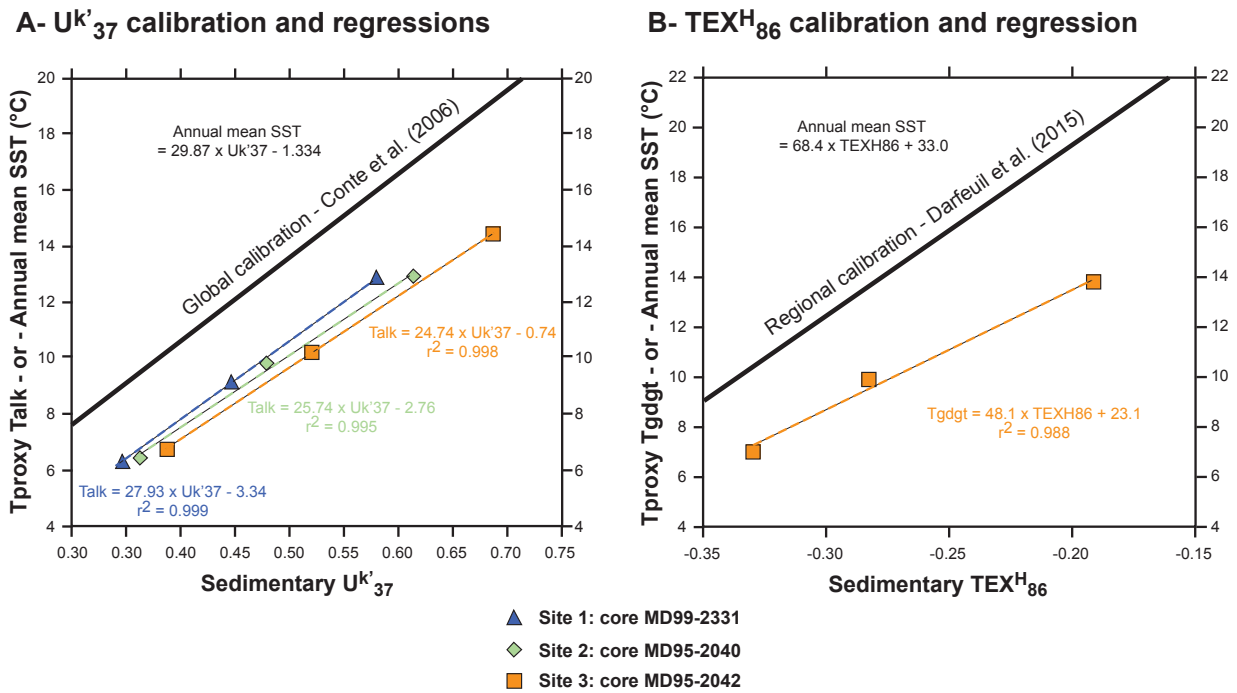


FIGURE 4.6 – **Correlations for sites 1 to 3 on the Iberian Margin, between sedimentary index and independently corresponding simulated Tproxy : (A)  $\text{Uk}'_{37}$  and Talk, (B)  $\text{TEX}^H_{86}$  and Tgdgt.** These linear relations may be equivalent to calibration equations for temperature reconstructions of realistic zones of production (0-200m depth). Thick black lines are general calibrations for SST reconstructions (Conte et al., 2006; Darfeuil et al., *subm*). Blue triangles refer to site 1 (core MD99-2331), green diamonds to site 2 (core MD95-2040) and orange squares to site 3 (core MD95-2042).

meanings.

However, for site 3, Talk signal has a local surface origin for all climate modes. Moreover, LGM and HS climate modes show similar alkenone production profiles to PD state (Figure 4.4-C), with comparable importance of seasons and depths of production (not shown). Therefore, the climatic parameter recorded by Talk stays the same for all the climate modes for core MD95-2042. The linear regression between Talk and  $\text{Uk}'_{37}$  (Figure 4.6-A, orange line and equation) is thus usable as a calibration equation to reconstruct present and past temperatures where alkenones are produced.

Similar comparison and interpretation between Tgdgt and  $\text{TEX}^H_{86}$  results is also made possible for core MD95-2042 (Figure 4.6-B), leading to the same possible use of a local  $\text{TEX}^H_{86}$  linear regression to reconstruct temperatures where GDGTs are produced.

However, the reader should be aware that the linear regressions proposed here, either based on  $\text{Uk}'_{37}$  or  $\text{TEX}_{86}$  values (orange lines and equations in Figure 4.6), are really specific to these locations and should not be applied to other study area without caution. Furthermore, a constant physical parameter such as SST

should be preferred to a biologically spatially varying one (temperature where alkenones or GDGTs are produced), in order to make possible the comparison with other studies.

## 4.5 Conclusions

Our study carried on the Iberian Margin compared past  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$ -based temperature data from 4 sites to modeled temperature proxies (Tproxies) based on state-of-the-art production assumptions for alkenones and GDGTs. We reached the following conclusions :

- For the Northern part of the margin (sites 1 and 2) at present time, the  $U^{k'}_{37}$  recorded temperature does not correspond to a local SST but rather to a mix of advected SST signals coming from colder locations varying with the season. However, during the LGM and Heinrich Stadials,  $U^{k'}_{37}$  records only local SST signals. Therefore, a paradoxical situation is that a global alkenone-based calibration can be used to assess local past SSTs but would not be appropriate for present day, since  $U^{k'}_{37}$  do not record similar origins at present and during glacial time.
- In the Southern part of the Iberian Margin (site 3), both  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  biomarkers record local SST for PD, LGM and HS. The use of either global/regional/local SST calibrations to reconstruct temperature where alkenones or GDGTs are produced is possible, since the climatic parameter that is recorded stays similar between climate states.
- In the Gulf of Cadiz (site 4), the Tproxy signal is local for all three climate modes. However, it seems impossible to precise which signal is recorded by  $U^{k'}_{37}$  in the Gulf of Cadiz (either a surface or subsurface temperature), a complex area independent of the Iberian Margin and under the influence of both the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea.
- Despite very different encoding,  $T_{alk}$  and  $T_{gdgt}$  present comparable results and record the same combinations of season/depth/spatial area. Due to alkenone and GDGT production in subsurface, the temperature is necessarily equivalent or colder than SST. As subsurface and surface temperatures are significantly correlated,  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  may record subsurface temperatures if the empirical calibrations were based on subsurface temperature on the Iberian Margin. This is made possible only if we made sure that the recorded parameter stays constant between climate modes (spatial origin, season and depth of production), as is the only the case for site 3.
- Finally, we think that site 3, also named “Shackleton site” (Hodell et al., 2013b) is the best location in the Iberian Margin domain to use  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  as local SST (or subsurface temperature) proxies.

### **Acknowledgments**

We thank L. Bopp and V. Mariotti (LSCE, Saclay, France) for providing ‘LGM’ and ‘FWF’ IPSL-CM4 outputs. We are grateful to V. Mariotti and F. Diaz for useful discussions regarding SST proxies and their introduction into the model. Paleoclimate work at CEREGE is supported by the European Community (Project Past4Future) and the Collège de France, as well as by INSU via CYBER-CAMS project (2012-2015). The authors acknowledge the staff of the “Cluster de calcul intensif HPC” Platform of the OSU Institut Pythéas (Aix-Marseille Université, INSU-CNRS) for providing the computing facilities. The authors gratefully acknowledge M. Libes and C. Yohia from the Service Informatique de Pythéas (SIP) for technical assistance.

## Supplementary Information

The results of our Tproxy modeling experiments are given for each core site, in Tables 4.2, 4.3, 4.4 and 4.5.

TABLE 4.2 – *Modeled temperatures and Tproxy results (°C) for Site 1.*

Site 1: MD99-2331										
	PD	STD PD	LGM	STD LGM	HE	STD HE	Delta T1 (LGM-PD)	STD DeltaT1	Delta T2 (HE-LGM)	STD DeltaT2
SST-TEXH86	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SST-Uk'37	16.0	0.0	12.0	0.0	9.0	0.0	-4.0	0.0	-3.0	0.0
TASP	13.1	0.2	9.8	0.1	5.9	0.1	-3.3	0.3	-3.9	0.1
SST	15.4	0.1	9.8	0.0	5.9	0.1	-5.6	0.1	-3.9	0.1
TSprSP	13.1	0.1	9.3	0.1	5.0	0.1	-3.8	0.1	-4.3	0.1
SST spring	14.4	0.0	9.3	0.1	5.0	0.1	-5.0	0.1	-4.4	0.1
TSumSP	15.9	0.6	11.2	0.1	7.6	0.1	-4.8	0.6	-3.6	0.1
SST summer	18.7	0.1	11.2	0.1	7.2	0.1	-7.5	0.1	-4.0	0.1
TFallSP	15.8	0.1	10.0	0.1	6.4	0.1	-5.8	0.1	-3.6	0.1
SST fall	15.9	0.1	9.9	0.1	6.4	0.1	-6.0	0.2	-3.5	0.2
TWinSP	12.4	0.0	9.0	0.1	4.8	0.1	-3.4	0.1	-4.3	0.1
SST winter	12.7	0.0	8.9	0.1	5.0	0.1	-3.8	0.1	-3.9	0.1
TADP	12.6	0.1	9.4	0.0	6.1	0.1	-3.2	0.1	-3.3	0.1
T 0-200m	13.2	0.1	9.4	0.0	6.0	0.1	-3.8	0.1	-3.4	0.1
Talk	12.8	0.1	9.4	0.1	6.2	0.1	-3.4	0.1	-3.3	0.1
Tgdgt	12.7	0.1	9.2	0.1	6.3	0.0	-3.5	0.1	-2.9	0.1

TABLE 4.3 – *Modeled temperatures and Tproxy results (°C) for Site 2.*

Site 2: MD95-2040										
	PD	STD PD	LGM	STD LGM	HE	STD HE	Delta T1 (LGM-PD)	STD DeltaT1	Delta T2 (HE-LGM)	STD DeltaT2
SST-TEXH86	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SST-Uk'37	17.0	0.0	13.0	0.0	9.5	0.0	-4.0	0.0	-3.5	0.0
TASP	13.3	0.3	10.5	0.2	6.3	0.1	-2.8	0.4	-4.2	0.2
SST	15.6	0.1	10.3	0.1	6.4	0.1	-5.2	0.1	-3.9	0.1
TSprSP	13.2	0.2	9.8	0.1	5.3	0.1	-3.4	0.2	-4.5	0.2
SST spring	14.7	0.1	9.6	0.1	5.5	0.2	-5.1	0.1	-4.2	0.2
TSumSP	16.6	0.8	11.9	0.2	7.9	0.1	-4.8	0.8	-4.0	0.2
SST summer	18.1	0.1	11.7	0.1	7.8	0.2	-6.4	0.1	-3.9	0.3
TFallSP	16.2	0.1	10.7	0.2	6.8	0.1	-5.5	0.2	-3.9	0.2
SST fall	16.3	0.1	10.6	0.1	7.0	0.1	-5.6	0.2	-3.6	0.1
TWinSP	12.5	0.1	9.3	0.1	5.0	0.1	-3.2	0.2	-4.3	0.1
SST winter	13.2	0.1	9.3	0.1	5.4	0.1	-3.8	0.1	-3.9	0.1
TADP	12.7	0.2	9.8	0.1	6.4	0.0	-2.9	0.2	-3.5	0.1
T 0-200m	13.3	0.1	9.7	0.1	6.4	0.1	-3.6	0.1	-3.3	0.1
Talk	12.9	0.1	9.9	0.1	6.4	0.0	-3.1	0.2	-3.4	0.1
Tgdgt	12.7	0.1	9.5	0.1	6.5	0.0	-3.3	0.2	-2.9	0.1



4.5. Conclusions

TABLE 4.4 – Modeled temperatures and Tproxy results (°C) for Site 3.

Site 3: MD95-2042											
	PD	STD PD	LGM	STD LGM	HE	STD HE	Delta T1 (LGM-PD)	STD DeltaT1	Delta T2 (HE-LGM)	STD DeltaT2	
SST-TEXH86	19.9	0.5	13.6	1.1	10.4	1.0	-6.3	1.2	-3.2	1.5	
SST-Uk'37	19.2	0.6	14.2	1.1	10.2	0.9	-5.0	1.2	-4.0	1.4	
TASP	17.1	0.7	11.7	0.1	7.8	0.1	-5.3	0.7	-3.9	0.1	
SST	17.1	0.1	11.5	0.1	7.5	0.1	-5.5	0.2	-4.1	0.2	
TSprSP	15.7	0.6	10.8	0.1	6.7	0.0	-4.8	0.6	-4.1	0.1	
SST spring	16.0	0.2	10.9	0.1	6.7	0.2	-5.0	0.2	-4.3	0.2	
TSumSP	20.6	0.2	13.3	0.1	9.5	0.1	-7.3	0.2	-3.8	0.2	
SST summer	20.0	0.3	12.8	0.2	8.7	0.2	-7.2	0.4	-4.1	0.3	
TFallSP	18.4	0.1	12.2	0.1	8.4	0.1	-6.2	0.2	-3.8	0.2	
SST fall	17.8	0.2	11.9	0.4	8.0	0.2	-5.9	0.4	-3.9	0.4	
TWinSP	14.7	0.3	10.4	0.1	6.5	0.1	-4.3	0.3	-3.8	0.1	
SST winter	14.4	0.1	10.5	0.1	6.5	0.2	-3.9	0.2	-4.0	0.2	
TADP	14.5	0.2	10.7	0.1	7.0	0.0	-3.8	0.2	-3.7	0.1	
T 0-200m	14.4	0.1	10.6	0.2	6.9	0.1	-3.8	0.2	-3.7	0.2	
Talk	14.4	0.4	10.2	0.1	6.7	0.0	-4.2	0.4	-3.5	0.1	
Tgdgt	13.8	0.5	9.9	0.1	7.0	0.0	-3.9	0.5	-2.9	0.1	

TABLE 4.5 – Modeled temperatures and Tproxy results (°C) for Site 4.

Site 4: M39-008											
	PD	STD PD	LGM	STD LGM	HE	STD HE	Delta T1 (LGM-PD)	STD DeltaT1	Delta T2 (HE-LGM)	STD DeltaT2	
SST-TEXH86	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
SST-Uk'37	20.0	0.0	16.0	0.0	14.0	0.0	-4.0	0.0	-2.0	0.0	
TASP	18.2	0.2	11.7	0.1	8.0	0.1	-6.5	0.2	-3.6	0.1	
SST	18.3	0.0	12.0	0.0	8.2	0.1	-6.3	0.1	-3.8	0.1	
TSprSP	17.3	0.1	11.0	0.1	7.2	0.1	-6.3	0.2	-3.9	0.1	
SST spring	17.7	0.1	11.2	0.1	7.4	0.1	-6.4	0.1	-3.9	0.2	
TSumSP	21.6	0.1	13.1	0.0	9.3	0.1	-8.5	0.2	-3.8	0.1	
SST summer	21.8	0.1	13.3	0.1	9.6	0.1	-8.5	0.1	-3.7	0.1	
TFallSP	18.9	0.2	12.2	0.1	8.5	0.1	-6.7	0.2	-3.7	0.1	
SST fall	18.6	0.1	12.4	0.1	8.6	0.1	-6.2	0.2	-3.8	0.2	
TWinSP	15.5	0.0	10.8	0.1	7.1	0.1	-4.7	0.1	-3.7	0.1	
SST winter	15.3	0.1	11.0	0.1	7.2	0.1	-4.3	0.1	-3.8	0.1	
TADP	15.1	0.0	10.7	0.1	7.0	0.0	-4.3	0.1	-3.7	0.1	
T 0-200m	14.9	0.0	10.9	0.0	7.1	0.0	-4.0	0.1	-3.8	0.0	
Talk	15.9	0.1	10.5	0.1	6.8	0.0	-5.3	0.1	-3.7	0.1	
Tgdgt	15.4	0.2	10.3	0.1	6.8	0.0	-5.2	0.2	-3.4	0.1	



# **Chapitre 5**



# Gradients thermiques et réorganisations des masses d'eau de surface et intermédiaire en marge ibérique : apport des paléothermomètres moléculaires $U^{k'}_{37}$ et $TEX_{86}$

---

## Préambule - Résumé

Ce chapitre est dédié à l'étude de signaux  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  de trois carottes de la marge ibérique positionnées selon un transect latitudinal : MD99-2331, MD95-2040 et MD95-2042. Les enregistrements couvrent la période entre 160 ka B.P. (MIS 6), et 45 ka B.P. (MIS 3). L' $U^{k'}_{37}$  enregistre des variations de température de surface de l'océan et indique un gradient latitudinal oscillant entre  $-0.25^{\circ}C/^{\circ}$ latitude (MIS 5) et  $-0.5^{\circ}C/^{\circ}$ latitude (Holocène et Glaciaire). Le  $TEX_{86}$ , lui, présente des gradients thermiques latitudinaux plus importants que l' $U^{k'}_{37}$  pour le glaciaire et les MIS 5. Le  $TEX_{86}$  enregistrerait non seulement des variations de température (de surface ?) mais aussi une variation latitudinale d'influence des MOW (eaux méditerranéennes se déversant dans l'Atlantique), qui diminue en allant vers le nord. En effet, les iGDGTs produits par des communautés d'Archées d'origine méditerranéenne, apportées par les MOW en marge ibérique, sont supposés contribuer de façon significative au signal de  $TEX_{86}$  dans cette zone, mais de façon décroissante en allant vers le nord. Lors de la Terminaison 2 et de la dernière période glaciaire, les signaux des 2 proxies sont en phase par rapport aux variations climatiques de l'hémisphère Nord, hormis lors de l'évènement de Heinrich 5 où le  $TEX_{86}$  suit les variations de l'Antarctique. En revanche, au cours du dernier complexe interglaciaire au MIS 5, les deux signaux conjoints sont déphasés de 1000 à 1500 ans, le  $TEX_{86}$  ressemblant aux variations de l'Antarctique, alors que l' $U^{k'}_{37}$  suit des variations similaires au Groenland. Ces phasages (ou déphasages) en période glaciaire (ou interglaciaire-Heinrich 5) pourraient

marquer une réorganisation des masses d'eau de surface et intermédiaires entre ces états climatiques distincts. En effet, tandis que les eaux de surface seraient toujours d'origine hémisphère Nord, les MOW se mélangeraient avec des masses d'eau d'origine hémisphère Nord (ou hémisphère Sud), reliant alternativement le  $TEX_{86}$  aux variations climatiques thermiques de l'un ou l'autre selon la période glaciaire (ou interglaciaire-Heinrich 5). L'installation des AAIW (eaux intermédiaires d'origine Antarctique) au niveau de la marge ibérique serait tardive au sein du MIS 5, et leur recul précoce, avant même l'entrée en conditions glaciaires strictes. Leur présence est également envisagée lors de l'évènement de Heinrich 5. Une autre explication possible à ces déphasages particulièrement visibles lors de H5, GS22, GS24 et GS25, est l'effet de balance inter-hémisphérique (bipolar seesaw) en lien avec la diminution de la circulation thermohaline lors de ces évènements de type 'Heinrich', entraînant un refroidissement de la surface en hémisphère Nord, alors que la subsurface de l'Atlantique Nord se réchaufferait de façon synchrone à la surface en hémisphère Sud. Ceci confirmerait l'implication des réchauffements de subsurface dans la cyclicité de la variabilité rapide de type 'Heinrich', tant dans le dernier complexe interglaciaire que lors de la dernière période glaciaire.

## 5.1 Introduction

Les indices  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$ , basés sur des rapports de molécules organiques, sont des proxies de température de surface de l'océan (SST) (Prahl and Wakeham, 1987; Conte et al., 2006; Schouten et al., 2002; Kim et al., 2010; Tierney and Tingley, 2014). Ils se distinguent des autres proxies inorganiques de SSTs, notamment car ils ne dépendent pas de la composition élémentaire ou isotopique de l'eau de mer.

L' $U^{k'}_{37}$  est en effet basé sur une abondance relative d'alcènones plus ou moins insaturées à 37 carbones ( $C_{37:2}$  et  $C_{37:3}$ ), la proportion de  $C_{37:2}$  augmentant quand la température in-situ augmente (Brassell et al., 1986; Prahl and Wakeham, 1987). Ces alcènones sont produites essentiellement par *Emiliana huxleyi* et *Gephyrocapsa oceanica*, des Coccolithophoridés (nanophytoplancton calcaire) (Conte et al., 1994; Volkman et al., 1995). Ces organismes ayant besoin de lumière pour réaliser la photosynthèse, ils croissent en général toujours proche de la surface. L'indice  $U^{k'}_{37}$  est ainsi un proxy robuste de SSTs, qui a été testé dans de nombreux contextes océanographiques (Herbert, 2003).

Le  $TEX_{86}$  est lui basé sur une abondance relative de tétraéthers de glycérol, appelés GDGTs isoprénoïdes, dont le degré de cyclisation (0 à 4 cyclopentanes, 0 à 1 cyclohexane) varie avec la température in-situ (Schouten et al., 2002). Les iGDGTs sont produits par des Archées marines, Thaumarchaeota (phylum anciennement appelé Groupe I Crenarchaeota) (Sinninghe Damste et al., 2002b; Brochier-Armanet et al., 2008). Ces Archées marines sont présentes dans toute la colonne d'eau (Karner et al., 2001), mais les iGDGTs exportés vers le sédiment proviennent essentiellement de la surface ou de la subsurface, du fait de l'importance des réseaux trophiques à ce niveau (absorption par zooplancton et introduction dans les pelotes fécales (Huguet

et al., 2006a; Wuchter et al., 2005), ou adsorption directe aux particules qui coulent verticalement (Mollenhauer et al., 2015)). Selon le contexte océanographique, l'indice  $\text{TEX}_{86}$  est donc un proxy utilisé pour reconstruire les SSTs (Schouten et al., 2002; Kim et al., 2008, 2010; Tierney and Tingley, 2014; Ho et al., 2011; Rueda et al., 2009; Wei et al., 2011; Darfeuil et al., *subm*), ou bien les températures de subsurface (entre 0 et 200m de profondeur) (Kim et al., 2012b; Tierney and Tingley, 2015; Huguet et al., 2007; Jia et al., 2012; Lee et al., 2008; Lopes dos Santos et al., 2010; Smith et al., 2013; Wuchter et al., 2006b; Yamamoto et al., 2012).

La mesure de ces indices  $U^{k'}_{37}$  et  $\text{TEX}_{86}$  dans des sédiments marins, et l'utilisation d'équations de calibration empiriques (Prah et al., 1988; Conte et al., 2006; Schouten et al., 2002; Kim et al., 2010; Tierney and Tingley, 2014), permettent de reconstruire les températures marines correspondant à l'âge du sédiment. Dans les chapitres précédents (chapitres 3 et 4), nous avons vu que les proxies  $U^{k'}_{37}$  et  $\text{TEX}_{86}$  peuvent être appliqués au présent et dans le passé au niveau de la marge ibérique, pour reconstruire des SSTs ou des température de subsurface, selon la calibration utilisée. Le site de Shackleton (Hodell et al., 2013b), au sud de la marge ibérique, est préféré en particulier, car il est censé enregistrer un signal local quel que soit l'état climatique (chapitre 4).

Dans le chapitre 3, j'ai étudié la période depuis la dernière phase glaciaire (70 ka B.P.) jusqu'à nos jours. Ici, je m'intéresse à la période entre l'avant-dernière phase glaciaire et l'entrée dans le dernier cycle glaciaire, c'est-à-dire de la fin du stade isotopique marin (MIS) 6 jusqu'au début du MIS 3. Cette période s'étendant de 160 ka B.P. jusqu'à 45 ka B.P, et couvre notamment l'avant-dernière transition glaciaire-interglaciaire (Terminaison 2), et le dernier complexe interglaciaire (le MIS 5).

Dans ce nouveau chapitre, l'objectif est de caractériser les variations des gradients thermiques latitudinaux et l'évolution des masses d'eau dans lesquelles sont produites les alcénones et les iGDGTs, au niveau de la marge ibérique entre 160 et 45 ka B.P.

Pour cela, trois carottes de la marge ibérique ont été étudiées sur cet intervalle de temps : MD99-2331, MD95-2040 et MD95-2042 (sites 1, 2 et 3 du chapitre précédent). Ces trois carottes sont disposées selon un transect latitudinal qui couvre la majeure partie de la marge (Figure 5.1-A). Les méthodes utilisées ici dans ce chapitre ont été abordées dans le chapitre 2, avec l'élaboration des modèles d'âge de ces carottes (section 2.1), et la mesure des signaux  $U^{k'}_{37}$  et  $\text{TEX}_{86}$  (sections 2.2.1 et 2.2.3). De plus, pour extraire les périodicités significatives des signaux, des analyses spectrales ont été réalisées en utilisant les méthodes de Blackman-Tukey (Blackman and Tukey, 1958) et Blackman-Tukey croisées du logiciel Analyseries 2.0.8 (Paillard et al., 1996).

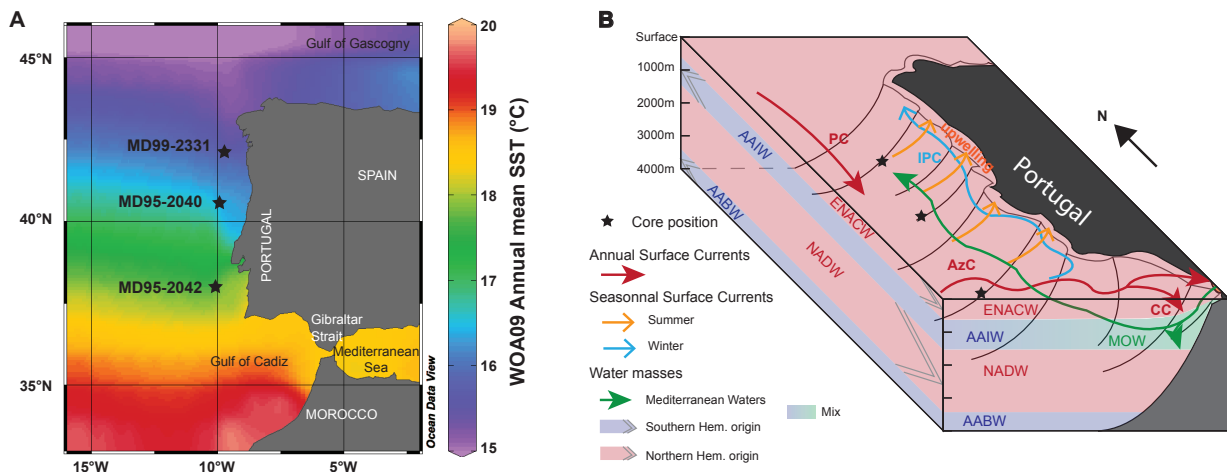


FIGURE 5.1 – **Hydrologie actuelle de la marge ibérique** (A) Température de Surface moyenne annuelle de l’atlas de climatologie WOA 2009 (Locarnini et al., 2010). Cette figure a été générée avec le logiciel Ocean Data View (Schlitzer, R., 2015. Ocean Data View. <http://odv.awi.de>). Les carottes MD99-2331, MD95-2040 et MD95-2042 sont localisées au niveau des étoiles. (B) Courants de surface et masses d’eau au niveau de la marge ibérique. PC = Portugal Current, AzC = Azores Current, CC = Canary Current, IPC = Iberian Poleward Current, MOW = Mediterranean Outflow Water, ENACW = Eastern North Atlantic Central Water, AAIW = Antarctic Intermediate Water, NADW = North Atlantic Deep Water, AABW = Antarctic Bottom Water.

## 5.2 Hydrologie actuelle et passée de la marge ibérique

La marge ibérique est une zone océanographique touchée par de forts contrastes hydrologiques, notamment saisonniers en surface, mais également dans toute sa colonne d’eau selon l’état climatique. Cette section présente les grands traits hydrologiques caractéristiques de notre zone d’étude.

### 5.2.1 Période actuelle - interglaciaire

Actuellement, les eaux de surface présentes au niveau de la marge ibérique, et ce jusqu’à 500-600 mètres de profondeur, sont les ENACW (Eastern North Atlantic Central Water), d’origine nord atlantique par le refroidissement hivernal (McCartney and Talley, 1982; Brambilla et al., 2008). Dans cette masse d’eau, les courants du Portugal et des Açores, qui sont des branches dérivées de la gyre subtropicale de l’Atlantique Nord, sont présents toute l’année dans le domaine océanique ibérique (Figure 5.1-B). Le courant du Portugal (PC) parcourt la marge au large, du nord vers le sud. Le courant des Açores (AzC) provient de l’ouest et entre dans le Golfe de Cadiz, où il se sépare en une branche entrant dans la mer Méditerranée, et une branche allant vers le sud en suivant la côte marocaine appelée courant des Canaries (CC) (Pingree et al., 1999). En surface, les températures marines moyennes annuelles sont comprises entre 15.5°C et 18.5°C, ce qui donne un gradient thermique latitudinal moyen de  $-0.5^{\circ}\text{C} / ^{\circ}\text{latitude}$  (Figure 5.1-A).

Le long de la côte ibérique, l’hydrologie est très variable selon la saison, sous l’influence de la position



de l'anticyclone des Açores. En effet, en été, cet anticyclone se renforce et se rapproche de la marge ibérique, lui imposant des vents favorables à la mise en place d'un upwelling saisonnier le long de la côte (Fiuza et al., 1982; Fiuza, 1984; Sanchez and Relvas, 2003). Cette remontée d'eaux froides et riches en nutriments le long de la côte est à l'origine d'une anomalie froide de SST proche du littoral (Figure 5.1-A) et de fortes productivités primaires estivales le long de la côte (Bode et al., 1996; Bode and Varela, 1998; Sprangers et al., 2004; Navarro and Ruiz, 2006; Silva et al., 2008, 2009; Moita et al., 2010). En hiver, l'anticyclone des Açores redescend plus au sud et les vents sont plus faibles, venant de l'ouest avec une légère divergence N-S (Mazé et al., 1997; Sanchez and Relvas, 2003), ce qui conduit à la déviation d'une partie du courant des Açores vers le nord : l'Iberian Poleward Current (IPC), longeant le bord de la marge en hiver (Figure 5.1-B) (Peliz et al., 2003, 2005).

En dessous des eaux ENACW associées à la circulation de surface rapide et saisonnière, on trouve entre 500 et 1500 mètres de profondeur en marge ibérique les eaux d'origine méditerranéenne (MOW) mélangées avec les eaux antarctiques intermédiaires (AAIW) (Louarn and Morin, 2011; Cabeçadas et al., 2002, 2003, 2010) (Figure 5.1-B). Les MOW sont marquées par une salinité bien plus importante que les eaux atlantiques et une température légèrement plus élevée. Elles sont issues du déversement des eaux méditerranéennes intermédiaires (LIW) et profondes (WMDW) dans l'océan Atlantique au niveau du détroit de Gibraltar (Rohling et al., 2009). C'est la branche supérieure des MOW qui suit la marge ibérique vers le nord (Zenk and Armi, 1990; Danialt et al., 1994; Mazé et al., 1997; van Aken, 2000; Ambar et al., 2002).

En dessous de ces eaux intermédiaires, on trouve les eaux nord atlantique profondes (NADW) qui sont présentes au niveau de la marge ibérique jusqu'à 3500-4000 mètres de profondeur (Fiuza, 1984; Fiuza et al., 1998; Alvarez et al., 2004) (Figure 5.1-B). Ces eaux ont plongé au niveau des hautes latitudes de l'hémisphère Nord et se dirigent vers le sud dans la majeure partie du bassin Atlantique, formant une composante importante de la circulation thermohaline. Enfin, les eaux profondes d'origine antarctique (AABW) baignent les plaines abyssales ibériques, après s'être frayé un passage au niveau du 'Discovery Gap' vers 37°N (Saunders, 1987) (Figure 5.1-B).

### 5.2.2 La dernière glaciation

En surface, la circulation générale est toujours sous l'influence de branches dérivées de la gyre subtropicale nord atlantique lors de la dernière période glaciaire. De façon générale, malgré un climat globalement plus froid qu'à l'actuel (2 à 7°C selon les proxies de SST considérés), les courants de surface et les caractéristiques saisonnières de la marge ibérique sont conservés (Voelker et al., 2009; Voelker and de Abreu, 2011). L'upwelling estival est supposé renforcé, avec une augmentation de productivité exportée par rapport à l'actuel (Pailler and Bard, 2002; Salgueiro et al., 2010; Voelker and de Abreu, 2011). La position du Front Arctique est estimée au nord de la marge ibérique (Eynaud et al., 2009).

Au dernier maximum glaciaire (LGM), la circulation thermohaline est estimée aussi active qu'à l'actuel, mais avec des masses d'eau différentes du fait de l'influence des grandes calottes glaciaires aux pôles et de l'importante proportion de glace de mer (Boyle, 1995; Rahmstorf, 2002; Lynch-Stieglitz et al., 2007; Böhm et al., 2015). Ainsi, au niveau de la marge ibérique, les eaux glaciaires nord atlantique plongent à des profondeurs intermédiaires, jusqu'à 2500 mètres de profondeur environ. Ces eaux, appelées GNAIW, constituent l'équivalent des NADW actuelles, mais plongeant moins profondément depuis les hautes latitudes de l'hémisphère Nord. En dessous, se trouvent les eaux glaciaires profondes d'origine antarctique, les GAABW. Elles ont la même origine que les AABW actuelles, mais occupent une plus grande partie de la colonne d'eau, depuis le fond. C'est le schéma de circulation méridienne atlantique en mode "froid" communément admis pour l'Atlantique Nord au LGM (Boyle, 1995; Rahmstorf, 2002; Lynch-Stieglitz et al., 2007; Böhm et al., 2015). A cela s'ajoutent les eaux d'origine méditerranéenne, MOW, qui se trouvent entre 1600 et 2200 mètres de profondeur au niveau de la marge ibérique lors la dernière période glaciaire (Zahn et al., 1987; Schönfeld and Zahn, 2000; Voelker et al., 2006). Ces MOW glaciaires plongent plus profondément qu'à l'actuel du fait de températures plus froides et de salinités plus importantes des eaux en Méditerranée (Thiede, 1978; Thunell and Williams, 1989; Rohling et al., 2009). Cependant, la dispersion des MOW vers le nord de la marge ibérique et même au-delà est probablement moins importante qu'à l'actuel (Schönfeld and Zahn, 2000).

Lors des évènements de Heinrich (ou Stades d'Heinrich (HS)), le Front Polaire atteint la marge ibérique (au milieu ou au sud selon l'évènement) (Bard et al., 2000; Eynaud et al., 2009). Les SSTs chutent drastiquement ainsi que la productivité exportée (Pailler and Bard, 2002; Voelker et al., 2009; Salgueiro et al., 2010, 2014). Un arrêt de l'upwelling estival associé à ces HS est envisagé par Pailler and Bard (2002) et Daniaou et al. (2007), alors qu'Eynaud et al. (2009) évoquent un schéma de circulation de surface similaire à celui des hivers actuels proposé par Peliz et al. (2005).

Lors des stades d'Heinrich, la circulation méridienne atlantique (c'est-à-dire la formation de GNAIW) est très réduite voir arrêtée (Ganopolski and Rahmstorf, 2001; Rahmstorf, 2002; McManus et al., 2004; Gherardi et al., 2005, 2009; Grunert et al., 2015; Böhm et al., 2015). En conséquence, les GAABW baignent une grande partie de la colonne d'eau depuis le fond en Atlantique Nord, et donc en marge ibérique. Les MOW ont un comportement complexe : elles sont intensifiées au niveau du golfe de Cadiz et sont supposées plonger un peu plus profondément qu'au LGM, mais elles se disperseraient encore moins vers le nord au niveau de la marge ibérique (Schönfeld and Zahn, 2000; Llave et al., 2006; Voelker et al., 2006; Toucanne et al., 2007; Bahr et al., 2014). Les AAIW seraient également bien présentes dans le golfe de Cadiz lors des évènements de Heinrich (Montero-Serrano et al., 2011), et aussi potentiellement au niveau de la marge ibérique.

## 5.3 Résultats

### 5.3.1 Indices $U^{k'}_{37}$ et $TEX_{86}$ et reconstructions de températures

Les rapports moléculaires  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  ont été calculés selon les définitions de [Prah et Wakeham \(1987\)](#) et de [Schouten et al. \(2002\)](#), respectivement. Pour l' $U^{k'}_{37}$ , les résultats de SSTs sont obtenus par l'utilisation de la calibration globale à partir des sédiments de surface mondiaux de [Conte et al. \(2006\)](#). Dans le cas du  $TEX_{86}$ , on a vu dans le chapitre 3 que les dernières calibrations globale en date ([Kim et al., 2010](#)) ne conviennent pas pour reconstruire des SSTs vraisemblables en marge ibérique. Aussi, j'ai utilisé ici la calibration régionale  $TEX^H_{86}$  ( $=\log(TEX_{86})$ ) déterminée dans le chapitre 3, section 3.5.5, qui prend en compte les biais régionaux spécifiques de la marge ibérique (saisonnalité, communautés d'Archées). A noter que la calibration Bayésienne avec sa base de données mise à jour ([Tierney et Tingley, 2014, 2015](#)), donne des résultats similaires à ceux obtenus avec notre calibration régionale pour les 3 carottes sédimentaires (différence moyenne de  $0.2^\circ\text{C} \pm 0.3^\circ\text{C}$ ,  $n=551$ ). L'erreur Bayésienne de calibration calculée avec un intervalle de confiance à 90% est en moyenne de  $\pm 4.4^\circ\text{C}$  pour nos enregistrements ([Tierney et Tingley, 2015](#)), ce qui est bien plus important que l'erreur de calibration de  $\pm 2.5^\circ\text{C}$  associée à la calibration globale de [Kim et al. \(2010\)](#), ou à notre calibration régionale ([Darfeuil et al., subm.](#)).

Pour les 3 carottes ibériques, les résultats moyens de SST des sédiments de surface (1000 dernières années) sont présentés Table 5.1. On constate que les reconstructions par l' $U^{k'}_{37}$  et le  $TEX_{86}$  correspondent bien aux données de SSTs moyennes annuelles des climatologies actuelles telles que Pathfinder ([Casey and Cornillon, 1999](#); [Armstrong and Vazquez-Cuervo, 2001](#)), en tenant compte des erreurs de calibration. L'amplitude saisonnière ( $4.7$  à  $5.5^\circ\text{C}$ ) est supérieure à ces erreurs de calibration, et supporte donc bien une reconstitution des températures proches de la moyenne annuelle pour les deux proxies.

TABLE 5.1 – *Comparaison des observations actuelles de SSTs moyennes annuelles, SSTs mensuelles max (août) et min (février) aux positions des carottes (climatologie Pathfinder (Casey and Cornillon, 1999; Armstrong and Vazquez-Cuervo, 2001)) et données moyennes de SST- $U^{k'}_{37}$  et SST- $TEX_{86}$  (cette étude) sur les 1000 dernières années pour les 3 carottes étudiées. Les données sont exprimées en  $^\circ\text{C}$ . L'erreur ( $2\sigma$ ) des calibrations est variable :  $\pm 1.1^\circ\text{C}$  pour l' $U^{k'}_{37}$  (Conte et al., 2006);  $\pm 2.5^\circ\text{C}$  pour le  $TEX^H_{86}$  (Kim et al., 2010; Darfeuil et al., subm).*

Carotte	Latitude ( $^\circ\text{N}$ )	Longitude ( $^\circ\text{W}$ )	Profondeur d'eau (m)	SST moy. ann. Pathfinder climatology	SST max.	SST min.	UK'37 (Conte et al., 2006)	TEX(H)86 (Darfeuil et al., 2015)
MD99-2331	42.15	9.68	2120	16.0	17.8	13.1	16.2	17.2
MD95-2040	40.58	9.86	2465	16.8	19.1	13.6	17.8	18.3
MD95-2042	37.80	10.17	3146	18.0	21.0	15.5	19.1	20.0

On s'intéresse en particulier ici à l'intervalle 160 ka B.P. à 45 ka B.P., représenté par un cadre sur la Figure 5.2. Pour cet intervalle, les enregistrements de SSTs basés sur l' $U^{k'}_{37}$  (rouge) et le  $TEX_{86}$  (bleu) des carottes MD99-2331, MD95-2042 et MD95-2042 sont représentés Figure 5.3.

On observe bien des températures globalement plus élevées de 3 à 5°C au cours du dernier complexe interglaciaire (MIS 5) que lors des périodes glaciaires (MIS 6, 4 et 3). De façon systématique, les températures les plus élevées sont trouvées à l'Eémien (début du MIS 5e) : pour l' $U^{k'}_{37}$  et le  $TEX_{86}$ , on a 21.8°C et 18.9°C, 20.4°C et 19.2°C, et 21.9°C et 21.2°C pour les carottes MD99-2331, MD95-2040 et MD95-2042, respectivement. Ces températures au début de la dernière période interglaciaire sont plus élevées que pour notre interglaciaire actuel (Table 5.1 et Figure 5.2).

Le dernier complexe interglaciaire est ponctué d'évènements froids (MIS 5d et MIS 5b en particulier, ainsi que les Stades Groenlandais GS) (Figure 5.3), au cours desquels les SST- $U^{k'}_{37}$  décroissent de 4 à 5°C dans les 3 carottes, alors que les variations de  $TEX_{86}$  correspondantes sont plus faibles (1 à 3°C). Ces évènements froids du MIS 5 ont déjà été identifiés par divers proxies de SSTs et constituent la variabilité climatique centennale à millénaire de la dernière période interglaciaire (Cayre et al., 1999; Eynaud et al., 2000; Pailler and Bard, 2002; Martrat et al., 2007).

La variabilité climatique abrupte en période glaciaire est également enregistrée par les deux paléothermomètres moléculaires dans les 3 carottes, pour les MIS 6, 4 et 3. Pour la dernière période glaciaire (MIS4 à 2), les amplitudes des variations sont comparables entre  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$ , à part au cours de l'évènement de Heinrich 6 où les SSTs- $TEX_{86}$  sont moins froides de 2°C par rapport aux SSTs- $U^{k'}_{37}$  (Figures 5.2 et 5.3).

Pour la fin de l'avant dernière période glaciaire (fin de MIS 6), le lien entre les deux proxies est mal établi. Il n'y a pas de ressemblance dans les variations de SST- $U^{k'}_{37}$  entre les 3 carottes. En revanche, les signaux SST- $TEX_{86}$  du MIS 6 des 3 carottes se ressemblent. Seule la carotte MD95-2042 présente des variations de  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  comparables (Figure 5.3).

En ce qui concerne les timings entre les enregistrements conjoints d' $U^{k'}_{37}$  et de  $TEX_{86}$ , on peut noter que les deux proxies sont en phase au moment de la terminaison 2, à la transition entre le MIS 6 et le MIS 5 (Figure 5.3). L' $U^{k'}_{37}$  et le  $TEX_{86}$  sont également en phase au cours de la dernière période glaciaire du MIS 4 au MIS 2 (Figures 3.9, 5.2 et 5.3) à part au niveau de l'évènement d'Heinrich 5, au cours duquel le  $TEX_{86}$  semble en avance de 500 à 1000 ans sur l' $U^{k'}_{37}$  selon la carotte (plus grand déphasage observé pour la carotte MD95-2040).

Quand on s'intéresse aux évènements froids ponctuant le MIS 5, on constate un déphasage entre les deux proxies, visible dans les 3 carottes malgré la moins bonne résolution pour les deux carottes au nord (Figure 5.3). Pour les signaux de la carotte MD95-2042 possédant la meilleure résolution, on peut constater une

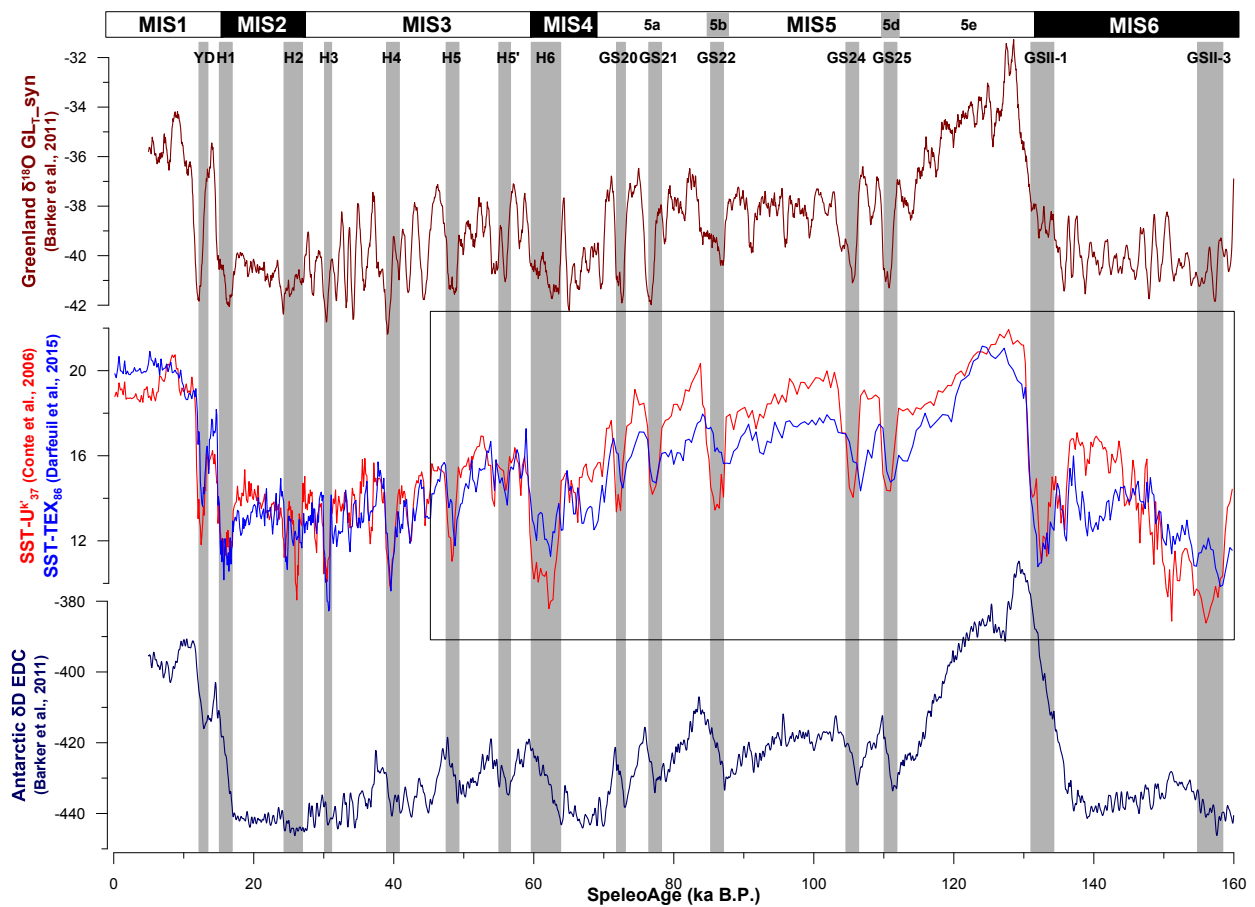


FIGURE 5.2 – **Variations climatiques au cours des 160 dernières années, au Groenland, en marge ibérique et en Antarctique.** Signal synthétique du  $\delta^{18}\text{O}$  des glaces du Groenland ( $GL_{T-syn}$ , haut, rouge foncé) (Barker et al., 2011);  $SST-U^k'_{37}$  (rouge vif) et  $SST-TEX_{86}$  (bleu roi) de la carotte MD95-2042 de marge ibérique (milieu); signal  $\delta D$  de la carotte de glace EPICA Dome C de l'Antarctique (bas) (EPICA Community Members et al., 2004; Jouzel et al., 2007) versus SpeleoAge (âge absolu des spéléothèmes chinois) (Barker et al., 2011). Le rectangle montre l'intervalle de temps étudié dans ce chapitre pour les 3 carottes de marge ibérique. Les évènements froids sont soulignés par les bandes grises : YD = Younger Dryas, H1 = Heinrich Stadial 1, GS20 = Greenland Stadial 20. MIS = Marine Isotopic Stage.

ressemblance visuelle du signal  $U^k'_{37}$  avec le signal synthétique de  $\delta^{18}\text{O}$  des glaces du Groenland ( $GL_{T-syn}$ ) (Barker et al., 2011), alors que le signal du  $TEX_{86}$  présente plutôt une ressemblance avec le signal du  $\delta D$  des glaces de la carotte EDC d'Antarctique (Barker et al., 2011) (Figure 5.2). Les deux évènements froids où ce déphasage est particulièrement marqué sont les Stades Groenlandais GS22 et GS24. Pour le GS25 (MIS 5d), le déphasage est peu visible dans la carotte MD95-2042, mais bien accentué dans les deux carottes au nord (effet de la résolution ?). Le détail du timing de deux évènements GS22 et GS24 est tracé Figure 5.4. On y voit particulièrement bien le même comportement entre  $U^k'_{37}$  et Groenland, et entre  $TEX_{86}$  et Antarctique qui sont déjà en cours de 'remontée' alors que les températures  $U^k'_{37}$  de marge ibérique et celles du Groenland attaquent leur diminution en entrant dans l'évènement froid. Un déphasage d'environ

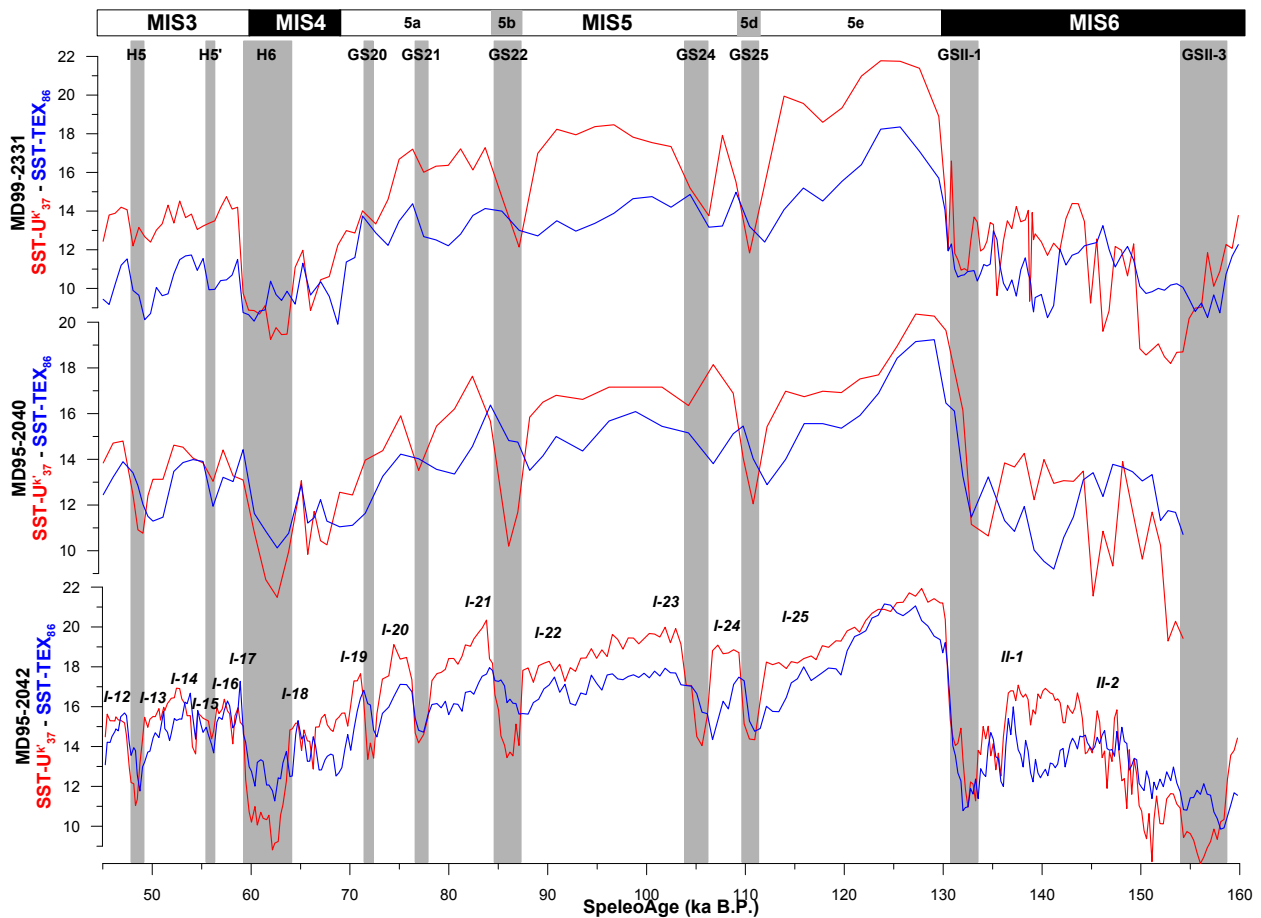


FIGURE 5.3 – Variations des  $SST-U^{k'}_{37}$  (rouge) et  $SST-TEX_{86}$  (bleu) dans les 3 carottes de marge ibérique entre 160 et 45 ka B.P. Carottes MD99-2331 (haut), MD95-2040 (milieu), MD95-2042 (bas). MIS = Marine Isotopic Stage. Les évènements froids sont soulignés par les bandes grises : YD = Younger Dryas, H1 = Heinrich Stadial 1, GS20 = Greenland Stadial 20. Les éléments numérotés I-x sont les interstades de Dansgaard/Oeschger du cycle glaciaire-interglaciaire correspondant (I ou II).

1100 ans minimum semble avoir lieu entre ces deux groupes de signaux. Une analyse plus poussée de ces phasages/déphasages sera menée dans la discussion.

### 5.3.2 Concentrations en alcènonnes et GDGTs

Pour les 3 carottes de marge ibérique, les variations relatives de concentrations en alcènonnes C37tot et en GDGTs isoprénoïdes sont en phase tout au long de la période entre 160 et 45 ka B.P. (Figure 5.5). Cela confirme bien que les déphasages observés précédemment entre  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  sont réels, et liés à une question d'enregistrement de température et non à un mélange des profondeurs d'échantillons, ou à un potentiel effet de bioturbation (Bard et al., 1987a; Bard, 2001b).

De façon générale, même si les concentrations des alcènonnes ont l'air plus importantes au MIS 5 par rapport aux périodes glaciaires, il ne faut pas se méprendre car une fois transformées en taux d'accumulation

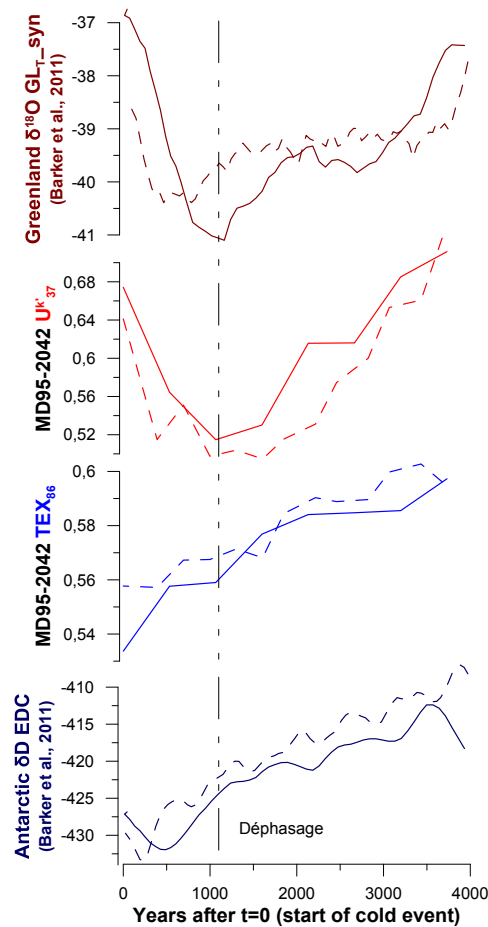


FIGURE 5.4 – **Timing des variations climatiques au Groenland, en Antarctique, et en marge ibérique par l' $U^{k'}_{37}$  et le  $TEX_{86}$ , pour les événements froids GS24 (trait continu) et GS22 (pointillés) au cours du MIS 5.** Signal synthétique du  $\delta^{18}O$  des glaces du Groenland ( $GL_{T-syn}$ , haut, rouge foncé) (Barker et al., 2011);  $U^{k'}_{37}$  (rouge vif) et  $TEX_{86}$  (bleu roi) de la carotte MD95-2042 de marge ibérique (milieu); signal  $\delta D$  de la carotte de glace EDC de l'Antarctique (bas) (EPICA Community Members et al., 2004; Jouzel et al., 2007) versus SpeleoAge (âge absolu des spéléothèmes chinois) (Barker et al., 2011), à partir de l'entrée dans les événements froids GS24 et GS22.

moyens, c'est l'inverse : il y a une plus grande accumulation d'alcénones en glaciaire qu'en interglaciaire (MIS 5 compris) (Pailler and Bard, 2002).

En revanche, les concentrations en iGDGTs semblent plus importantes en période glaciaire, et donc les taux d'accumulation en seront d'autant plus importants en période glaciaire par rapport aux interglaciaires.

Lors de la terminaison 2, on observe un pic de concentrations en alcénones et GDGTs dans les 3 carottes (Figure 5.5). Ce pic est associé à un pic en TOC observé de façon générale en marge ibérique (Pailler and Bard, 2002), qui est interprété comme une forte augmentation de productivité au moment des transitions glaciaire-interglaciaire du fait d'apports en nutriments depuis les continents en lien avec l'augmentation du niveau marin et la fonte des glaces continentales (Thomson et al., 2000).

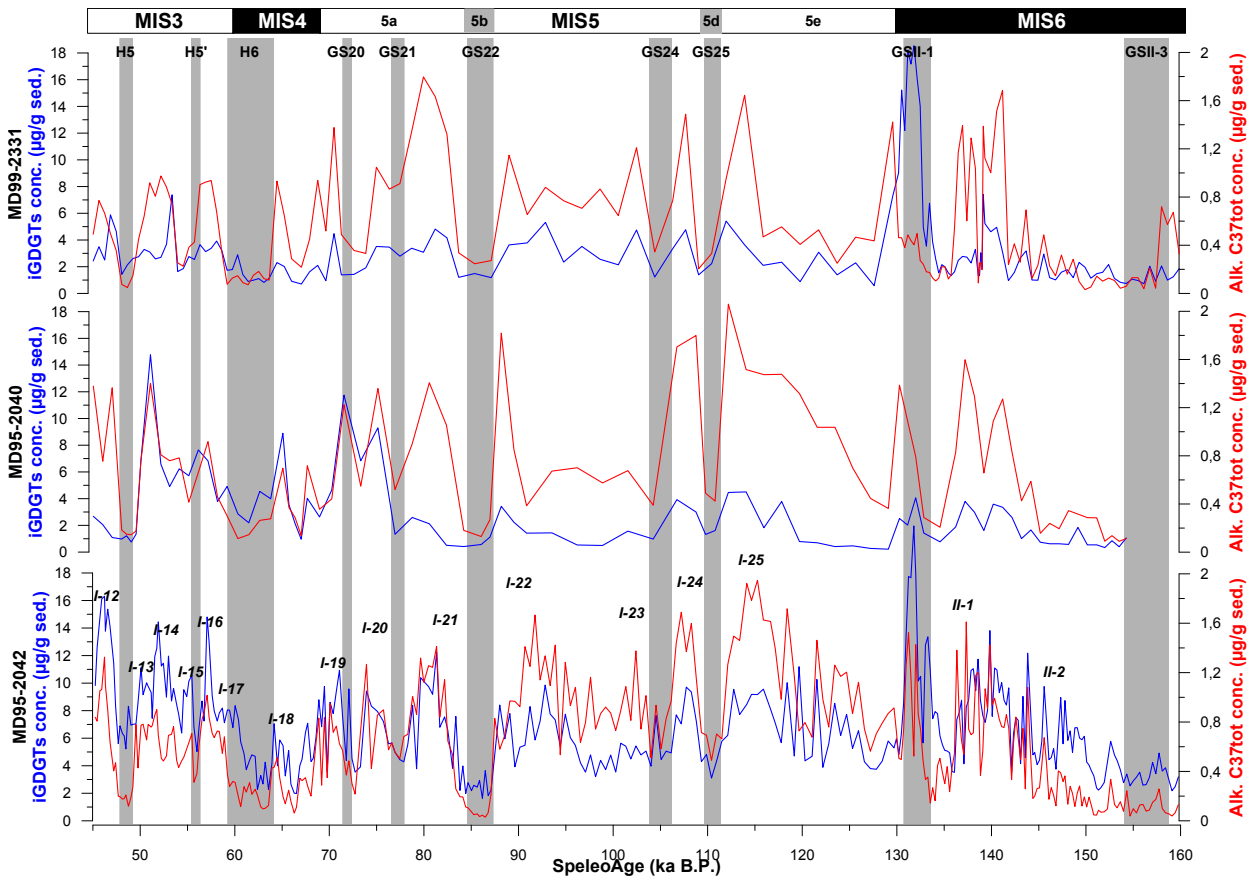


FIGURE 5.5 – Variations des concentrations en alcènes C37 (rouge) et iGDGTs (bleu) dans les 3 carottes de marge ibérique entre 160 et 45 ka B.P. Carottes MD99-2331 (haut), MD95-2040 (milieu), MD95-2042 (bas). MIS = Marine Isotopic Stage. Les évènements froids sont soulignés par les bandes grises : YD = Younger Dryas, H1 = Heinrich Stadial 1, GS20 = Greenland Stadial 20. Les éléments numérotés I-x sont les interstades de Dansgaard/Oeschger du cycle glaciaire-interglaciaire correspondant (I ou II).

Les concentrations en alcènes sont souvent utilisées comme marqueurs de productivité primaire. En marge ibérique, elles sont proportionnelles aux variations de % de carbone organique total (TOC), ce qui en fait un marqueur d'intensité de l'upwelling pour cette zone (Pailler and Bard, 2002).

Le fait que les variations relatives de concentrations en iGDGTs soient similaires à celles des alcènes suggère que la production exportée de iGDGTs est liée aux variations d'intensité de l'upwelling. Les iGDGTs sont produits par Thaumarchaeota qui est chimioautotrophe oxydant l'ammonium (Hoefs et al., 1997; Ouverney and Fuhrman, 2000; Pearson et al., 2001; Wuchter et al., 2003; Francis et al., 2005; Hallam et al., 2006; Ingalls et al., 2006; Berg et al., 2007; Shah et al., 2008). Pour croître, elles ont donc besoin de  $NH_4^+$ , qui est produit par reminéralisation de la matière organique, suite aux blooms estivaux de producteurs primaires par exemple. L'export des iGDGTs vers le sédiment se fait soit par ingestion par du zooplancton et repacking dans les pelotes fécales (Wuchter et al., 2005; Huguet et al., 2006a), soit par adsorption sur des particules siliceuses qui s'agrègent (Mollenhauer et al., 2015), ces deux types de particules ayant des vitesses



de chute plus importantes vers le sédiment. Ainsi, plus l'upwelling est intense, plus il y a de productivité primaire et plus il y a de  $\text{NH}_4^+$  régénéré et de réseaux trophiques actifs ou de particules siliceuses pour exporter la production de iGDGTs. Ceci peut expliquer le lien entre variations d'intensité de l'upwelling, et les variations relatives de concentrations en alcénones et en GDGTs qui sont similaires.

## 5.4 Discussion

### 5.4.1 $U_{37}^{k'}$ pour la quantification des gradients thermiques en surface

$U_{37}^{k'}$  a été testé et validé comme proxy de SST pour la marge ibérique au sens strict dans le chapitre 4 précédent. Cependant, pour les 2 carottes au nord en interglaciaire actuel, l'interprétation de ces SSTs doit se faire avec précaution étant donné que les SSTs sédimentaires enregistrées proviennent potentiellement de diverses zones géographiques mélangées (nord en hiver et printemps, côte en été, local en automne).

Les gradients thermiques de SST selon la latitude sont représentés Figure 5.6, en rouge pour les données d' $U_{37}^{k'}$ . Le gradient Tardi Holocène (moyenne des 1000 dernières années) est comparable aux observations (étoiles roses), en tenant compte de l'erreur de calibration d' $U_{37}^{k'}$  ( $\pm 1.1^\circ\text{C}$ ) : décroissance de SST d'environ  $0.6^\circ\text{C}$  par augmentation d' $1^\circ\text{N}$  de latitude (Figure 5.6). Ce gradient latitudinal correspond également aux données de SST obtenues à partir d'assemblages de foraminifères planctoniques (Salgueiro et al., 2010, 2014; Martins et al., 2015).

Pour le MIS 5 moyen (événements froids compris), les données de SST- $U_{37}^{k'}$  donnent également des valeurs comparables aux observations actuelles en tenant compte de l'erreur de calibration (Figure 5.6). En revanche, le gradient latitudinal apparent n'a pas l'air conservé, avec une différence de seulement  $1.1^\circ\text{C}$  entre le site au nord ( $18.1^\circ\text{C}$ ) et le site au sud ( $17.0^\circ\text{C}$ ), séparés par  $\sim 4^\circ$  de latitude. La carotte MD95-2040 située au centre de la marge, présente, elle, une température moyenne plus froide ( $16.2^\circ\text{C}$ ) que les deux autres sites (Figure 5.6). Cette différence latitudinale par rapport à l'actuel suggère un fonctionnement hydrologique potentiellement modifié.

On peut envisager un upwelling saisonnier plus intense sur l'ensemble de la marge, ce qui tendrait à atténuer le gradient latitudinal avec cette perturbation froide longitudinalement. Cependant, les taux d'accumulation d'alcénones ne montrent pas de valeurs plus importantes au MIS 5 par rapport à l'actuel (Pailler and Bard, 2002), ce qui n'est pas en faveur d'un upwelling plus intense.

En revanche, le régime des vents au MIS 5 pouvait être légèrement différent, entraînant un déplacement des filaments d'upwelling ou bien de certains courants de surface par rapport à l'actuel. Par exemple, la carotte MD95-2040 pourrait avoir été sous l'influence répétée d'un filament d'upwelling au MIS 5, alors qu'un renforcement du courant des Açores et de l'Iberian Poleward Current au large de la côte ibérique pourrait avoir "réchauffé" le site de la carotte MD99-2331. Des origines variables des signaux de SSTs arrivant à

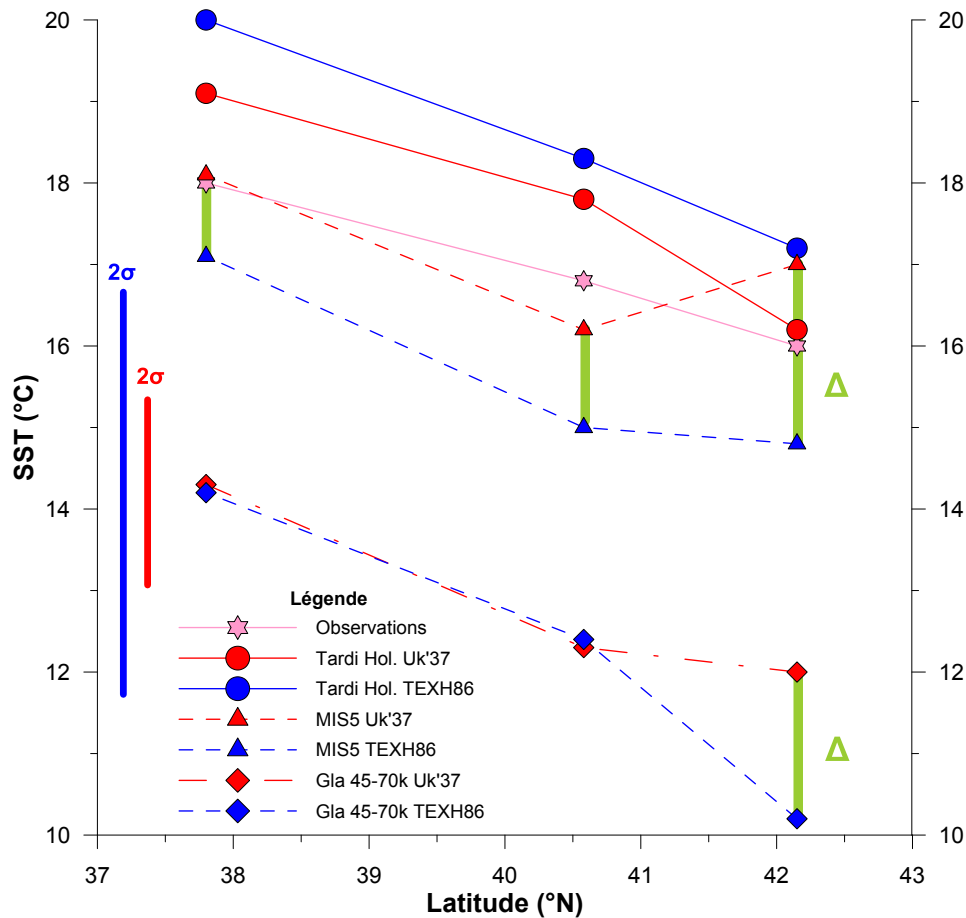


FIGURE 5.6 – **Gradients thermiques latitudinaux portés par l' $U^{k'}_{37}$  (rouge) et le  $TEX_{86}$  (bleu) en marge ibérique.** Sont tracées les données moyennes pour le tardi Holocène (1000 dernières années) (cercles et trait continu), le MIS 5 (triangles et trait en pointillés), et la période glaciaire entre 70 et 45 ka B.P. (losange et trait tiret-point). Les observations actuelles de SST sont en rose (étoiles). L'erreur des calibrations est variable :  $\pm 1.1^\circ\text{C}$  pour l' $U^{k'}_{37}$  (Conte et al., 2006);  $\pm 2.5^\circ\text{C}$  pour le  $TEX^H_{86}$  (Kim et al., 2010; Darfeuil et al., *subm*).

la position des carottes pourraient ainsi être responsables de ce gradient thermique latitudinal particulier au MIS 5. Une plus grande répartition spatiale de données d' $U^{k'}_{37}$  seraient nécessaires pour mieux appréhender ce gradient (comme l'ont fait Salgueiro et al. (2014) et Martins et al. (2015) pour les derniers 40 000 ans).

Au cours de la dernière glaciation entre 70 et 45 ka B.P., le gradient thermique latitudinal de  $-0.5^\circ\text{C} / ^\circ\text{latitude}$  est comparable à l'actuel. Ce gradient est également comparable à celui des foraminifères planctoniques aux mêmes latitudes, pour le LGM (Salgueiro et al., 2010; Voelker and de Abreu, 2011; Salgueiro et al., 2014; Martins et al., 2015), mais avec une empreinte plus froide de  $4^\circ\text{C}$  pour l' $U^{k'}_{37}$  sur l'intervalle 45-70 ka B.P. Ceci est en partie dû à la présence des événements de Heinrich 5 et 6 notablement plus froids dans cet intervalle, mais également au fait que les températures reconstruites à partir des assemblages de foraminifères planctoniques sont des SSTs d'été.

De façon générale, on voit ici la limite des reconstructions de gradients thermiques latitudinaux avec

seulement 3 carottes à disposition, en particulier dans cette zone qui est notablement impactée selon la longitude par l'upwelling saisonnier apportant une anomalie froide de SSTs de l'est vers l'ouest. Dans la situation actuelle de réchauffement climatique global où une augmentation du niveau marin de 20 cm à 1 m est prévue d'ici la fin du siècle (Church et al., 2013), une vision spatiale d'un "analogue" hydrologique à cet état serait intéressante pour la zone de marge ibérique. Le dernier interglaciaire, et en particulier l'Eémien est un candidat potentiel, car la température et le niveau marin étaient plus élevés qu'à l'actuel (Kopp et al., 2009, 2013), même si les forçages sur le système climatique étaient différents (insolation et pCO<sub>2</sub> notamment). Une étude approfondie des variations spatiales de température et de productivité exportée à la façon de Salueiro et al. (2014) au niveau de la marge ibérique, est nécessaire pour mieux caractériser l'Eémien et le MIS 5 en général.

### 5.4.2 Un double enregistrement par le TEX<sub>86</sub> ?

L'étude des gradients thermiques latitudinaux basés sur le TEX<sub>86</sub> montre des variations un peu différentes par rapport aux SST-U<sup>k'</sup><sub>37</sub> (Figure 5.6). Pour les 1000 dernières années, le gradient obtenu avec le TEX<sub>86</sub> est comparable à celui obtenu par U<sup>k'</sup><sub>37</sub> ou à celui des observations : -0.6°C / °latitude. En revanche, quand on s'intéresse aux gradients thermiques du MIS 5 moyen ou de la période glaciaire 45-70 ka B.P., on s'aperçoit que les gradients reconstruits semblent plus importants avec le TEX<sub>86</sub> qu'avec l'U<sup>k'</sup><sub>37</sub>. En effet, plus on va vers le nord, plus la différence entre les SST-U<sup>k'</sup><sub>37</sub> et SST-TEX<sub>86</sub> augmente (symbolisé par les Δ et les barres verticales vertes, Figure 5.6). Le gradient SST-TEX<sub>86</sub> semble donc non seulement enregistrer une variation thermique selon la latitude, mais également un autre processus que l'on va tenter d'éclaircir.

Les SST-TEX<sub>86</sub> sont ici reconstruites avec la calibration régionale établie dans la section 3.5.5, qui prend en compte les biais régionaux (saisonnalité, communautés de Thaumarchaeota). En effet elle permet de 'refroidir' artificiellement de 5.6°C les résultats obtenus par une calibration globale (Kim et al., 2010), qui sont trop chauds de façon invraisemblable. De plus, cette 'paléo-calibration' a été établie à la position de la carotte MD95-2042, pour les 70 000 dernières années. L'application de cette calibration aux autres carottes de marge ibérique sous-entend que les mêmes conditions 'régionales' étaient présentes pour la période de temps considérée. Le ΔT présent entre les deux proxies reflète probablement un changement de ces conditions biaisantes à l'échelle régionale. Plus le ΔT est important, plus on s'éloigne des conditions de la carotte MD95-2042.

Dans le chapitre 3, la présence d'une communauté d'Archées particulières, à distribution de iGDGTs réagissant de façon différente à la température in-situ, est estimée comme la principale cause du biais 'chaud' initialement observé pour le TEX<sub>86</sub> par l'application de calibrations globales. En mer Méditerranée, Kim et al. (2015) supposent aussi la présence de telles communautés présentes au-delà de 1000 mètres de profondeur et contribuant de façon significative aux iGDGTs exportés vers le sédiment. Ces communautés sont

aussi responsables d'un biais chaud de 6 à 8°C en mer Méditerranée (Kim et al., 2015). En mer d'Alboran en particulier, le biais entre  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  est d'environ 6°C, proche de celui observé en marge ibérique. Kim et al. (2015) remarquent également que même si les iGDGTs sont produits en profondeur, leur  $TEX_{86}$  sédimentaire est malgré tout corrélé à la SST (pour une raison inconnue).

On peut donc envisager que l'apparent biais chaud des reconstructions  $TEX_{86}$  (calibration globale) en marge ibérique est lié à une production exportée d'iGDGTs par des Archées profondes d'origine méditerranéenne, apportées par les MOW. En effet, cette masse d'eau provient du déversement des eaux méditerranéennes (LIW en majorité, et WMDW) dans l'Atlantique au niveau du détroit de Gibraltar, et apporte une quantité significative de particules depuis la Méditerranée (Freitas and Abrantes, 2002), dont potentiellement des micro-organismes (comme supposé pour les larves de coraux (Frank et al., 2011)). La colonisation de la marge ibérique, puis la croissance de ces populations méditerranéennes est possible du fait des conditions de vie favorables. En effet, les fortes productivités primaires associées à l'upwelling estival conduisent à un export substantiel de matière organique vers le fond. Lors de sa chute verticale, cette matière organique est en partie reminéralisée ce qui conduit notamment à la régénération de  $NH_4^+$ . Les Archées ne seraient pas compétitives vis-à-vis du  $NH_4^+$  par rapport au phytoplancton en surface (Ward, 1985). En revanche, en profondeur, le phytoplancton est limité par la lumière, et les Archées sont compétitives. Elles peuvent donc occuper cette niche écologique. Pour retrouver les iGDGTs produits par ces Archées profondes dans le sédiment, il faut qu'ils soient exportés. Ceci est rendu possible par adsorption sur les particules siliceuses (Mollenhauer et al., 2015) qui chutent dans la colonne d'eau depuis la surface. Elles sont produites par les diatomées à la saison d'upwelling (Bode et al., 1996, 1998; Bode and Varela, 1998; Abrantes and Moita, 1999). Et l'export de particules est majoritaire en été (Hall et al., 2000; Schmidt et al., 2002b,a). Ainsi, les iGDGTs profonds peuvent être produits et exportés vers le sédiment par effet ballast consécutivement à la saison d'upwelling.

Revenons maintenant à la question de l'augmentation du  $\Delta T$  entre  $SST-U^{k'}_{37}$  et  $SST-TEX_{86}$  (calibration de Darfeuil et al. (subm)), en allant vers le nord. On peut interpréter cette tendance par une diminution de l'influence des MOW en allant vers le nord de la marge. Depuis le détroit de Gibraltar, ces MOW se diluent avec les eaux alentours, et alors qu'elles remontent vers le nord, elles perdent de leur signature. Les Archées d'origine méditerranéenne que les MOW contiendraient seraient également 'diluées', et leur contribution au signal de iGDGTs sédimentaire diminuerait. Ainsi, on peut interpréter les gradients latitudinaux de  $SST-TEX_{86}$  comme porteurs d'une double variation : de température, et de la dilution des MOW en allant vers le nord.

En se basant sur ce scénario, on peut interpréter qu'au MIS 5 et lors de la période glaciaire 45-70 ka. B.P., les MOW avaient moins d'influence au niveau du nord de la marge (carotte MD99-2331) par rapport à l'actuel.

### 5.4.3 Déphasage des signaux $U^{k'}_{37}$ et $TEX_{86}$ au cours du MIS 5

Au coeur du MIS 5, on a identifié visuellement un déphasage entre les signaux de  $TEX_{86}$  et d' $U^{k'}_{37}$  lors des évènements froids (Figure 5.4). Cependant, une analyse statistique plus poussée est nécessaire pour réellement évaluer s'il y a déphasage ou pas au MIS 5. Le signal de la carotte MD95-2042 présente la meilleure résolution, et le site de cette carotte est préféré suite aux tests d'applicabilité des deux proxies menés dans le chapitre précédent. Les analyses spectrales ont donc été menées sur les signaux de la carotte MD95-2042 uniquement. Pour cela, j'ai réalisé des analyses spectrales de Blackman-Tukey (Blackman and Tukey, 1958) et des analyses spectrales croisées de Blackman-Tukey pour les signaux  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  de la carotte MD95-2042, et pour les signaux de  $\delta D$  du forage Epica Dôme C en Antarctique et de  $\delta^{18}O$  synthétique du Groenland  $GL_{T-syn}$  sur une échelle chronologique SpeleoAge (Barker et al., 2011) (Figure 5.7). Cette méthode d'analyse spectrale est une 'vieuse' technique robuste de décomposition de Fourier, donnant des résultats proches de ceux des techniques plus récentes (Multi-Taper (MTM), Maximum Entropy (MEM), Singular Spectrum (SSA) ou les Ondelettes) (Yiou et al., 1996). De plus, elle est facilement mise en oeuvre avec le logiciel AnalyseSeries (Paillard et al., 1996).

Pour les 4 enregistrements, les cycles principaux pour le MIS 5 sont ceux à 5, 6.8 et 8.3 kiloannées (Figure 5.7). L'analyse spectrale par différentes techniques des séries glaciologiques ou de séries sédimentaires ont déjà mis en lumière des fréquences proches (dépendant de la technique utilisée et du modèle d'âge), entre 5 et 8 ka, caractérisant la variabilité rapide propre aux évènements de Heinrich des derniers 110 000 ans (Cortijo et al., 1995; Yiou et al., 1995, 1996, 1997; Wunsch, 2000; Yiou et al., 2001; Hinnov et al., 2002; Long and Stoy, 2013). Pour les trois fréquences prépondérantes des 4 enregistrements, on observe un pic de cohérence de l'analyse spectrale croisée entre les signaux deux à deux :  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  de la carotte MD95-2042 (Figure 5.7-A) ; et  $\delta D$  de l'Antarctique et  $GL_{T-syn}$  du Groenland (Figure 5.7-B). A ces pics de cohérence sont associés une phase significativement non nulle et positive (patanoïdes noirs).

Pour l'analyse  $TEX_{86}$ - $U^{k'}_{37}$ , le  $TEX_{86}$  est en avance sur l' $U^{k'}_{37}$  pour les 3 fréquences significatives. Aux cycles de 8.3, 6.8 et 5 ka sont associés des déphasages moyens de 810, 740 et 760 ans. Il y a donc un déphasage moyen d'environ 800 ans entre  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  au sein du MIS 5. Le déphasage le plus important par rapport à la période correspondante est porté par le rapport Phase/Période, qui est maximal pour le cycle à 5000 ans (Figure 5.7-A).

Pour l'analyse Antarctique-Groenland, l'Antarctique est aussi en avance sur le Groenland pour les 3 fréquences significatives. Aux cycles de 8.3, 6.8 et 5 ka sont associés des déphasages moyens de 1200, 920 et 860 ans. Le déphasage moyen au sein du MIS 5 est donc entre 800 et 1200 ans, comme déjà montré pour les 110 000 dernières années entre Byrd et GISP2 (Wunsch, 2003), ou NGRIP et EPICA (Alberti et al., 2014). La proportion de déphasage par rapport au cycle périodique est maximale pour le cycle à 5000 ans (Figure

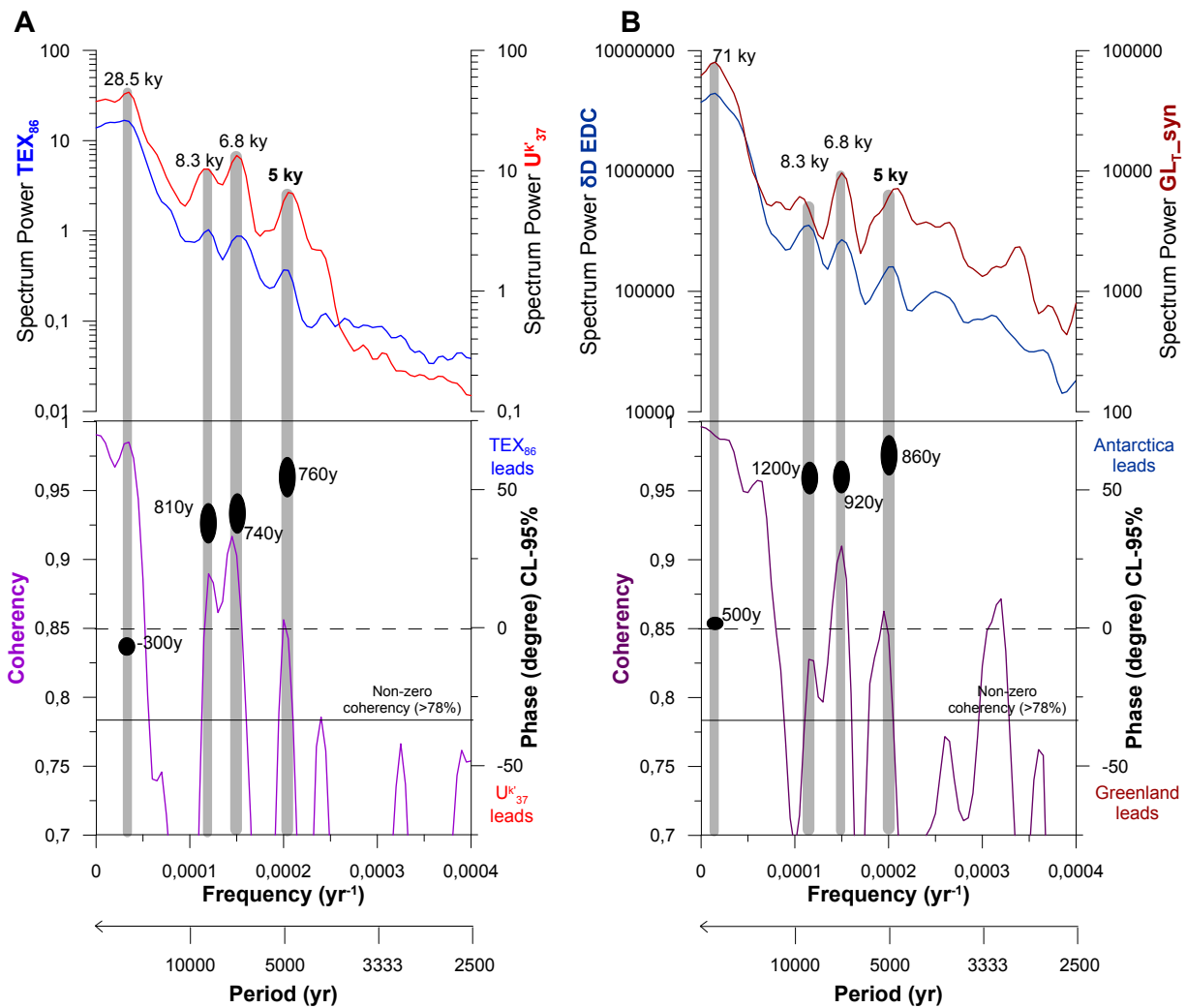


FIGURE 5.7 – **Analyses spectrales croisées des signaux  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  de la carotte MD95-2042 (A), et Antarctique et Groenland (B) au cours du MIS5.** Dans la partie supérieure sont représentées les puissances spectrales issues des analyses de Blackman-Tukey sur le MIS5 (130-70 ka B.P) pour le  $TEX_{86}$  (bleu) et l' $U^{k'}_{37}$  (rouge) de la carotte MD95-2042 (A); et le signal  $\delta D$  EDC de l'Antarctique en SpeleoAge (rouge foncé) et le signal synthétique  $GL_{T-syn}$  du Groenland (Barker et al., 2011) (bleu marine) (B). Noter que les puissances spectrales sont en échelle logarithmique en base 10. Dans la partie inférieure sont représentés les résultats des analyses spectrales croisées des signaux présentés au dessus : la cohérence (lignes violettes) et la phase (patatoïdes noirs) quand la cohérence est supérieure à 85%. Les patatoïdes de phase prennent en compte l'erreur verticale de phase avec un niveau de confiance de 95%. Les bandes grises soulignent les fréquences dominantes des signaux individuels conjointes à un pic de cohérence  $>85\%$ , les nombres (partie supérieure) donnent la période associée (en kilo années), et les nombres inférieurs donnent le déphasage moyen associé entre les deux signaux (en années). Ces résultats ont été obtenus par utilisation du logiciel Analyseries 2.0.8 (Paillard et al., 1996).

### 5.7-B).

Le cycle à 5000 ans semble donc significativement porteur du déphasage entre les signaux, et de la variabilité climatique rapide marquée par les stades très froids du MIS 5 (Figures 5.2 et 5.3). Les signaux de  $TEX_{86}$ ,  $U^{k'}_{37}$ , Antarctique et Groenland du MIS 5 ont donc été filtrés pour la fréquence correspondant à ce cycle de

5000 ans, avec une bande passante de  $0.00005 \text{ an}^{-1}$ , ( $\sim 2670 \text{ ans}$ ) (Figure 5.8).

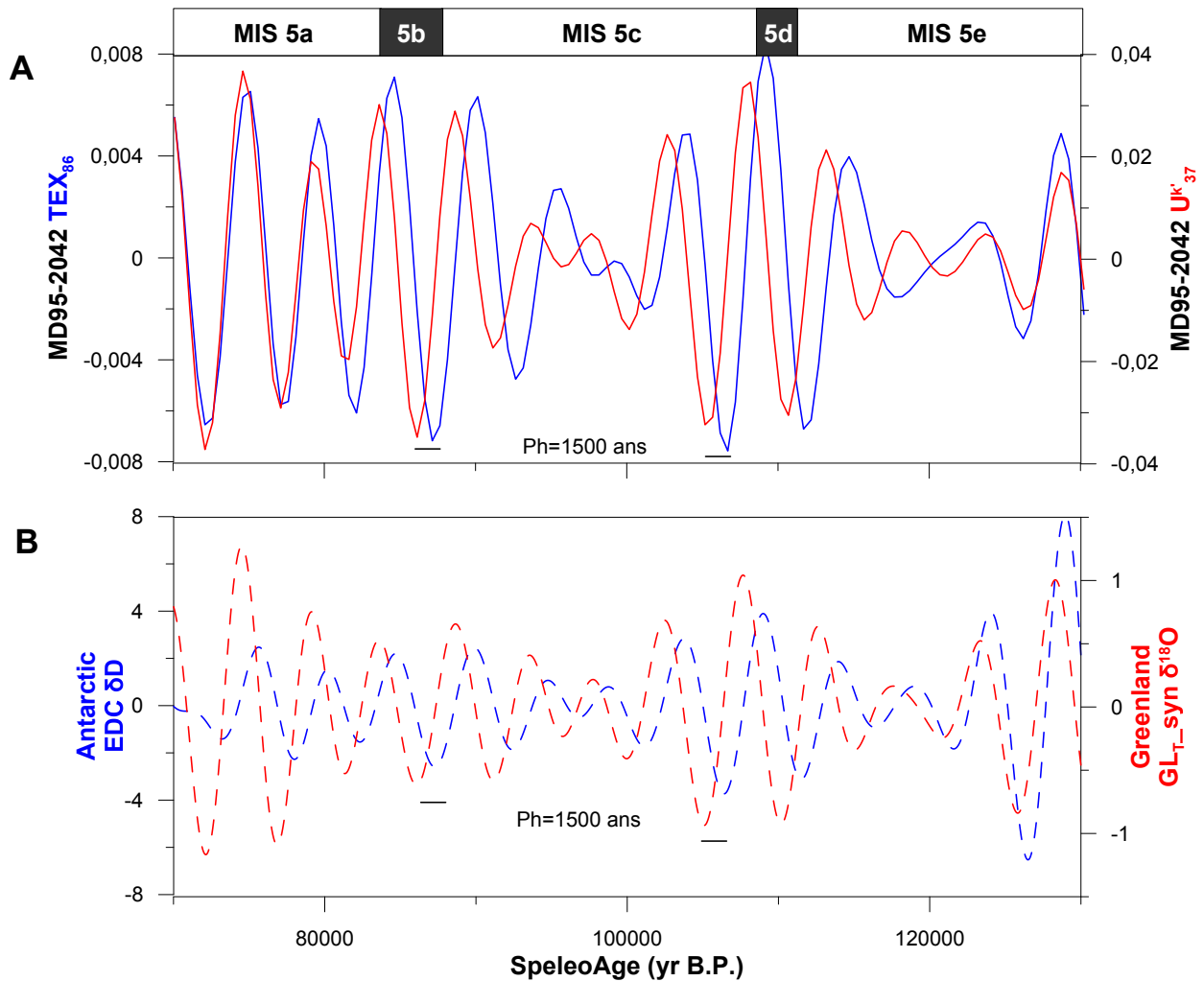


FIGURE 5.8 – **Décomposition fréquentielle pour le cycle de période 5000 ans des signaux  $\text{TEX}_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  de la carotte MD95-2042 (A), et Antarctique et Groenland (B) au cours du MIS5.** Décomposition fréquentielle obtenue par filtrage selon la période 5000 ans ( $f=0.0002 \text{ an}^{-1}$  pour une bande passante de  $0.00005 \text{ an}^{-1}$ ) sur le MIS5 (130-70 ka B.P.) pour les signaux :  $\text{TEX}_{86}$  (bleu) et  $U^{k'}_{37}$  (rouge) de la carotte MD95-2042 (A) ; et enregistrement synthétique du Groenland  $\text{GL}_{T-syn} \delta^{18}\text{O}$  (rouge pointillé) et  $\delta D$  de la carotte de glace EDC de l’Antarctique (bleu pointillé) (B). Noter un déphasage “Ph” systématique de 1500 ans au coeur du MIS5 entre ces signaux, le  $\text{TEX}_{86}$  et l’Antarctique étant ‘en avance’ sur l’ $U^{k'}_{37}$  et le Groenland, respectivement. Cette filtration fréquentielle des signaux a été réalisée avec le logiciel Analyseries 2.0.8 (Paillard et al., 1996).

Sur la Figure 5.8, on observe bien l’avance des signaux  $\text{TEX}_{86}$  et Antarctique (bleu) sur les signaux  $U^{k'}_{37}$  et Groenland (rouge). En plein coeur du MIS 5, le déphasage entre les signaux est de 1500 ans, notamment pour les deux évènements froids GS22 et GS24 et GS25 (Figure 5.8), où le déphasage avait été identifié visuellement (Figure 5.4). On observe ainsi le même comportement relatif entre le  $\text{TEX}_{86}$  et l’ $U^{k'}_{37}$ , et l’Antarctique et le Groenland. La question est maintenant de savoir si le  $\text{TEX}_{86}$  et l’Antarctique d’une part, et l’ $U^{k'}_{37}$  et le Groenland d’autre part sont en phase au MIS 5.

Pour cela, j'ai à nouveau réalisé des analyses spectrales croisées de Blackman-Tukey dont les résultats sont exposés Figure 5.9. Les cycles significatifs associés à des pics de cohérence ont les mêmes périodes que précédemment : 8.3, 6.8 et 5 ka (Figure 5.9). Pour le cycle à 5000 ans qui nous intéresse, on constate que la phase est nulle dans la barre d'erreur à niveau de confiance de 95%, et ce pour les deux analyses spectrales croisées. Ceci indique donc que les signaux  $TEX_{86}$  et Antarctique sont en phase, de même que les signaux  $U^{k'}_{37}$  et Groenland.

Avec ces analyses spectrales croisées, on peut donc maintenant assurer le comportement du  $TEX_{86}$  de marge ibérique comme "Antarctic like", et celui de l' $U^{k'}_{37}$  comme "Greenland like" au MIS 5.

De la même manière que précédemment, j'ai réalisé des analyses spectrales croisées de Blackman-Tukey pour la période 10-70 ka BP, à savoir pour la dernière période glaciaire (non exposées dans des figures ici). Les résultats pour la comparaison  $TEX_{86}$ - $U^{k'}_{37}$  fournissent des cycles significatifs entre 5 et 8 ka (coherency > 85%), mais des déphasages moyens associés bien plus faibles que lors du MIS 5 : le  $TEX_{86}$  est en avance d'environ 300 ans (ceci étant probablement lié à l'effet de déphasage observé pour l'évènement H5). Pourtant, pour ces cycles entre 5 et 8 ka, le déphasage observé entre le  $\delta^{18}O$  des foraminifères benthiques et le  $\delta^{18}O$  des foraminifères planctoniques de la carotte MD95-2042 est d'environ 1000 à 1300 ans (Hinnov et al., 2002). Pour la comparaison Antarctique-Groenland, les cycles significatifs sont équivalents à ceux trouvés pour les signaux  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  de la carotte MD95-2042 sur le même intervalle, mais les déphasages moyens associés sont similaires à ceux trouvés pour le MIS 5, soit autour de 1000 à 1200 ans (l'Antarctique étant en avance sur le Groenland).

Il n'y a donc plus le même comportement relatif entre  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$ , et entre Antarctique et Groenland lors de la dernière période glaciaire. La variabilité climatique rapide des signaux  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  (carotte MD95-2042) est quasiment en phase (à part lors du H5), et concordant à la variabilité climatique rapide des hautes latitudes de l'hémisphère Nord (Groenland) (Chapitre 3, Figure 3.9-A). Lors de l'évènement de Heinrich 5, le comportement du  $TEX_{86}$  ressemble à nouveau à celui de l'Antarctique (Figure 5.11-c et -k).

On peut donc se demander pourquoi les signaux  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  de marge ibérique sont phasés en glaciaire (à part H5), alors qu'ils sont déphasés en période interglaciaire (MIS 5) ?

#### 5.4.4 Quels scénarios possibles pour les phasage/déphasage glaciaire/interglaciaire-H5 ?

Dans cette section, nous allons discuter de potentiels scénarios pouvant expliquer que les signaux  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  de la marge ibérique sont en phase en période glaciaire, alors qu'ils sont déphasés en période interglaciaire, le  $TEX_{86}$  signant des variations type Antarctique, alors que l' $U^{k'}_{37}$  possède des variations type Groenland.



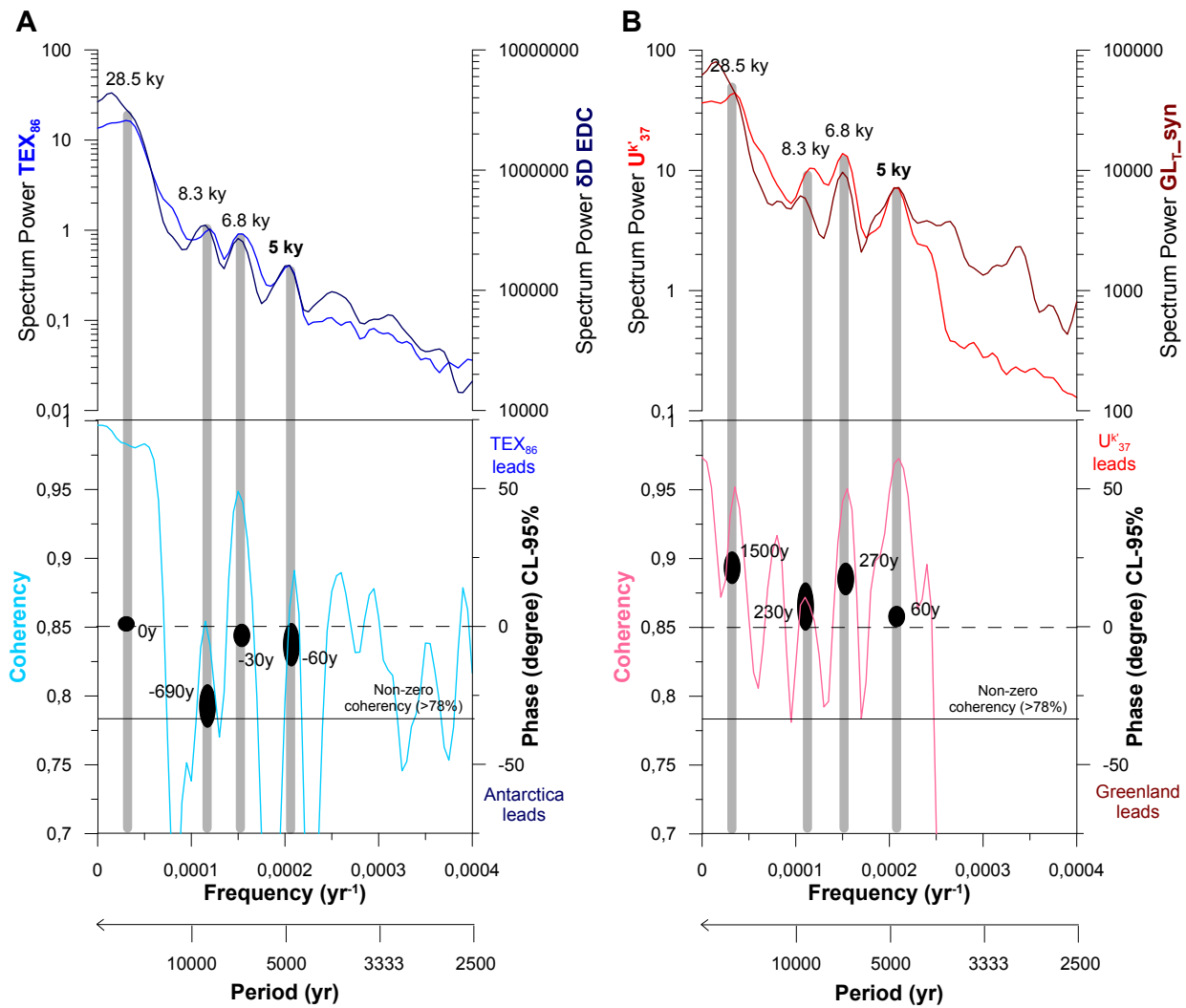


FIGURE 5.9 – *Analyses spectrales croisées des signaux  $TEX_{86}$  de la carotte MD95-2042 et  $\delta D$  EDC de l'Antarctique (A), et  $U'_{37}$  de la carotte MD95-2042 et  $GL_{T-syn}$  du Groenland (B) au cours du MIS5. Dans la partie supérieure sont représentées les puissances spectrales issues des analyses de Blackman-Tukey sur le MIS5 (130-70 ka B.P) pour le  $TEX_{86}$  (bleu) de la carotte MD95-2042 et le signal synthétique  $GL_{T-syn}$  du Groenland (Barker et al., 2011) (bleu foncé) (A); et l' $U'_{37}$  de la carotte MD95-2042 (rouge) et le signal  $\delta D$  EDC de l'Antarctique en SpeleoAge (rouge foncé) (B). Noter que les puissances spectrales sont en échelle logarithmique en base 10. Dans la partie inférieure sont représentés les résultats des analyses spectrales croisées des signaux présentés au dessus : la cohérence (lignes bleu clair et rose) et la phase (patatoïdes noirs) quand la cohérence est supérieure à 85%. Les patatoïdes de phase prennent en compte l'erreur verticale de phase avec un niveau de confiance de 95%. Les bandes grises soulignent les fréquences dominantes des signaux individuels conjointes à un pic de cohérence >85%, les nombres (partie supérieure) donnent la période associée (en kilo années), et les nombres inférieurs donnent le déphasage moyen associé entre les deux signaux (en années). Ces résultats ont été obtenus par utilisation du logiciel Analyseries 2.0.8 (Paillard et al., 1996).*

#### 5.4.4.1 Scénario 1 : Un effet de bioturbation ?

Ce scénario part de signaux comparables enregistrés par le  $TEX_{86}$  et l' $U^{k'}_{37}$ , et met en jeu des phénomènes de bioturbation ponctuels pouvant être responsables des déphasages observés lors des événements froids H5, GS22, GS24 et GS25. En effet, les alcénones et les iGDGTs pourraient être portés par des phases différentes du sédiment avec une granulométrie variables. Et lors des événements de Heinrich, notamment avec la présence d'IRDs, la bioturbation mélangeant les différents grains de tailles variables peut avoir engendré un déphasage entre les signaux (Bard et al., 1987a; Bard, 2001b).

On a vu que les iGDGTs pourraient être portés par les particules siliceuses (Mollenhauer et al., 2015), et les alcénones seraient portées au sein des particules organiques, ceci pouvant engendrer des différences de tailles granulométriques. Cependant, au cours des événements 'déphasés', les variations de concentrations en alcénones  $C_{37}$  et en iGDGTs sont parfaitement en phase (Figures 5.5 et 5.11-e), témoignant de la préservation comparable des molécules à l'origine des signaux  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$ . L'hypothèse de bioturbation comme source des déphasages entre paléothermomètres moléculaires est donc rejetée.

#### 5.4.4.2 Scénario 2 : Déplacement Glaciaire/Interglaciaire et saisonnier de l'ITCZ ?

Le deuxième scénario se base sur des phénomènes uniquement de surface. Il suppose une production en surface des alcénones et des iGDGTs comme traditionnellement admis pour ces proxies de SSTs, et met en jeu une variation de la position de la zone de convergence intertropicale (ITCZ) entre les périodes glaciaires et interglaciaires.

En période interglaciaire du MIS 5, l'oscillation saisonnière de la position de l'ITCZ se ferait au niveau de la marge ibérique, avec une position au nord de la marge lors de l'été boréal, et une position au sud de la marge lors de l'été austral. Ainsi, avec une production des alcénones en hiver (affirmée par Rodrigues et al. (2012) en marge ibérique), et une production des iGDGTs en été, les indices  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  pourraient enregistrer des variations climatiques de surface type "hémisphère Nord" et "hémisphère Sud" respectivement.

En période glaciaire, la position de l'ITCZ migrant bien plus au sud de la marge ibérique, les alcénones et les iGDGTs enregistrent des variations de température type "hémisphère Nord" uniquement, quelle que soit la période de production.

Ce premier scénario est attrayant, mais deux arguments forts s'opposent à ces hypothèses :

- d'une part : même si en apparence, le  $TEX_{86}$  enregistre une température de surface de l'océan, la production en surface des iGDGTs est peu probable (voir chapitre 4 de modélisation de la production d'iGDGTs, et section 5.4.2).
- d'autre part : un balancement de l'ITCZ autour d'une latitude de 40°N au MIS 5 semble totalement im-

possible. En effet, l'ITCZ a vraisemblablement migré jusqu'à 10-12°N maximum au mid-Holocène (Collins et al., 2011; Arbuszewski et al., 2013), et il semble difficile d'envisager une migration de 30°N supplémentaires pour le MIS 5. De plus, les pollens de la carotte MD95-2042 ne montrent pas de flore tropicale pendant le MIS 5, avec au mieux un climat typiquement méditerranéen pendant l'Eémien (Sánchez Goñi et al., 1999). Il ne peut donc pas y avoir de balancement de l'ITCZ au niveau de la marge ibérique pendant le dernier complexe interglaciaire.

Ce scénario 2 est donc rejeté.

### 5.4.4.3 Scénario 3 : Réorganisation Glaciaire/Interglaciaire-Heinrich 5 des masses d'eau de surface et intermédiaires ?

Le troisième scénario possible met en jeu une production de surface des alcénones et profonde des iGDGTs par des souches d'Archées d'origine méditerranéenne, ainsi qu'une réorganisation des masses d'eau entre les périodes glaciaires et interglaciaires.

Ici, les alcénones sont supposées être produites en surface quel que soit le mode climatique. Que l'on soit en période glaciaire ou interglaciaire, les masses d'eau de surface sont toujours d'origine nord de l'hémisphère Nord : les GNAIW (Boyle, 1995; Rahmstorf, 2002; Lynch-Stieglitz et al., 2007; Böhm et al., 2015) ou les ENACW (McCartney and Talley, 1982; Brambilla et al., 2008), respectivement (Figure 5.10-B et A).

Dans ce scénario, et en commun accord avec l'interprétation fournie section 5.4.2, la contribution majeure des iGDGTs produits par des Archées profondes d'origine méditerranéenne, et apportées par les MOW, est mise en jeu (Figure 5.10). L'indice  $TEX_{86}$  produit par ces communautés d'Archées a une relation différente à la température in-situ, biaisant positivement les enregistrements sédimentaires de SSTs lors de l'application de calibrations globales (Basse et al., 2014; Mollenhauer et al., 2015; Kim et al., 2015). L'apport de telles souches par les MOW dans le Golfe de Cadix, la marge ibérique et les côtes marocaines et mauritaniennes pourrait être responsable du biais 'chaud' observé systématiquement pour le  $TEX_{86}$  de ces sédiments de surface ; ce biais chaud étant décroissant plus on s'éloigne du détroit de Gibraltar (Figure 5.6) (Figure 1.5) (Tierney and Tingley, 2015). De façon inattendue et inexplicée, le  $TEX_{86}$  sédimentaire dérivant des Archées profondes méditerranéennes est corrélé à la SST (Kim et al., 2015). On peut supposer alors que le  $TEX_{86}$  enregistre les variations relatives de température des masses d'eau dans lesquelles les Archées se trouvent, même si en apparence le signal reconstruit ressemble à une SST. En marge ibérique, les MOW se mélangent à différentes masses d'eau selon le mode climatique :

- en période glaciaire, les MOW se mélangent aux GNAIW, d'origine hémisphère Nord (Figure 5.10-B). Les variations du  $TEX_{86}$  de marge ibérique sont donc en phase avec celles du Groenland.
- en période interglaciaire, les MOW se mélangent aux AAIW, d'origine hémisphère Sud (Figure 5.10-A).

Les variations du  $TEX_{86}$  de marge ibérique sont donc en phase avec celle de l'Antarctique.

- lors de l'évènement de Heinrich 5, les MOW se mélangent soit aux GAABW qui prendraient de l'importance (Böhm et al., 2015), soit aux AAIW glaciaires potentiellement présentes lors des évènements de Heinrich (Montero-Serrano et al., 2011). Ces masses d'eau étant d'origine hémisphère Sud, les variations de  $TEX_{86}$  de marge ibérique sont donc ponctuellement en phase avec celles de l'Antarctique.

Ce scénario semble envisageable, mais un problème de temps de réponse de l'océan se pose cependant. Comment des variations climatiques/thermiques de surface (en péninsule ibérique, Groenland ou Antarctique) peuvent être transmises si rapidement à une masse d'eau coupée de l'atmosphère depuis sa plongée au niveau des pôles ? Cette question n'a pourtant pas posé problème à Shackleton et al. (2000), qui ont

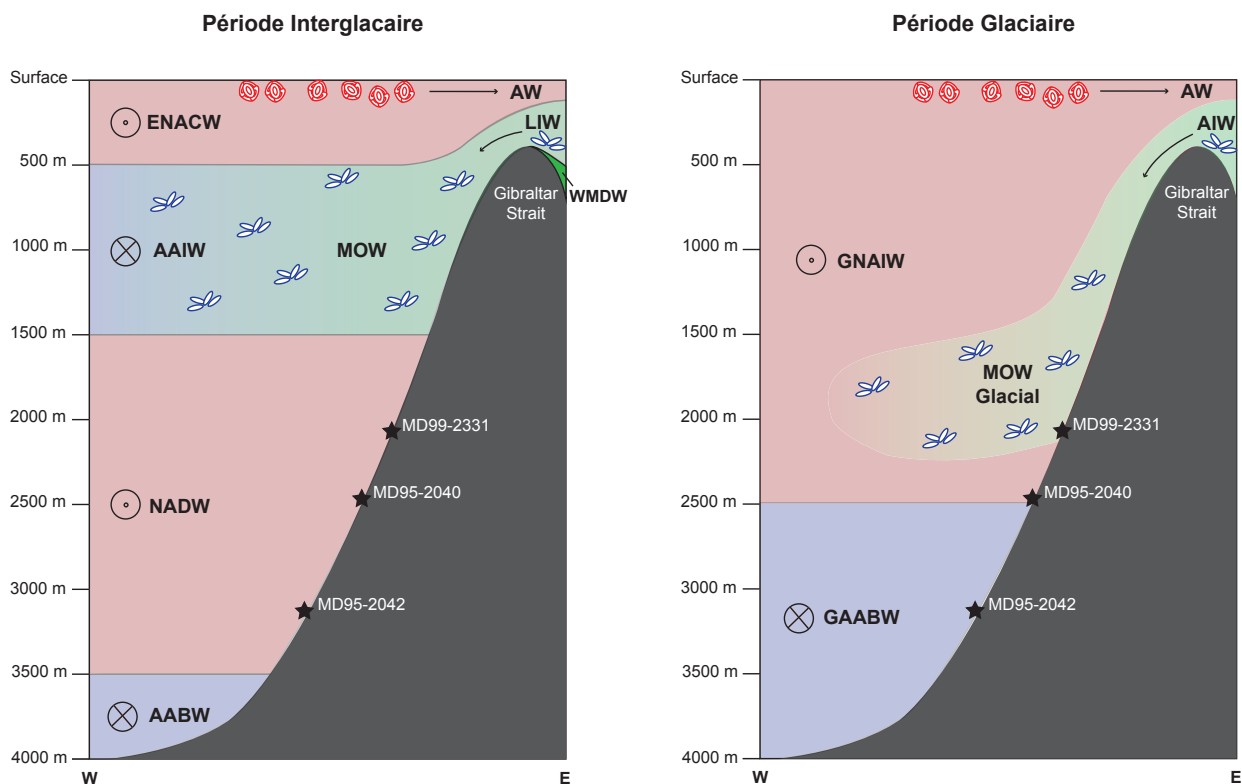


FIGURE 5.10 – **Scénario de production des alcénones et des GDGTs, et réorganisation des masses d'eau de surface et intermédiaires, selon la période glaciaire ou interglaciaire.** Transects Est-Ouest au niveau de la marge ibérique. Les éléments rouge vif représentent les coccolithophoridés producteurs d'alcénones, et les éléments bleu vif les Archées d'origine Méditerranéennes, productrices de GDGTs. La position en profondeur des 3 carottes est représentée. Les masses d'eau rouges proviennent du nord de l'Atlantique Nord, les bleues de l'hémisphère Sud, et les vertes de la mer Méditerranée. MOW = Mediterranean Outflow Water, ENACW = Eastern North Atlantic Central Water, AAIW = Antarctic Intermediate Water, NADW = North Atlantic Deep Water, AABW = Antarctic Bottom Water. AW = Atlantic Water, LIW = Levantine Intermediate Water, WMDW = Western Mediterranean Deep Water, AIW = Adriatic Intermediate Water, GNAIW = Glacial North Atlantic Intermediate Water, GAABW = Glacial Antarctic Bottom Water.

montré que le  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères benthiques de la carotte MD95-2042 (signant le volume de glaces continentales, et/ou la température de la masse d'eau profonde AABW) est en phase avec l'Antarctique lors de la dernière période glaciaire, alors que le  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères planctoniques de la même carotte est en phase avec le Groenland. Mais c'est à juste titre car l'océan réagit "apparemment" très vite, entre quelques décennies et quelques siècles. En effet, la différence d'âge radiocarbone entre la surface et 2000 à 3000 mètres de profondeur à 40°N en Atlantique est modélisée à moins de 200 ans (Gebbie and Huybers, 2012). De plus, alors que les eaux intermédiaires de l'OMZ (zone d'oxygène minimum) du nord du Pacifique sont censées être très peu ventilées, des CFCs (Chlorofluorocarbones) ont été détectés seulement 40 ans après le début de leur émission par l'homme Warner et al. (1996). Le temps de réponse de l'océan intermédiaire à une perturbation des températures de surface n'est donc visiblement pas un problème, car le signal serait transmis en quelques décennies à deux siècles, ce qui est dans la barre d'erreur des modèles d'âge et de l'estimation des phasages/déphasages.

Le scénario 3 est donc un bon candidat pour expliquer les phasages/déphasages glaciaires/interglaciaires-Heinrich entre les signaux  $\text{TEX}_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  de marge ibérique, et leurs relations avec les enregistrements des pôles.

Les schémas de circulation des masses d'eau en modes glaciaire et interglaciaire sont présentés sur la Figure (Figure 5.10) et tiennent compte de l'état de l'art présenté en section 5.2. Selon le timing entre les signaux  $\text{TEX}_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  des carottes de marge ibérique, et en relation avec ce scénario 3, on peut évoquer comment se fait le passage d'un mode de circulation à l'autre, au niveau des transitions glaciaire-interglaciaire et interglaciaire-glaciaire.

Lors de la Terminaison 2 (transition MIS 6 à MIS 5), les réchauffements basés sur le  $\text{TEX}_{86}$  et l' $U^{k'}_{37}$  sont synchrones (Figure 5.3), signant une origine des signaux dans une ou des masses d'eau d'origine hémisphère Nord. Lors de la terminaison 1 entre le glaciaire MIS 2 et l'interglaciaire MIS 1 (Holocène), les MOW qui plongeaient profondément s'équilibrent rapidement à de moins importantes profondeurs (Schönfeld and Zahn, 2000). C'est probablement également le cas pour la Terminaison 2, et le phasage des deux proxies indique que les AAIW ne seraient pas encore installées au moment de la transition glaciaire-interglaciaire.

Les signaux  $\text{TEX}_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  de la carotte MD95-2042 se déphasent progressivement au début dans le MIS 5, atteignent leur déphasage maximal de 1500 ans après 10 000 ans dans le MIS 5, puis commencent à se rephaser progressivement 20 000 ans avant la fin du MIS 5, pour être en phase dès 10 000 ans avant la fin du MIS 5 (Figure 5.8-A). Ce comportement est différent de celui de l'Antarctique et du Groenland qui restent déphasés tout le long du MIS 5, du fait de l'effet de balance bipolaire caractéristique entre les pôles, et qui est à l'oeuvre que l'on soit en phase glaciaire ou interglaciaire.

Le comportement particulier du  $TEX_{86}$  par rapport à l' $U^{k'}_{37}$  peut être interprété comme une mise en place progressive et tardive des AAIW au niveau de la marge ibérique après l'entrée en conditions interglaciaires. Cette masse d'eau a été maintenue de façon significative et persistante pendant 30 à 40 000 ans au niveau de la marge ibérique, puis a probablement perdu de son influence en reculant vers le sud 10 000 ans avant l'entrée en conditions glaciaires.

Guihou et al. (2011) indiquent un renforcement de la circulation des NADW dès le MIS 5d, entre 2000 à 3000 mètres en Atlantique Nord, par rapport à la circulation au MIS 5e (qui a des vitesses de circulations similaires à l'Holocène). Ce renforcement de la ventilation des eaux "Intermédiaires" persiste le reste du MIS 5 puis en phase glaciaire sous le nom de GNAIW (MIS 4 et LGM) (Guihou et al., 2011; Gherardi et al., 2009). Associés à nos résultats, on envisage donc au coeur du MIS 5 une circulation "Intermédiaire" plus importante qu'à l'Eémien et à l'Holocène de façon générale, avec des NADW intermédiaires plongeant plus vigoureusement vers le sud, alors que les AAIW sus-jacentes remontent plus vers le nord et baignent significativement les profondeurs intermédiaires de la marge ibérique. L'atténuation de la remontée vers le nord des AAIW se fait progressivement dès le MIS 5b et signe une entrée précoce en configuration glaciaire des eaux intermédiaires. La modification drastique de la circulation profonde a lieu par contre à la transition MIS 5a / MIS 4, attestant du basculement rapide et définitif en mode de circulation glaciaire (Guihou et al., 2010, 2011).

Au MIS 5e et à l'Holocène, Montero-Serrano et al. (2011) montrent une influence peu importante des AAIW dans le Golfe de Cadix comparée au MIS 7.4 et au MIS 9, à partir d'enregistrements d' $\epsilon Nd$  de coraux profonds. Ceci ne contredit pas nos résultats, qui supposent une importance significative des AAIW entre le MIS 5d et le MIS 5b en marge ibérique. Il serait intéressant de compléter les signaux de ces auteurs pour le MIS 5 complet afin de confirmer ou infirmer nos hypothèses de présence/absence des AAIW au niveau de la marge ibérique.

#### **5.4.4.4 Scénario 4 : Refroidissement/Réchauffement de la Surface/Subsurface en Atlantique Nord lors des stades d'Heinrich ?**

Un dernier scénario est également envisageable. Il nécessite à nouveau une production des alcénones en surface et des iGDGTs plus en profondeur (subsurface étant définie ici entre 150 et 3000 mètres de profondeur). La provenance des masses d'eau n'a ici pas importance. L' $U^{k'}_{37}$  enregistre la variabilité climatique de surface caractéristique de l'hémisphère Nord, alors que le  $TEX_{86}$  enregistre la variabilité climatique de subsurface de l'hémisphère Nord lors des événements froids, à savoir des réchauffements des masses d'eau entre 150 et 3000 mètres de profondeur lors de ralentissements de la circulation thermohaline.

De nombreuses études de modélisation tendent à prédire un réchauffement de la subsurface en Atlantique Nord, suite à un léger voire important ralentissement de la circulation thermohaline, à savoir une diminution

de la plongée d'eaux profondes au niveau des zones de convection aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord. La subsurface Nord Atlantique serait progressivement réchauffée par diffusion à partir des basses latitudes, puis progressivement transmise à l'Atlantique Nord par la circulation de surface/subsurface induite par les vents. Que ce soit en actuel (Zhang, 2007; Mignot et al., 2007), lors de la dernière période glaciaire en association avec la variabilité climatique rapide (Shaffer et al., 2004; Mignot et al., 2007; Liu et al., 2009; Kageyama et al., 2010; Brady and Otto-Bliesner, 2011; Marcott et al., 2011; Schmidt et al., 2012; Thiagarajan et al., 2014; Vettoretti and Peltier, 2015), ou au cours des cycles glaciaire-interglaciaire au début du Pléistocène (Hernández-Almeida et al., 2015), la subsurface (plus ou moins profonde selon les simulations) se réchaufferait, selon une étendue allant d'au-delà des 40°N (Mignot et al., 2007; Kageyama et al., 2010; Brady and Otto-Bliesner, 2011), ou pour tout l'Atlantique Nord en général (Shaffer et al., 2004; Marcott et al., 2011; Vettoretti and Peltier, 2015), incluant la partie tropicale (Zhang, 2007; Schmidt et al., 2012). Quelques récentes études sur des enregistrements sédimentaires observent cette augmentation de température en subsurface lors des événements froids, ce qui les présente en antiphase par rapport aux enregistrements de surface (e.g. Marcott et al., 2011; Schmidt et al., 2012; Kim et al., 2012b; Hernández-Almeida et al., 2015). Les signaux de  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères benthiques à des profondeurs intermédiaires peuvent aussi être interprétés comme enregistrant une augmentation de température de la subsurface (e.g. Zahn et al., 1997; Shackleton et al., 2000; Rasmussen and Thomsen, 2004).

Lorsque l'on s'intéresse aux zooms des signaux de la carotte MD95-2042 sur les événements froids où le  $\text{TEX}_{86}$  et l' $\text{U}^{k'}_{37}$  présentent un déphasage, on peut étudier finement les variations des différentes variables caractérisant la vitesse de la circulation thermohaline ( $\delta^{13}\text{C}$  benthique), la température des eaux de surface (SST- $\text{U}^{k'}_{37}$ , % *N. pachyderma* (*s*), % *B. tepikiense*,  $\delta^{18}\text{O}$  planctonique), la productivité (% $\text{CaCO}_3$ , concentrations en iGDGTs et alcénones  $\text{C}_{37}$ , % TOC), la température des eaux de subsurface ou de fond (SST- $\text{TEX}_{86}$  ?,  $\delta^{18}\text{O}$  benthique), la présence d'IRDs (susceptibilité magnétique) (Figure 5.11). Voici un déroulement d'un événement froid, en 4 étapes phares.

-> On remarque qu'avant d'entrer dans l'événement froid, le  $\delta^{13}\text{C}$  benthique commence à diminuer (Figure 5.11-i), témoignant d'un léger ralentissement de la circulation thermohaline. En parallèle, la température de subsurface tendrait également à diminuer (Figure 5.11-j et -c bleu), de la même manière que les températures en Antarctique (Figure 5.11-k), alors que les températures de surface de l'hémisphère Nord restent relativement stables voir très légèrement en décroissance (Figure 5.11-a, -b, -c rouge, et -g) de la même manière que la productivité (Figure 5.11-d, -e et -f).

-> Puis simultanément à l'apparition des IRDs dans le sédiment (Figure 5.11-h), on enregistre une chute brutale de la circulation thermohaline (Figure 5.11-i), associée à une diminution brutale des températures de surface en hémisphère Nord (Figure 5.11-a, -b, -c rouge, et -g) et de la productivité (Figure 5.11-d, -e et

-f), et une augmentation progressive des températures de subsurface (Figure 5.11-j et -c bleu), ainsi que des températures en Antarctique (Figure 5.11-k). Cette phase est interprétée comme un ralentissement de la circulation thermohaline consécutivement à la fonte d'icebergs au niveau des zones de convection, entraînant alors un évènement froid en surface en hémisphère Nord avec une halocline bien marquée, et chaud en hémisphère Sud (bipolar seesaw lié à l'évènement de Heinrich), alors que la subsurface de l'hémisphère Nord se réchauffe (comme prédit par les modèles précédemment évoqués). La halocline très marquée empêche peut-être l'occurrence de l'upwelling saisonnier, et donc les fortes productivités associées, d'où une diminution de la productivité de façon générale.

-> Une fois le sommet du pic d'IRDs passé (trait pointillés en Figure 5.11), et donc l'injection d'eau douce commençant à diminuer au niveau des zones de convection, la circulation thermohaline reste minimale (Figure 5.11-i), la température de surface en hémisphère Nord stagne ou commence à légèrement remonter (Figure 5.11-a, -b, -c rouge, et -g), tout comme la productivité (Figure 5.11-d, -e et -f), alors que la température en subsurface ou en hémisphère Sud continue à augmenter progressivement (Figure 5.11-j, -c bleu, et -k).

-> Enfin, une fois passé le niveau à IRDs et donc l'injection d'eaux douces en Atlantique Nord, la circulation thermohaline reprend rapidement (Figure 5.11-i) contribuant au mélange des eaux de surface et subsurface, la température de surface en hémisphère Nord (Figure 5.11-a, -b, -c rouge, et -g) et la productivité (Figure 5.11-d, -e et -f) augmentent ainsi très rapidement dans la carotte MD95-2042 et au Groenland, alors que la température de subsurface ou en Antarctique commence à diminuer progressivement (Figure 5.11-j, -c bleu, et -k).

L'ensemble de ces comportements thermiques pour les différentes latitudes et à différentes profondeurs est retracé par la simulation de [Vettoretti and Peltier \(2015\)](#), qui prévoit aussi des comportements similaires entre la surface Nord Atlantique et le Groenland, et la subsurface Nord Atlantique et l'Antarctique lors des stades glaciaires. Même au sein du dernier complexe interglaciaire, les évènements froids l'ayant ponctué auraient ainsi un comportement similaire à ceux de la dernière période glaciaire. Ces occurrences froides du MIS 5 ont notamment été identifiées comme des sortes d'évènements de Heinrich de période interglaciaire [Eynaud et al. \(2000\)](#).

[Guihou et al. \(2010\)](#) enregistrent un ralentissement de la circulation thermohaline maximal au GS22 et GS24 au sein du MIS 5, et moins marqué au GS25, puis quasi insignifiant pour les autres évènements froids du MIS 5 et l'évènement de Heinrich 5. Ceci peut être à l'origine d'un déphasage plus important entre  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  au GS22 et GS24, comparativement au GS25 et H5, et pas de déphasage observable pour les autres évènements froids. En effet, pour la carotte MD95-2042, on observe un déphasage de  $\sim 1200$  ans et  $\sim 1000$  ans pour GS22 et GS24 respectivement, contre  $\sim 600$  ans et  $\sim 500$  ans pour GS25 et H5 respectivement (Figure 5.11).



Etrangement, la carotte MD95-2042 semble présenter des déphasages moins importants pour H5 et GS25 que les deux carottes plus au Nord (Figure 5.3). Entre 30 et 40°N lors des stades, les températures de surface froides seraient propagées plus en profondeur qu'ailleurs en Atlantique Nord (jusqu'à 400 m) (Vettoretti and Peltier, 2015), ce qui peut être responsable d'un plus grand déphasage  $TEX_{86}-U^{k'}_{37}$  pour les carottes au Nord de la marge ibérique (au delà de 40°N), alors que la carotte MD95-2042 à ~37-38°N serait influencée par le réchauffement en subsurface moins important dans sa zone, lors de ralentissements 'faibles' de la circulation thermohaline.

Il est également très curieux de noter ce comportement différent entre  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  seulement au cours de certains événements froids (H5, GS22, GS24 et GS25), et non pas tout au long de la dernière période glaciaire. On s'attendrait à avoir un déphasage thermique des signaux de subsurface et de surface de façon systématique tout au long de la dernière période glaciaire, comme observé par Kim et al. (2012b) au large de la Mauritanie. On n'observe pourtant pas de réel déphasage Figure 3.9, mais cela est peut-être dû à la position 'intermédiaire' de la carotte MD95-2042, comme évoqué au paragraphe précédent. La forme des signaux  $TEX_{86}$  au cours de la dernière période glaciaire pourrait pourtant être expliquée par ce scénario 4 valable en glaciaire et pas seulement lors des 4 événements froids, car sa production en profondeur induirait une rapide diminution sitôt entré en période interstadiaire, comme observé Figure 3.9. La variabilité DO étant bien plus rapide que la variabilité d'Heinrich (cycles de 1500 ans environ contre 5 à 8 000 ans), le déphasage associé serait de fait moins important et quasi indétectable visuellement (de l'ordre de 200 ans, proche du pas d'échantillonnage). On aurait donc un comportement des deux paléothermomètres qui paraît similaire, mais qui est en fait très légèrement découplé/déphasé, et seulement visible lors d'événements froids intenses et prolongés, associés à un ralentissement de la circulation thermohaline important.

Lors d'un ralentissement de la circulation thermohaline en entrée ou au sein d'un stade froid, le réchauffement de la subsurface en Atlantique Nord est un critère apparemment très important pour ensuite retourner en mode 'interstade' (Shaffer et al., 2004; Mignot et al., 2007; Brady and Otto-Bliesner, 2011; Marcott et al., 2011; Hernández-Almeida et al., 2015). Nos résultats supportent donc l'hypothèse selon laquelle ce réchauffement de subsurface lié à une diminution de la plongée d'eaux profondes est primordial pour entretenir la cyclicité de la variabilité rapide de type Heinrich, en période glaciaire comme en période interglaciaire (MIS 5).

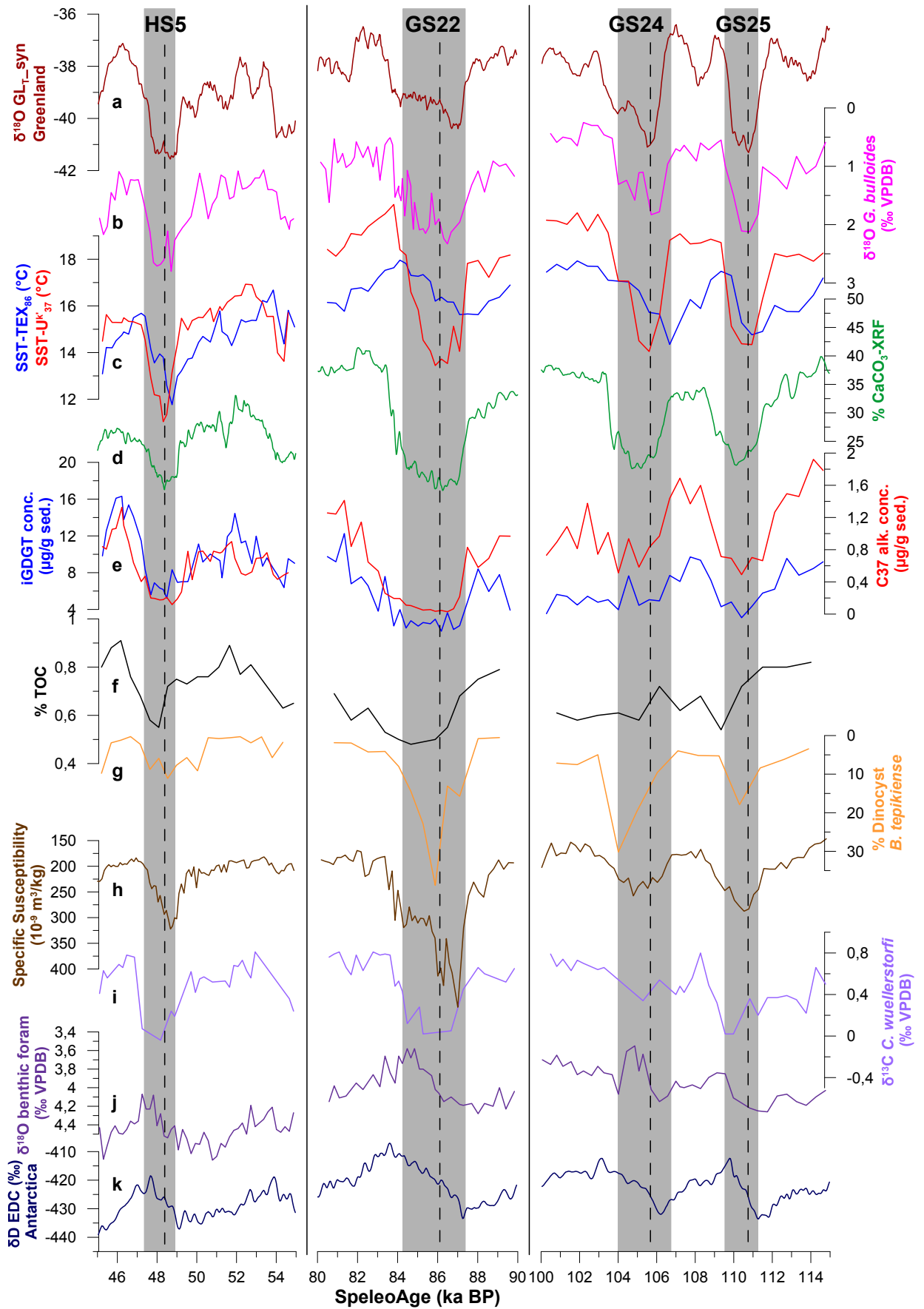


FIGURE 5.11 – **Zooms sur les évènements froids H5, GS22, GS24 et GS25 pour différents enregistrements de la carotte MD95-2042 comparés aux enregistrements du Groenland et de l'Antarctique.** Signal synthétique  $GL_{T-syn}$  de  $\delta^{18}O_{glace}$  du Groenland (Barker et al., 2011) (a), signaux de la carotte MD95-2042 :  $\delta^{18}O$  du foraminifère planctonique *G. bulloides* (Cayre et al., 1999; Shackleton et al., 2000) (b), SST- $TEX_{86}$  (bleu) et SST- $U^{k'}_{37}$  (rouge) (cette étude) (c), %  $CaCO_3$ -XRF (Darfeuil et al., *subm*) (d), concentration en iGDGTs (bleu) et alcènonnes  $C_{37}$  (rouge) (cette étude) (e), % TOC (Pailler and Bard, 2002) (f), % dinocyst 'froid' *B. tepikiense* (Eynaud et al., 2000) (g), susceptibilité magnétique (Thouveny et al., 2000) (h),  $\delta^{13}C$  du foraminifère benthique *C. wuellerstorfi* (Shackleton et al., 2000) (i),  $\delta^{18}O$  moyen de différents foraminifères benthiques (Shackleton et al., 2000) (j), signal  $\delta D_{glace}$  d'EPICA Dome C en Antarctique (EPICA Community Members et al., 2004; Jouzel et al., 2007) (k). Les bandes grises représentent l'intervalle au cours duquel le  $TEX_{86}$  augmente alors que l'on se trouve au sein d'un stade. Les traits verticaux en pointillés représentent le moment à partir duquel l' $U^{k'}_{37}$  augmente au sein des stades. La différence entre le début de la bande grise et le trait pointillés donne donc le déphasage entre  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$ , pour chacun des évènements froids concernés.

#### 5.4.4.5 Bilan

Les scénarios 1 et 2 ont été rejetés. Par contre, on remarquera que les deux derniers scénarios (3 et 4) ne sont pas totalement antagonistes, et pourraient jouer de concert, l' $U^{k'}_{37}$  étant produit en surface alors que le  $TEX_{86}$  serait produit plus en profondeur par des Archées d'origine méditerranéenne apportées par les MOW. Le  $TEX_{86}$  pourrait enregistrer les variations relatives de température de la masse d'eau dans laquelle les Archées se trouvent, soit en lien avec leur origine (pôle Nord ou pôle Sud, selon glaciaire ou interglaciaire/Heinrich), soit en lien avec le découplage entre températures de surface et de subsurface caractérisant l'Atlantique Nord lors des variations d'intensité de la circulation thermohaline en relation avec la variabilité DO ou les évènements de Heinrich.

## 5.5 Conclusion

L'analyse de signaux sédimentaires  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  pour 3 carottes selon un transect latitudinal du nord au sud de la marge ibérique, entre 160 et 45 ka B.P., m'ont conduite aux conclusions suivantes :

- L' $U^{k'}_{37}$  reflète bien des températures de surface, et permet la reconstruction de gradients thermiques latitudinaux dans l'océan :  $-0.5^\circ C / ^\circ latitude$  pour l'Holocène, et la période glaciaire 45-70 ka B.P. Pour le MIS 5, le plus faible gradient mesuré ( $-0.25^\circ C / ^\circ latitude$ ) serait lié à une position des courants de surface potentiellement décalée longitudinalement par rapport à l'Holocène.

- Le  $TEX_{86}$ , lui, trouverait son origine plus en profondeur (en dessous de 500 m) : les iGDGTs seraient majoritairement dérivés d'Archées d'origine méditerranéenne apportées par les MOW. Les gradients latitudinaux du  $TEX_{86}$  portent une double information : un enregistrement de température et de contribution des MOW. Ainsi, plus on va vers le nord de la marge, plus l'influence des MOW diminuerait.

- Alors que les signaux  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  sont en phase lors de la Terminaison 2 et de la dernière période glaciaire (hormis lors de l'évènement de Heinrich 5), ils sont déphasés de 1000 à 1500 ans au coeur du MIS 5, le  $TEX_{86}$  variant de façon similaire à l'Antarctique, alors que l' $U^{k'}_{37}$  se comporte comme le Groenland. Ces déphasages sont particulièrement marqués pour les stades froids GS22, GS24 et GS25 au MIS 5.

- Pour expliquer ce phasage/déphasage glaciaire/interglaciaire-Heinrich 5, on invoque deux scénarios possibles pouvant potentiellement avoir lieu de façon simultanée :

(i) la réorganisation de masses d'eau de surface (pour l' $U^{k'}_{37}$ ) d'origine hémisphère Nord, et intermédiaires (pour le  $TEX_{86}$ ) d'origine hémisphère Nord en glaciaire et hémisphère Sud en interglaciaire et Heinrich 5. Le timing d'un mode de circulation à l'autre au niveau des transitions entre modes climatiques glaciaire/interglaciaire est détaillé, mais nécessiterait des études complémentaires pour confirmer ou infirmer nos hypothèses.

(ii) le refroidissement de la surface (pour l' $U^{k'}_{37}$ ) en Atlantique Nord, alors que la subsurface (pour le  $TEX_{86}$ ) se réchauffe de façon comparable à l'hémisphère Sud lors d'un ralentissement de la circulation thermohaline, d'où cet effet de 'bipolar seesaw' à l'oeuvre lors des évènements de Heinrich (et de la variabilité de Dansgaard-Oeschger de façon générale). Nos résultats confirmeraient l'importance du réchauffement de la subsurface en Atlantique Nord liée à la diminution de la plongée d'eau profonde, à l'origine de la cyclicité de type Heinrich en période glaciaire comme interglaciaire (MIS 5).

Cette étude portée sur le dernier complexe interglaciaire suggère donc l'occurrence d'évènements très froids, de type 'Heinrich', en hémisphère Nord en période interglaciaire, qui seraient déclenchés par une très légère diminution de la circulation thermohaline. Dans le contexte de changement climatique anthropique actuel, la circulation thermohaline actuelle semble se ralentir (Bryden et al., 2007; Smeed et al., 2014), et on peut donc supposer l'apparition possible de tels évènements de type 'Heinrich' au cours de notre interglaciaire actuel.

## Remerciements

Je remercie Frauke Rostek pour l'analyse des alcénones des carottes MD95-2042 et MD99-2331. Je suis extrêmement reconnaissante envers Nicolas Barbarin pour son enseignement des analyses spectrales sur Analyseries et ses conseils pour l'élaboration de figures rigoureuses. Merci à Marine Cornuault pour son maniement salvateur d'ODV. Merci aussi à Guillaume Leduc pour les discussions enrichissantes que l'on a eues sur les variations de l'ITCZ, et sur mes scénarios farfelus. Enfin, je remercie également Edouard Bard pour son éclairage des dernières nouveautés sur la variabilité DO et H.

# Chapitre 6



# Conclusions et Perspectives

---

Mes travaux de thèse, visant à mieux comprendre le signal véritablement enregistré par les paléothermomètres moléculaires  $U^{k'}$ <sub>37</sub> et TEX<sub>86</sub> en marge ibérique au cours des 160 000 dernières années, ont bénéficié d'une double approche : à la fois analytique avec l'acquisition de données, mais également de modélisation pour simuler le comportement de ces indicateurs à l'échelle régionale de la marge ibérique. Voici les contributions que j'ai apportées, classées par thèmes, et les perspectives de travail qui y sont à chaque fois associées.

## De nouveaux modèles d'âges pour les 3 carottes étudiées

Dans le chapitre 2, j'ai présenté de nouveaux modèles d'âge pour les 3 carottes de marge ibérique MD95-2042, MD95-2040 et MD99-2331. Ces modèles d'âge ont été obtenus par l'identification de points de calage entre le % CaCO<sub>3</sub>-XRF (pour les deux premières carottes) et le  $\delta^{18}\text{O}$  des spéléothèmes chinois bien datés de façon absolue (par U/Th). Cette technique a permis d'obtenir un cadre stratigraphique homogène et absolu pour les 3 carottes couvrant au minimum les 160 000 dernières années. L'obtention de signaux XRF haute résolution a permis d'obtenir une précision augmentée pour ces modèles d'âge.

### Pour aller plus loin

- Il serait nécessaire de calculer les erreurs d'âge associées à ces modèles d'âge (et donc aux points de calage choisis). Des méthodes statistiques, dont les packages libres existent sous le logiciel R, pourraient être utilisées (Blaauw, 2010).

- De plus, les modèles d'âge absolu fournis sont indépendants du  $^{14}\text{C}$  (pour la MD95-2042). La comparaison des âges absolus obtenus avec les âges  $^{14}\text{C}$  pourrait permettre d'alimenter la future courbe de calibration INTCAL (Reimer et al., 2013), à la façon de Bard et al. (2004) ou Bard et al. (2013).

- Une autre manière de valoriser ces modèles d'âge absolu pourrait également être de calculer des âges réservoir (Soulet et al., 2011), c'est-à-dire l'âge de la masse d'eau dans laquelle est emprisonné le carbone (ex : là où est produit le CaCO<sub>3</sub> des foraminifères). En effet, en se basant sur la dernière courbe de calibration d'âges  $^{14}\text{C}$  INTCAL13 (Reimer et al., 2013), la différence entre l'âge calendaire basé sur le  $^{14}\text{C}$

et le SpeleoAge donne la valeur de l'âge réservoir. Une toute récente méthode statistique sous R a vu le jour et permet la propagation d'erreurs lors du calcul des âges réservoir (Soulet, 2015). Il serait notamment intéressant de voir si nos données permettent de confirmer ou infirmer les résultats de Waelbroeck et al. (2001), qui trouvent des âges réservoir de plus de 1000 ans en Atlantique Nord lors du Younger Dryas et de l'évènement de Heinrich 1.

## Dégradation de la MO sous l'effet de la température ou des UVs

Dans le chapitre 2, j'ai également mené des tests de dégradation de la matière organique sous l'effet de la température à 58°C ou des UVs, dans le cadre du stage de Gabrielle Harlé. J'ai montré que sous ces conditions 'extrêmes', les standards seuls sont stables ; mais lorsqu'ils sont introduits avant extraction, ils le sont moins (C32 et C46). De plus, les alcénones et les GDGTs sont dégradés de façon significative en quelques semaines, que ce soit dans les extraits lipidiques ou les sédiments lyophilisés et broyés. Il semble donc absolument nécessaire de conserver les échantillons, sous quelque forme qu'ils soient, à l'abri de la lumière, et à basse température (réfrigérateur ou congélateur).

### Pour aller plus loin

- Il serait intéressant d'essayer d'identifier les produits de dégradation des alcénones et des GDGTs après exposition aux UVs ou à une température de 58°C. Ceci afin de déterminer les mécanismes moléculaires de dégradation qui ont eu lieu.

- Ces tests de dégradation ont été menés en conditions extrêmes afin d'obtenir des résultats en quelques semaines à peine. Il serait nécessaire de refaire des tests avec des conditions plus réalistes des conditions de laboratoire, à savoir pour une température de 30 à 40°C, ou sous la lumière visible, et de façon plus prolongée. Ceci permettrait de quantifier de façon plus réaliste la dégradation que l'on peut avoir en stockant des échantillons (de sédiment broyé par exemple) en laboratoire, sans précaution particulière.

- Enfin, on a pu voir que le standard C46 dans le TLE est en partie dégradé sous effet de la température au bout de 7 semaines de test, et complètement sous l'effet des UVs, alors qu'il n'est pas dégradé quand exposé seul. On peut donc se demander si l'extraction a fragilisé la molécule C46 ? Ou si c'est un effet de matrice ? Des tests complémentaires d'exposition seraient donc à mener sur cette molécule : C46 seul, C46 extrait seul, C46 extrait avec sédiment. L'identification des produits de dégradation de ce standard de synthèse des GDGTs permettrait aussi de mieux caractériser les réactions.



---

## Un nouvel outil de modélisation 'Tproxy'

Comme prévu dans mon projet de thèse, un nouvel outil de modélisation a été fourni avec le support technique de Xavier Giraud. Il s'agit de l'outil 'Tproxy', introduit au sein des modèles couplés ROMS et PISCES, et qui permet de simuler un proxy de température et la plupart des processus qui peuvent influencer son enregistrement, depuis sa production jusqu'à son dépôt dans le sédiment. Cet outil a été utilisé dans les chapitres 3 et 4, pour tester différents scénarios de production et comparer ces résultats aux enregistrements sédimentaires des biomarqueurs. Les scénarios expérimentés ont été soit des productions idéalisées pour tester différentes saisons et profondeurs de production, soit des productions reposant sur des fonctions et des hypothèses biologiques pour les alcénones et les GDGTs séparément.

La comparaison des résultats de ces Tproxies en terme de valeur absolue avec les résultats sédimentaires des paléothermomètres moléculaires n'est pas évidente. En revanche la comparaison des deltas de température entre modes climatiques a été fortement utilisée au cours de cette thèse (chapitres 3 et 4), et nous a permis de conclure sur les scénarios de production des alcénones et des GDGTs potentiellement à l'oeuvre à l'actuel et par le passé au niveau de la marge ibérique.

De plus, l'utilisation de l'outil Tproxy à production idéalisée saisonnière, voir mensuelle, nous a permis d'identifier la position d'origine en surface des signaux arrivant au fond à différents sites (Chapitre 4). Ceci nous a permis d'envisager si le signal produit est local, ou un mélange de différentes positions advectées, compliquant l'utilisation des paléothermomètres moléculaires pour ces sites. A l'issue des tests d'applicabilité de l' $U^{k'}_{37}$  et du  $TEX_{86}$  en marge ibérique par la modélisation, le site de la carotte MD95-2042 est supposé être l'endroit idéal pour utiliser ces paléothermomètres et les calibrations usuelles, afin de reconstruire des températures de surface (ou subsurface) locales et moyennes annuelles.

### Pour aller plus loin

- Cet outil Tproxy est pour l'instant assez simple et tout son potentiel n'a pas encore été utilisé, ouvrant des perspectives d'études plus qu'intéressantes. Il reste ainsi de nombreux tests à réaliser : de production, d'export, de dégradation différentielle dans la colonne d'eau, ou dans le sédiment. Et ceci en particulier pour le Tproxy Tgdgt.

- Il n'y a pas de gros problème apparent à simuler la production d'alcénones, car PISCES est équipé d'un compartiment de nanophytoplancton, avec une formulation spécifique pour les organismes calcifiants (dont les Coccolithophoridés). Les espèces majoritaires des Coccolithophoridés étant producteurs d'alcénones, leur simulation au premier ordre est aisée. En revanche, dans le modèle PISCES, il n'y a pas de compartiment pour les bactéries ou Archées à proprement parler. D'où la difficulté de simuler la production et l'export de Thaumarchaeota (et donc des GDGTs), qui entre en compétition avec le phytoplancton et les bactéries

vis-à-vis du  $\text{NH}_4^+$  (Ward, 1985). Au sein de PISCES, il faudrait donc pouvoir introduire deux compartiments supplémentaires (bactéries et Thaumarchaeota) et leur interaction avec les autres compartiments de l'écosystème. Martens-Habbena et al. (2009) proposent ainsi des valeurs de préférence et de cinétique pour la compétition entre Archées et bactéries nitrifiantes, qui seraient utiles pour formuler ces nouveaux compartiments et flux. De la sorte, on pourrait avoir directement la production de Thaumarchaeota, et son export potentiel vers le sédiment passerait par des voies de broutage et repacking dans les pelotes fécales du zooplancton (Huguet et al., 2006a), ou par adsorption sur les particules siliceuses (Mollenhauer et al., 2015).

- Tel que formulé actuellement pour nos Tproxies, l'export des alcénones et des GDGTs se fait à vitesse constante dans la colonne d'eau (celle des POC de PISCES). Cependant, la vitesse d'export des alcénones dépendrait de leur quantité (Müller and Fischer, 2001) et serait bien plus rapide que celle pour l'instant implémentée. De plus, l'export des GDGTs est souvent envisagé par effet ballast, en lien avec les particules siliceuses (Mollenhauer et al., 2015). Il faudrait donc tester des variations de vitesse d'export vertical pour les alcénones et les GDGTs en lien avec les données de séries temporelles. L'introduction de l'effet ballast a été envisagé par Aumont et al. (2003) dans PISCES, et viendrait aider nos formulations d'export. La proportion de silice dans les POC est déjà implémentée dans PISCES, et il serait intéressant d'introduire une dépendance de l'export des GDGTs en relation avec cette quantité de silice des POC.

- Pour l'instant, le Tproxy enregistre directement la température in-situ lorsqu'il est produit, ce qui ne permet pas la prise en compte d'autres processus pouvant directement influencer le rapport initial de GDGTs, tels que les variations de communautés d'Archées (Lincoln et al., 2014; Basse et al., 2014; Mollenhauer et al., 2015; Kim et al., 2015), ou le taux d'oxygène en présence (Qin et al., 2015). Il faudrait donc pouvoir implémenter l'enregistrement d'un indice (comme le  $\text{TEX}_{86}$ ) plutôt qu'une température. Cet indice réagirait à la température de façon différente selon la profondeur de production (e.g. Archées méditerranéennes profondes ont une relation différente à la température in-situ par rapport aux Archées de surface (Kim et al., 2015)), ou le taux d'oxygène en présence notamment pour les zones à minimum d'oxygène (OMZ) (Qin et al., 2015). Ceci passerait par l'utilisation d'équations de calibration dans l'autre sens, et nécessiterait une connaissance approfondie des réactions des différentes populations d'Archées productrices de GDGTs aux différentes variables du milieu. Ceci afin de formuler une équation multivariée pour l'indice  $\text{TEX}_{86}$  :  $\text{TEX}_{86} = f(T, \text{O}_2, z)$ .

- Avec la formulation d'un indice dans le Tproxy, il serait également intéressant de tester la dégradation différentielle des GDGTs dans la colonne d'eau, et leur effet sur l'enregistrement sédimentaire (Mollenhauer et al., 2008; Shah et al., 2008).

- Enfin, le couplage d'un modèle sédimentaire (e.g. Warner et al., 2008) aux modèles régionaux ROMS + PISCES permettrait de quantifier l'influence de remaniements ou de la diagenèse sur les enregistrements simulés des alcénones et des GDGTs.

---

L'outil Tproxy est donc pour l'instant assez préliminaire et simple dans sa formulation, mais il reste une foule d'idées intéressantes à tester, en marge ibérique comme ailleurs dans le monde, pour vérifier et quantifier les processus pouvant influencer l'enregistrement des paléothermomètres  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$ .

## Quel signal enregistré par les paléothermomètres moléculaires ?

La comparaison entre les signaux acquis d' $U^{k'}_{37}$  et de  $TEX_{86}$  en marge ibérique et les résultats des simulations de Tproxies, ont permis d'envisager les saisons et profondeurs de production des alcénones et des GDGTs à l'origine de ces signaux.

### Cas de l' $U^{k'}_{37}$ en marge ibérique

Après comparaison des résultats d' $U^{k'}_{37}$  des 3 carottes de marge ibérique avec les observations (chapitres 3 et 5) et les résultats de modélisation (chapitres 3 et 4), il semblerait que ce paléothermomètre permette bien de reconstituer des SSTs moyennes annuelles pour les 160 000 dernières années, avec l'utilisation de calibrations globales. C'est un proxy efficace et robuste, qui serait produit en surface toute l'année. Une éventuelle tendance vers une production d'été est envisagée lors des stades de la dernière période glaciaire (chapitre 3).

#### Pour aller plus loin

- Quelques études basées sur la comparaison de sédiments de surface (ou du dernier millénaire) en marge ibérique envisagent plutôt une production de l' $U^{k'}_{37}$  en fin d'hiver voir début printemps (Abrantes et al., 2009, 2011; Rodrigues et al., 2012). Cependant, les températures à ce moment de l'année sont proches de la moyenne annuelle, et il est donc impossible de discerner s'il s'agit d'une production saisonnière, ou annuelle comme nous l'avons envisagé au cours de cette thèse. Afin de confirmer l'une ou l'autre des hypothèses, on peut envisager l'étude fine et sur plusieurs années de résultats satellites de détection des Coccolithophoridés grâce à leur signature optique (e.g. séries temporelles SeaWifs ou Modis). Il faudrait également mener une étude de terrain en mer pour l'obtention d'une série temporelle au niveau de la marge ibérique, avec des pièges à particules disposés à plusieurs niveaux dans la colonne d'eau. Ceci permettrait de suivre de façon saisonnière les blooms de Coccolithophoridés, la quantité d'alcénones produite associée, les flux vers le sédiment et le signal  $U^{k'}_{37}$  associé, ainsi que la dégradation dans la colonne d'eau. À ma connaissance, il n'y a pas encore eu d'étude de ce type réalisée en marge ibérique, et cela semble faire défaut.

### Cas du $TEX_{86}$ en marge ibérique

Le cas du  $TEX_{86}$  en marge ibérique pose plus question que celui de l' $U^{k'}_{37}$ . En effet, lors de l'application des calibrations globales usuelles (en particulier celle de Kim et al. (2010)), les températures reconstruites

sont systématiquement plus chaudes de 5 à 6°C par rapport aux observations, signant un biais régional qui ne peut être imputé qu'à une question de saisonnalité. La présence de communautés d'Archées particulières est ainsi invoquée pour expliquer ce biais si 'chaud' (chapitre 3). La comparaison aux résultats de sédiments de surface profonds en Méditerranée (Kim et al., 2015, et Figure 1.5) m'a suggéré l'hypothèse d'une colonisation de la marge ibérique par les Archées profondes méditerranéennes apportées par les MOW (chapitre 5). En effet, ce biais 'chaud' semble se propager et s'atténuer dans l'Atlantique Nord depuis le détroit de Gibraltar, selon le trajet des MOW (Figure 1.5).

La comparaison des deltas entre modes climatiques, entre les températures basées sur le TEX<sub>86</sub> (calibration globale) et les simulations de Tproxies, a permis de conclure que le TEX<sub>86</sub> enregistrerait bien une température de surface moyenne annuelle (chapitres 3 et 4). Cette constatation m'a amenée à proposer une nouvelle calibration régionale/locale pour la carotte MD95-2042, dont seule l'ordonnée à l'origine a été modifiée (chapitre 3), corrigeant cet effet de biais 'chaud'. Pourtant, il semblerait que ce ne soit qu'en apparence que l'on reconstruise des SSTs moyennes annuelles. En effet, même si les GDGTs sont supposés produits en profondeur en Méditerranée, le TEX<sub>86</sub> résultant est pourtant toujours corrélé à la SST (Kim et al., 2015). Ceci traduit une relation à la température in-situ différente pour ces communautés archéennes profondes. En marge ibérique, la présence de ce type de communauté vivant en profondeur est envisagé, le TEX<sub>86</sub> enregistrant les variations de température d'eaux intermédiaires, notamment aux vues des déphasages entre TEX<sub>86</sub> et U<sup>k'</sup><sub>37</sub> lors des évènements de type 'Heinrich' (chapitre 5).

En conclusion, j'envisage donc une production profonde (150 à 3000 m de profondeur) des GDGTs qui seraient produits par des souches d'Archées d'origine méditerranéenne apportées par les MOW. Le TEX<sub>86</sub> permettrait ainsi de retracer les variations de température d'eaux intermédiaires, même si en apparence les températures absolues reconstruites ressemblent à des SSTs.

#### Pour aller plus loin

- Cette hypothèse de production profonde du TEX<sub>86</sub> par des Archées méditerranéennes en marge ibérique est potentiellement contestable. On voit ici aussi la nécessité d'obtenir des séries temporelles sur la production et l'export des GDGTs dans la colonne d'eau de marge ibérique, afin d'avoir plus d'informations sur la saison et la profondeur de production du signal sédimentaire TEX<sub>86</sub> (à la façon de Basse et al. (2014) et Mollenhauer et al. (2015)). De plus, l'acquisition de ces séries temporelles devrait être couplée à des études de microbiologie et de génétique (gènes amoA, ARNm transcrits, gènes d'ARNr 16S) permettant d'identifier les producteurs des GDGTs et les souches archéennes dans la colonne d'eau en marge ibérique et mer Méditerranée.

---

## Variabilité spatiale et temporelle des températures de surface et subsurface en marge ibérique

Les études menées aux chapitres 3 et 5 ont permis d'obtenir des séries temporelles et spatiales des enregistrements d' $U^{k'}_{37}$  et de  $TEX_{86}$  en marge ibérique, couvrant les 160 000 dernières années, et selon un gradient latitudinal couvrant la marge ibérique du Nord au Sud. Les 3 carottes de marge ibérique permettent d'obtenir des gradients thermiques de surface ( $U^{k'}_{37}$ ) comparables pour l'Holocène et la dernière période glaciaire. En revanche, lors du dernier interglaciaire, ce gradient latitudinal semble moins important, probablement à cause de la migration de courants ou d'une variation de l'influence côtière. Le  $TEX_{86}$ , lui, semble enregistrer à la fois une variation thermique latitudinale au même titre que l' $U^{k'}_{37}$ , mais également une variation d'influence des MOW (moins d'importance en allant vers le Nord, en particulier en période glaciaire et au MIS 5).

La série temporelle complète des 160 000 dernières années a été obtenue à haute résolution pour la carotte MD95-2042, aux sud de la marge (chapitres 3 et 5). De façon générale, la variabilité climatique orbitale à sub-orbitale est bien enregistrée par les deux paléothermomètres. L'amplitude thermique de surface entre les périodes glaciaires et interglaciaires serait de 5 à 7°C, et entre l'état glaciaire moyen et les événements de Heinrich de 3 à 5°C (chapitres 3, 4 et 5). Au cours de la dernière période glaciaire, la variabilité climatique centennale à millénaire est particulièrement bien marquée pour les deux proxies : tous les événements de DO et H sont observés de façon systématique. Le  $TEX_{86}$  et l' $U^{k'}_{37}$  sont en apparence en phase (à part lors de l'évènement H5), mais ceci pourrait être imputé au pas d'échantillonnage (chapitres 3 et 5). En revanche, lors du dernier complexe interglaciaire MIS 5, le  $TEX_{86}$  et l' $U^{k'}_{37}$  sont déphasés d'environ 1000 ans de façon particulièrement visible lors des événements froids de type 'Heinrich' ; le  $TEX_{86}$  ressemblant au signal antarctique alors que l' $U^{k'}_{37}$  ressemble au signal du Groenland (analyses spectrales du chapitre 5). J'ai interprété ces observations par deux scénarios possibles : soit par des variations thermiques différentes des masses d'eau, selon qu'elles proviennent des hautes latitudes nord (eaux de surface tout le temps, et GNAIW en période glaciaire pour le  $TEX_{86}$ ) ou sud (AAIW en période interglaciaire ou lors de H5 pour le  $TEX_{86}$ ) ; soit par un réchauffement de la subsurface ( $TEX_{86}$ ) et un refroidissement de la surface ( $U^{k'}_{37}$ ) lors des ralentissements importants et prolongés de la circulation thermohaline, comme c'est le cas notamment lors de la simulation des événements de type 'Heinrich', glaciaires ou interglaciaires (Shaffer et al., 2004; Mignot et al., 2007; Brady and Otto-Bliesner, 2011; Marcott et al., 2011; Hernández-Almeida et al., 2015; Vettoretti and Peltier, 2015).

### Pour aller plus loin

- La détermination de gradients latitudinaux en marge ibérique est compliquée par la présence d'une

composante longitudinale (upwelling côtier) à l'oeuvre dans cette zone. Ainsi, se baser sur uniquement 3 points n'est pas suffisant pour comprendre l'hydrologie complexe de la marge dans le passé (et notamment au MIS 5). Il faudrait une plus grande couverture spatiale, à la façon de [Salgueiro et al. \(2014\)](#), pour mieux appréhender les gradients thermiques latitudinaux/longitudinaux du dernier interglaciaire.

- De plus, en réalisant le même exercice que dans le chapitre 4, la simulation régionale du dernier interglaciaire MIS 5 avec ROMS permettrait de tester les gradients thermiques latitudinaux/longitudinaux et les variations des lieux d'origine des signaux sédimentaires de SST. Il serait ainsi intéressant de comparer les résultats de cette simulation avec la simulation PD, pour envisager les différences entre notre interglaciaire actuel et le précédent.

- Les analyses spectrales du chapitre 5 ont été réalisées avec la 'vieille' méthode de Blackman-Tukey ([Blackman and Tukey, 1958](#)). Depuis, de nouvelles techniques ont vu les jour (e.g. Multi-Taper, Maximum Entropy, ondelettes) ([Yiou et al., 1996](#)), et il serait intéressant de les tester, notamment pour voir si les mêmes cycles significatifs ressortent de nos enregistrements. De plus, la technique des ondelettes permet d'avoir une fenêtre temporelle statistique coulissante et de voir la variation temporelle de prépondérance de ces cycles, ce qui pourrait être particulièrement intéressant pour étudier plus finement la différence de comportement entre les MIS 5 et la dernière période glaciaire.

- Le scénario 3 envisagé au chapitre 5, à savoir une origine des phasages / déphasages glaciaire / interglaciaire-H5 entre  $TEX_{86}$  et  $U^{k'}_{37}$  selon la provenance de la masse d'eau où le signal est produit, est discutable. D'une part par la téléconnexion thermique des masses d'eau qu'elle implique, et d'autre part par la présence potentiellement incertaine des AAIW au niveau de la marge ibérique au sein du MIS 5, et lors de l'évènement de Heinrich 5. Ainsi, l'étude de [Montero-Serrano et al. \(2011\)](#) sur l' $\epsilon Nd$  des coraux profonds dans le golfe de Cadix nécessiterait d'être étendue, avec une meilleure résolution et un focus particulier pour le coeur du MIS 5 et l'évènement de Heinrich 5. Ceci permettrait de confirmer ou d'infirmer ce scénario.

- Il serait également intéressant de réaliser des 'hosing experiments' avec apport d'eau douce aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord, mais à partir de l'état interglaciaire MIS 5. Lors de telles expériences de modélisation, [Kageyama et al. \(2010\)](#) ont montré que la réponse de la circulation océanique et les différences d'amplitudes thermiques de surface et subsurface dépendent largement des conditions initiales. Il serait ainsi intéressant de voir la réponse thermique de l'Atlantique Nord en surface et subsurface, à la suite d'un ralentissement de la circulation déclenché par apport d'eau douce, pour des conditions initiales type 'Eémien'. Ceci permettrait de les comparer aux amplitudes thermiques et aux timings observés pour nos deux proxies en marge ibérique, et de valider ou rejeter notre scénario 4 du chapitre 5.

---

Enfin, la double approche données-modèles de cette thèse en a fait sa force dans le long cheminement pour aller vers une meilleure compréhension des paléothermomètres moléculaires  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$ . De nouvelles hypothèses ont vu le jour, et soulèvent de nombreuses nouvelles questions, qui j'espère trouveront une réponse dans de très prochaines études.





# **Bibliographie**



# Bibliographie

Abrantes, F., Lopes, C., Rodrigues, T., Gil, I., Witt, L., Grimalt, J., and Harris, I. (2009). Proxy calibration to instrumental data set : Implications for paleoceanographic reconstructions. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 10.

Cité p. 205.

Abrantes, F. and Moita, M. T. (1999). Water column and recent sediment data on diatoms and coccolithophorids, off portugal, confirm sediment record of upwelling events. *Oceanologica Acta*, 22(3) :319 – 336.

Cité p. 135 et 182.

Abrantes, F., Rodrigues, T., Montanari, B., Santos, C., Witt, L., Lopes, C., and Voelker, A. H. L. (2011). Climate of the last millennium at the southern pole of the north atlantic oscillation : an inner-shelf sediment record of flooding and upwelling. *Climate Research*, 48(2-3) :261–280.

Cité p. 205.

Agogue, H., Brink, M., Dinasquet, J., and Herndl, G. J. (2008). Major gradients in putatively nitrifying and non-nitrifying Archaea in the deep North Atlantic. *Nature*, 456(7223) :788–791.

Cité p. 137.

Alberti, T., Lepreti, F., Vecchio, A., Bevacqua, E., Capparelli, V., and Carbone, V. (2014). Natural periodicities and northern hemisphere–southern hemisphere connection of fast temperature changes during the last glacial period : Epica and ngrip revisited. *Climate of the Past*, 10(5) :1751–1762.

Cité p. 183.

Alley, R. B. and Clark, P. U. (1999). The deglaciation of the northern hemisphere : A global perspective. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 27(1) :149–182.

Cité p. 10.

Alonso-Saez, L., Sanchez, O., Gasol, J. M., Balague, V., and Pedros-Alio, C. (2008). Winter-to-summer changes in the composition and single-cell activity of near-surface arctic prokaryotes. *Environmental Microbiology*, 10(9) :2444–2454.

Cité p. 137.

Alvarez, M., Perez, F. F., Bryden, H., and Rios, A. F. (2004). Physical and biogeochemical transports structure in the north atlantic subpolar gyre. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 109(C3).

Cité p. 20 et 171.

Alvarez-Solas, J., Charbit, S., Ritz, C., Paillard, D., Ramstein, G., and Dumas, C. (2010). Links between ocean temperature and iceberg discharge during heinrich events. *Nature Geoscience*, 3(2) :122–126.

Cité p. 10.

Alvarez-Solas, J. and Ramstein, G. (2011). On the triggering mechanism of heinrich events. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(50) :E1359–E1360.

Cité p. 10.

Alvarez-Solas, J., Robinson, A., Montoya, M., and Ritz, C. (2013). Iceberg discharges of the last glacial period driven by oceanic circulation changes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(41) :16350–16354.

Cité p. 10.

Ambar, I., Serra, N., Brogueira, M. J., Cabeçadas, G., Abrantes, F., Freitas, P., Gonçalves, C., and Gonzalez, N. (2002). Physical, chemical and sedimentological aspects of the Mediterranean outflow off Iberia. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 49(19) :4163–4177.

Cité p. 20, 113, 142, 157 et 171.

Anand, P., Elderfield, H., and Conte, M. H. (2003). Calibration of Mg/Ca thermometry in planktonic foraminifera from a sediment trap time series. *Paleoceanography*, 18(2) :1050.

Cité p. 11 et 117.

Andersen, K. K., Svensson, A., Johnsen, S. J., Rasmussen, S. O., Bigler, M., Röthlisberger, R., Ruth, U., Siggaard-Andersen, M.-L., Peder Steffensen, J., Dahl-Jensen, D., Vinther, B. M., and Clausen, H. B. (2006). The Greenland Ice Core Chronology 2005, 15–42 ka. Part 1 : constructing the time scale. *Quaternary Science Reviews*, 25(23–24) :3246–3257.

Cité p. 92, 94 et 118.

Andruleit, H. (1997). Coccolithophore fluxes in the norwegian-greenland sea : Seasonality and assemblage alterations. *Marine Micropaleontology*, 31(1-2) :45–64.

Cité p. 136.

Andruleit, H., von Rad, U., Bruns, A., and Ittekkot, V. (2000). Coccolithophore fluxes from sediment traps in the northeastern arabian sea off pakistan. *Marine Micropaleontology*, 38(3-4) :285–308.

Cité p. 134 et 135.

Antonov, J., Locarnini, R., Boyer, T., Mishonov, A., and Garcia, H. (2006). *World Ocean Atlas 2005, Volume 2 : Salinity*. S. Levitus, U.S. Gov. Printing Office, Washington, D.C., ed. noaa atlas nesdis 62 edition.

Cité p. 73, 74, 96 et 143.

Arbuszewski, J. A., deMenocal, P. B., Cléroux, C., Bradtmiller, L., and Mix, A. (2013). Meridional shifts of the atlantic intertropical convergence zone since the last glacial maximum. *Nature Geoscience*, 6(11) :959–962.

Cité p. 189.

Armstrong, E. M. and Vazquez-Cuervo, J. (2001). A new global satellite-based sea surface temperature climatology. *Geophysical Research Letters*, 28(22) :4199–4202.

Cité p. 19, 90, 102, 104, 111, 147 et 173.

Aumont, O. and Bopp, L. (2006). Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(2).

Cité p. 71, 72, 75, 78, 79, 98, 143 et 145.

Aumont, O., Maier-Reimer, E., Blain, S., and Monfray, P. (2003). An ecosystem model of the global ocean including Fe, Si, P colimitations. *Global Biogeochemical Cycles*, 17 :1060.

Cité p. 71, 75, 78, 79, 98, 143, 145 et 204.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Bahr, A., Jiménez-Espejo, F. J., Kolasinac, N., Grunert, P., Hernández-Molina, F. J., Röhl, U., Voelker, A. H. L., Escutia, C., Stow, D. A. V., Hodell, D., and Alvarez-Zarikian, C. A. (2014). Deciphering bottom current velocity and paleoclimate signals from contourite deposits in the Gulf of Cádiz during the last 140 kyr : An inorganic geochemical approach. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15(8) :3145–3160.  
Cité p. 27 et 172.
- Balch, W., Holligan, P., and Kilpatrick, K. (1992). Calcification, photosynthesis and growth of the bloom-forming coccolithophore, *emiliania-huxleyi*. *Continental Shelf Research*, 12(12) :1353–1374.  
Cité p. 133.
- Bard, E. (2001a). Comparison of alkenone estimates with other paleotemperature proxies. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2.  
Cité p. 109.
- Bard, E. (2001b). Paleoceanographic implications of the difference in deep-sea sediment mixing between large and fine particles. *Paleoceanography*, 16(3) :235–239.  
Cité p. 176 et 188.
- Bard, E. (2002). Climate shock : Abrupt changes over millennial time scales. *Physics Today*, 55(12) :32–38.  
Cité p. 117.
- Bard, E., Arnold, M., Duprat, J., Moyes, J., and Duplessy, J.-C. (1987a). Reconstruction of the last deglaciation : deconvolved records of  $\delta^{18}\text{O}$  profiles, micropaleontological variations and accelerator mass spectrometric  $^{14}\text{C}$  dating. *Climate Dynamics*, 1(2) :101–112.  
Cité p. 176 et 188.
- Bard, E., Arnold, M., Maurice, P., Duprat, J., Moyes, J., and Duplessy, J. (1987b). Retreat Velocity of the North-Atlantic Polar Front During the Last Deglaciation Determined by C-14 Accelerator Mass-Spectrometry. *Nature*, 328(6133) :791–794.  
Cité p. 10, 86, 89, 118, 132, 140 et 147.
- Bard, E., Menot, G., Rostek, F., Licari, L., Boening, P., Edwards, R. L., Cheng, H., Wang, Y., and Heaton, T. J. (2013). Radiocarbon Calibration/Comparison Records Based on Marine Sediments from the Pakistan and Iberian Margins. *Radiocarbon*, 55(4) :1999–2019.  
Cité p. 34, 37, 41, 42, 91, 123 et 201.
- Bard, E., Rostek, F., and Ménot-Combes, G. (2004). Radiocarbon calibration beyond 20,000 14c yr B.P. by means of planktonic foraminifera of the Iberian Margin. *Quaternary Research*, 61(2) :204–214.  
Cité p. 91 et 201.
- Bard, E., Rostek, F., Turon, J.-L., and Gendreau, S. (2000). Hydrological Impact of Heinrich Events in the Subtropical Northeast Atlantic. *Science*, 289(5483) :1321–1324.  
Cité p. 9, 10, 26, 86, 109, 132, 140 et 172.
- Barker, S., Chen, J., Gong, X., Jonkers, L., Knorr, G., and Thornalley, D. (2015). Icebergs not the trigger for North Atlantic cold events. *Nature*, 520(7547) :333–336.  
Cité p. 10.
- Barker, S., Knorr, G., Edwards, R. L., Parrenin, F., Putnam, A. E., Skinner, L. C., Wolff, E., and Ziegler, M. (2011). 800,000 Years of Abrupt Climate Variability. *Science*, 334 :347–351.

Cité p. xvii, 6, 8, 36, 37, 39, 44, 45, 91, 94, 123, 132, 175, 177, 183, 184, 187 et 197.

Basse, A., Zhu, C., Versteegh, G. J. M., Fischer, G., Hinrichs, K.-U., and Mollenhauer, G. (2014). Distribution of intact and core tetraether lipids in water column profiles of suspended particulate matter off Cape Blanc, NW Africa. *Organic Geochemistry*, 72 :1–13.

Cité p. 89, 104, 113, 115, 139, 189, 204 et 206.

Bassinot, F. and Labeyrie, L. (1996). *IMAGES MD 101 Brest-Marseille 29/05/95-11/07/95 - A coring cruise of the R/V Marion Dufresne in the North Atlantic Ocean and Norwegian Sea*. Institut Français pour la Recherche et la Technologie Polaires, Plouzane, France, Les rapports de campagnes à la mer. Institut Français pour la Recherche et la Technologie Polaire edition.

Cité p. 90.

Baumgartner, M., Kindler, P., Eicher, O., Floch, G., Schilt, A., Schwander, J., Spahni, R., Capron, E., Chappellaz, J., Leuenberger, M., Fischer, H., and Stocker, T. F. (2014). NGRIP CH<sub>4</sub> concentration from 120 to 10 kyr before present and its relation to a  $\delta^{15}\text{N}$  temperature reconstruction from the same ice core. *Clim. Past*, 10(2) :903–920.

Cité p. 34 et 123.

Beaufort, L. and Heussner, S. (1999). Coccolithophorids on the continental slope of the bay of biscay - production, transport and contribution to mass fluxes. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 46(10) :2147–2174.

Cité p. 135 et 136.

Benthien, A. and 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(12) :2369–2393.

Cité p. 88 et 136.

Berg, I. A., Kockelkorn, D., Buckel, W., and Fuchs, G. (2007). A 3-hydroxypropionate/4-hydroxybutyrate autotrophic carbon dioxide assimilation pathway in archaea. *Science*, 318(5857) :1782–1786. WOS :000251616800044.

Cité p. 137 et 178.

Berger, A. and Loutre, M. (1991). Insolation Values for the Climate of the Last 10,000,000 Years. *Quaternary Science Reviews*, 10(4) :297–317.

Cité p. 39 et 91.

Blaauw, M. (2010). Methods and code for 'classical' age-modelling of radiocarbon sequences. *Quaternary Geochronology*, 5(5) :512 – 518.

Cité p. 201.

Blackman, R. and Tukey, J. (1958). *The Measurement of Power Spectra From The Point of View of Communication Engineering*. Dover, New York, dover edition.

Cité p. 169, 183 et 208.

Blainey, P. C., Mosier, A. C., Potanina, A., Francis, C. A., and Quake, S. R. (2011). Genome of a low-salinity ammonia-oxidizing archaeon determined by single-cell and metagenomic analysis. *Plos One*, 6(2).

Cité p. 137.

Boch, R., Cheng, H., Spötl, C., Edwards, R. L., Wang, X., and Häuselmann, P. (2011). NALPS : a precisely dated European climate record 120–60 ka. *Clim. Past*, 7(4) :1247–1259.

Cité p. 34.

Bode, A., Casa, B., Fernandez, E., Serret, P., and Varela, M. (1996). Phytoplankton biomass and production in shelf waters off nw Spain : spatial and seasonal variability in relation to upwelling. *Hydrobiologia*, 341(3) :225–234.

Cité p. 22, 23, 171 et 182.

Bode, A. and Varela, M. (1998). Primary production and phytoplankton in three galician rias altas (nw Spain) : seasonal and spatial variability. *Scientia Marina*, 62(4) :319–330.

Cité p. 22, 23, 171 et 182.

Bode, A., Varela, M., Barquero, S., Ossorio-Alvarez, M. T., and Gonzalez, N. (1998). Preliminary studies on the export of organic matter during phytoplankton blooms off la coruña (northwestern Spain). *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 78 :1–15.

Cité p. 182.

Bogus, K. A., Zonneveld, K. A. F., Fischer, D., Kasten, S., Bohrmann, G., and Versteegh, G. J. M. (2012). The effect of meter-scale lateral oxygen gradients at the sediment-water interface on selected organic matter based alteration, productivity and temperature proxies. *Biogeosciences*, 9(4) :1553–1570.

Cité p. 88 et 139.

Böhm, E., Lippold, J., Gutjahr, M., Frank, M., Blaser, P., Antz, B., Fohlmeister, J., Frank, N., Andersen, M. B., and Deininger, M. (2015). Strong and deep Atlantic meridional overturning circulation during the last glacial cycle. *Nature*, 517(7532) :73–76.

Cité p. 6, 9, 10, 26, 27, 172, 189 et 190.

Bond, G., Broecker, W., Johnsen, S., Mcmanus, J., Labeyrie, L., Jouzel, J., and Bonani, G. (1993). Correlations Between Climate Records from North-Atlantic Sediments and Greenland Ice. *Nature*, 365(6442) :143–147.

Cité p. 8 et 9.

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., and Ivy, S. (1992). Evidence for Massive Discharges of Icebergs into the North-Atlantic Ocean During the Last Glacial Period. *Nature*, 360(6401) :245–249.

Cité p. 9, 74, 86, 89, 97 et 140.

Bond, G. and Lotti, R. (1995). Iceberg Discharges into the North-Atlantic on Millennial Time Scales During the Last Glaciation. *Science*, 267(5200) :1005–1010.

Cité p. 10, 86, 89 et 140.

Bopp, L., Kohfeld, K. E., Le Quéré, C. L., and Aumont, O. (2003). Dust impact on marine biota and atmospheric CO<sub>2</sub> during glacial periods. *Paleoceanography*, 18(2). 1046.

Cité p. 72.

Boyle, E. (1995). Last-Glacial-Maximum North-Atlantic Deep-Water - On, Off or somewhere in-between. *Philosophical transactions of the Royal Society of London series B-Biological Sciences*, 348(1324) :243–253.

Cité p. 26, 172 et 189.

Brady, E. C. and Otto-Bliesner, B. L. (2011). The role of meltwater-induced subsurface ocean warming in regulating the atlantic meridional overturning in glacial climate simulations. *Climate Dynamics*, 37(7-8) :1517–1532.

Cité p. 10, 193, 195 et 207.

Brambilla, E., Talley, L. D., and Robbins, P. E. (2008). Subpolar mode water in the northeastern atlantic : 2. origin and transformation. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 113(C4).

Cité p. 19, 170 et 189.

Brassell, S., Eglinton, G., Marlowe, I., Pflaumann, U., and Sarnthein, M. (1986). Molecular Stratigraphy - a New Tool for Climatic Assessment. *Nature*, 320(6058) :129–133.

Cité p. 12, 86, 132 et 168.

Brochier-Armanet, C., Boussau, B., Gribaldo, S., and Forterre, P. (2008). Mesophilic crenarchaeota : proposal for a third archaeal phylum, the thaumarchaeota. *Nature Reviews Microbiology*, 6(3) :245–252.

Cité p. 12, 136 et 168.

Broecker, W. (2003). Does the trigger for abrupt climate change reside in the ocean or in the atmosphere ? *Science*, 300(5625) :1519–1522.

Cité p. 9.

Broerse, A., Brummer, G.-J., and Hinte, J. (2000a). Coccolithophore export production in response to monsoonal upwelling off somalia (northwestern indian ocean). *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 47(9-11) :2179 – 2205.

Cité p. 134.

Broerse, A., Ziveri, P., and Honjo, S. (2000b). Coccolithophore (-caco3) flux in the sea of okhotsk : seasonality, settling and alteration processes. *Marine Micropaleontology*, 39(1-4) :179 – 200.

Cité p. 134 et 135.

Broerse, A. T., Ziveri, P., van Hinte, J. E., and Honjo, S. (2000c). Coccolithophore export production, species composition, and coccolith-caco3 fluxes in the {NE} atlantic (34°n 21°w and 48°n 21°w). *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 47(9-11) :1877 – 1905.

Cité p. 134 et 135.

Bryden, H. L., Longworth, H. R., and Cunningham, S. A. (2007). Slowing of the atlantic meridional overturning circulation at 25°n. *Nature*, 438(7068) :655–657.

Cité p. 198.

Cabeçadas, G., Brogueira, M. J., Cavaco, M. H., and Goncalves, C. (2010). Chemical Signature of Intermediate Water Masses along Western Portuguese Margin. *Journal of Oceanography*, 66(2) :201–210. WOS :000274902400005.

Cité p. 20 et 171.

Cabeçadas, G., Brogueira, M. J., and Goncalves, C. (2003). Intermediate water masses off south-southwest Portugal : Chemical tracers. *Journal of Marine Research*, 61(4) :539–552. WOS :000185682600006.

Cité p. 20 et 171.



Cabeçadas, G., José Brogueira, M., and Gonçalves, C. (2002). The chemistry of Mediterranean outflow and its interactions with surrounding waters. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 49(19) :4263–4270.

Cité p. 20 et 171.

Cachão, M. and Moita, M. (2000). *Coccolithus pelagicus*, a productivity proxy related to moderate fronts off western iberia. *Marine Micropaleontology*, 39(1-4) :131 – 155.

Cité p. 135.

Cachão, M. and Oliveira, A. (2000). Coccoliths versus coccospheres : approaching the ecological performance of coccolithophores. *Journal of Nannoplankton Research*, 22 :29–34.

Cité p. 135.

Cachão, M., Oliveira, A., and Vitorino, J. (2000). Sub-tropical winter guests, offshore portugal. *Journal of Nannoplankton Research*, 22 :19–26.

Cité p. 135.

Cacho, I., Grimalt, J. O., Canals, M., Sbaffi, L., Shackleton, N. J., Schönfeld, J., and Zahn, R. (2001). Variability of the western Mediterranean Sea surface temperature during the last 25,000 years and its connection with the Northern Hemisphere climatic changes. *Paleoceanography*, 16(1) :40–52.

Cité p. 140.

Cacho, I., Grimalt, J. O., Pelejero, C., Canals, M., Sierro, F. J., Flores, J. A., and Shackleton, N. (1999). Dansgaard-Oeschger and Heinrich event imprints in Alboran Sea paleotemperatures. *Paleoceanography*, 14(6) :698–705.

Cité p. 9 et 117.

Cardinal, D., Hamelin, B., Bard, E., and Patzold, J. (2001). Sr/Ca, U/Ca and delta O-18 records in recent massive corals from Bermuda : relationships with sea surface temperature. *Chemical Geology*, 176(1-4) :213–233.

Cité p. 117.

Casey, K. S., Brandon, T. B., Cornillon, P., and Evans, R. (2010). The Past, Present, and Future of the AVHRR Pathfinder SST Program. In Barale, V., Gower, J., and Alberotanza, L., editors, *Oceanography from Space*, pages 273–287. Springer Netherlands, Dordrecht.

Cité p. 102.

Casey, K. S. and Cornillon, P. (1999). A comparison of satellite and in situ-based sea surface temperature climatologies. *Journal of Climate*, 12(6) :1848–1863.

Cité p. 102, 104, 111, 147 et 173.

Castañeda, I. S., Schefuß, E., Pätzold, J., Sinninghe Damsté, J. S., Weldeab, S., and Schouten, S. (2010). Millennial-scale sea surface temperature changes in the eastern Mediterranean (Nile River Delta region) over the last 27,000 years. *Paleoceanography*, 25 :13 PP.

Cité p. 17, 87, 88 et 138.

Cayre, O., Lancelot, Y., and Vincent, E. (1999). Paleoceanographic reconstructions from planktonic foraminifera off the Iberian Margin : Temperature, salinity, and Heinrich events. *Paleoceanography*, 14(3) :384–396.

Cité p. 11, 27, 28, 36, 86, 90, 91, 118, 123, 132, 174 et 197.

Chen, W., Mohtadi, M., Schefuü, E., and Mollenhauer, G. (2014). Organic-geochemical proxies of sea surface temperature in surface sediments of the tropical eastern indian ocean. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 88 :17 – 29.

Cité p. 17.

Cheng, H., Edwards, R. L., Broecker, W. S., Denton, G. H., Kong, X., Wang, Y., Zhang, R., and Wang, X. (2009). Ice Age Terminations. *Science*, 326(5950) :248–252.

Cité p. 6, 8, 34, 39, 91 et 123.

Chong, P. L.-G. (2010). Archaeobacterial bipolar tetraether lipids : Physico-chemical and membrane properties. *Chemistry and Physics of Lipids*, 163(3) :253–265.

Cité p. 136.

Christodoulou, S., Joux, F., Marty, J.-C., Sempéré, R., and Rontani, J.-F. (2010). Comparative study of UV and visible light induced degradation of lipids in non-axenic senescent cells of *Emiliana huxleyi*. *Marine Chemistry*, 119(1–4) :139–152.

Cité p. 54 et 65.

Church, J., Clark, P., Cazenave, A., Gregory, J., Jevrejeva, S., Levermann, A., Merrifield, M., Milne, G., Nerem, R., Nunn, P., Payne, A., Pfeffer, W., Stammer, D., and Unnikrishnan, A. (2013). *Climate Change 2013 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. T.F. Stocker and D. Qin and G.-K. Plattner and M. Tignor and S.K. Allen and J. Boschung and A. Nauels and Y. Xia and V. Bex and P.M. Midgley, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, cambridge university press edition.

Cité p. 181.

Church, M. J., Wai, B., Karl, D. M., and DeLong, E. F. (2010). Abundances of crenarchaeal amoA genes and transcripts in the pacific ocean. *Environmental Microbiology*, 12(3) :679–688.

Cité p. 137.

Clement, A. C. and Peterson, L. C. (2008). Mechanisms of abrupt climate change of the last glacial period. *Reviews of Geophysics*, 46 :39 PP.

Cité p. 9.

Collins, J. A., Schefuü, E., Heslop, D., Mulitza, S., Prange, M., Zabek, M., Tjallingii, R., Dokken, T. M., Huang, E., Mackensen, A., Schulz, M., Tian, J., Zarriess, M., and Wefer, G. (2011). Interhemispheric symmetry of the tropical african rainbelt over the past 23,000 years. *Nature Geoscience*, 4(1) :42–45.

Cité p. 189.

Conte, M., Thompson, A., and Eglinton, G. (1994). Primary production of lipid biomarker compounds by *emiliana-huxleyi* - results from an experimental mesocosm study in fjords of southwestern norway. *SARSIA*, 79(4) :319–331.

Cité p. 12, 133 et 168.

Conte, M., Weber, J., King, L., and Wakeham, S. (2001). The alkenone temperature signal in western north atlantic surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(23) :4275 – 4287.

Cité p. 134.

## BIBLIOGRAPHIE

---

Conte, M., Weber, J., and Ralph, N. (1998a). Episodic particle flux in the deep sargasso sea : an organic geochemical assessment. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, 45(11) :1819–1841.

Cité p. 135.

Conte, M. H., Sicre, M., Ruhlemann, C., Weber, J., Schulte, S., Schulz-Bull, D., and 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.

Cité p. 12, 14, 55, 86, 103, 104, 105, 108, 109, 110, 117, 121, 132, 156, 158, 159, 168, 169, 173 et 180.

Conte, M. H., Thompson, A., Lesley, D., and Harris, R. P. (1998b). Genetic and physiological influences on the alkenone/alkenoate versus growth temperature relationship in *Emiliana huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 62(1) :51–68.

Cité p. 88.

Cortés, M. Y., Bollmann, J., and Thierstein, H. R. (2001). Coccolithophore ecology at the {HOT} station aloha, hawaii. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 48(8-9) :1957 – 1981.

Cité p. 134.

Cortijo, E., Yiou, P., Labeyrie, L., and Cremer, M. (1995). Sedimentary record of rapid climatic variability in the north atlantic ocean during the last glacial cycle. *Paleoceanography*, 10(5) :911–926.

Cité p. 9 et 183.

Cotte-Krief, M., Guieu, C., Thomas, A., and Martin, J. (2000). Sources of Cd, Cu, Ni and Zn in Portuguese coastal waters. *Marine Chemistry*, 71(3-4) :199–214.

Cité p. 22.

Criado-Aldeanueva, F., Garcia-Lafuente, J., Vargas, J. M., Del Rio, J., Sanchez, A., Delgado, J., and Sanchez, J. C. (2006a). Wind induced variability of hydrographic features and water masses distribution in the gulf of cadiz (sw iberia) from in situ data. *Journal of Marine Systems*, 63(3-4) :130–140.

Cité p. 142.

Criado-Aldeanueva, F., Garcia-Lafuente, J., Vargas, J. M., Del Rio, J., Vazquez, A., Reul, A., and Sanchez, A. (2006b). Distribution and circulation of water masses in the gulf of cadiz from in situ observations. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 53(11-13) :1144–1160.

Cité p. 142 et 157.

da Silva, A., Young, C., and Levitus, S. (1994). *Atlas of surface marine data 1994*. National Geophysical Data Center/NESDIS/NOAA/U.S. Department of Commerce, U.S. Department of Commerce NOAA NESDIS, ed. noaa atlas nesdis 10 edition.

Cité p. 73, 74, 96 et 143.

Daniau, A. L., Sánchez Goñi, M. F., Beaufort, L., Laggoun-Défarge, F., Loutre, M. F., and Duprat, J. (2007). Dansgaard–Oeschger climatic variability revealed by fire emissions in southwestern Iberia. *Quaternary Science Reviews*, 26(9–10) :1369–1383.

Cité p. 11, 91 et 172.

Daniault, N., Mazé, J. P., and Arhan, M. (1994). Circulation and mixing of Mediterranean water west of the Iberian Peninsula. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 41(11–12) :1685–1714.

Cité p. 20, 113, 142, 157 et 171.

Dansgaard, W., Johnsen, S., Clausen, H., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Hammer, C., and Oeschger, H. (1984). North Atlantic Climatic Oscillations Revealed by Deep Greenland Ice Cores. In Hansen, J. E. and Takahashi, T., editors, *Climate Processes and Climate Sensitivity*, volume 29, pages 288–298. American Geophysical Union, geophysical monograph series edition.

Cité p. 8.

Darfeuil, S., Ménot, G., Giraud, X., Rostek, F., Tachikawa, K., Garcia, M., and Bard, E. (subm). Sea surface temperature reconstruction over the last 70 ky off Portugal : biomarker data and regional modeling. *Paleoceanography*.

Cité p. 132, 133, 140, 143, 144, 156, 159, 169, 173, 180, 182 et 197.

de Abreu, L., Shackleton, N. J., Schönfeld, J., Hall, M., and Chapman, M. (2003). Millennial-scale oceanic climate variability off the Western Iberian margin during the last two glacial periods. *Marine Geology*, 196(1–2) :1–20.

Cité p. 41, 42, 45 et 132.

de la Torre, J. R., Walker, C. B., Ingalls, A. E., Koenneke, M., and Stahl, D. A. (2008). Cultivation of a thermophilic ammonia oxidizing archaeon synthesizing crenarchaeol. *Environmental Microbiology*, 10(3) :810–818.

Cité p. 136 et 137.

de Leeuw, J. W., v.d. Meer, F. W., Rijpstra, W. I. C., and Schenck, P. A. (1980). On the occurrence and structural identification of long chain unsaturated ketones and hydrocarbons in sediments. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12 :211–217.

Cité p. 12 et 86.

DeLong, E. (1998). Everything in moderation : Archaea as ‘non-extremophiles’. *Current Opinion in Genetics & Development*, 8(6) :649–654.

Cité p. 137.

DeLong, E., Franks, D., and Alldredge, A. (1993). Phylogenetic diversity of aggregate-attached vs free-living marine bacterial assemblages. *Limnology and Oceanography*, 38(5) :924–934.

Cité p. 137.

Denton, G. H., Anderson, R. F., Toggweiler, J. R., Edwards, R. L., Schaefer, J. M., and Putnam, A. E. (2010). The last glacial termination. *Science*, 328(5986) :1652–1656.

Cité p. 9.

Dykoski, C. A., Edwards, R. L., Cheng, H., Yuan, D., Cai, Y., Zhang, M., Lin, Y., Qing, J., An, Z., and Revenaugh, J. (2005). A high-resolution, absolute-dated Holocene and deglacial Asian monsoon record from Dongge Cave, China. *Earth and Planetary Science Letters*, 233(1–2) :71–86.

Cité p. 8, 34, 39 et 91.

Elderfield, H. and Ganssen, G. (2000). Past temperature and  $\delta^{18}\text{O}$  of surface ocean waters inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios. *Nature*, 405(6785) :442–445.

Cité p. 11.

EPICA Community Members, Augustin, L., Barbante, C., Barnes, P., Barnola, J., Bigler, M., Castellano, E., Cattani, O., Chappellaz, J., DahlJensen, D., Delmonte, B., Dreyfus, G., Durand, G., Falourd, S., Fischer, H., Fluckiger, J., Hansson, M., Huybrechts, P., Jugie, R., Johnsen, S., Jouzel, J., Kaufmann, P., Kipfstuhl, J., Lambert, F., Lipenkov, V., Littot, G., Longinelli, A., Lorrain, R., Maggi, V., Masson-Delmotte, V., Miller, H., Mulvaney, R., Oerlemans, J., Oerter, H., Orombelli, G., Parrenin, F., Peel, D., Petit, J., Raynaud, D., Ritz, C., Ruth, U., Schwander, J., Siegenthaler, U., Souchez, R., Stauffer, B., Steffensen, J., Stenni, B., Stocker, T., Tabacco, I., Udisti, R., van de Wal, R., van den Broeke, M., Weiss, J., Wilhelms, F., Winther, J., Wolff, E., and Zucchelli, M. (2004). Eight glacial cycles from an antarctic ice core. *Nature*, 429(6992) :623–628.

Cité p. 6, 8, 9, 175, 177 et 197.

Epstein, B. L., D'Hondt, S., Quinn, J. G., Zhang, J., and Hargraves, P. E. (1998). An effect of dissolved nutrient concentrations on alkenone-based temperature estimates. *Paleoceanography*, 13(2) :122–126.

Cité p. 87.

Eynaud, F., de Abreu, L., Voelker, A., Schönfeld, J., Salgueiro, E., Turon, J.-L., Penaud, A., Toucanne, S., Naughton, F., Sánchez Goñi, M. F., Malaizé, B., and Cacho, I. (2009). Position of the Polar Front along the western Iberian margin during key cold episodes of the last 45 ka. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 10(7).

Cité p. 11, 25, 26, 27, 89, 90, 91, 118, 140, 147, 171 et 172.

Eynaud, F., Turon, J. L., Sánchez-Goñi, M. F., and Gendreau, S. (2000). Dinoflagellate cyst evidence of 'Heinrich-like events' off Portugal during the Marine Isotopic Stage 5. *Marine Micropaleontology*, 40(1-2) :9–21.

Cité p. 11, 28, 90, 91, 174, 194 et 197.

Fallet, U., Ullgren, J. E., Castañeda, I. S., van Aken, H. M., Schouten, S., Ridderinkhof, H., and Brummer, G.-J. A. (2011). Contrasting variability in foraminiferal and organic paleotemperature proxies in sedimenting particles of the Mozambique Channel (SW Indian Ocean). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 :5834–5848.

Cité p. 138.

Fiuza, A. (1984). *Hidrologica e Dinamica das Aguas Costeiras de Portugal*, PhD thesis. PhD thesis, Univ. de Lisboa, Lisbon.

Cité p. 18, 20, 22, 89, 90, 140, 142 et 171.

Fiuza, A., Macedo, M., and Guerreiro, R. (1982). Climatological space and time variation of the Portuguese coastal upwelling. *Oceanologica Acta*, 5(1) :15–30.

Cité p. 89, 140 et 171.

Fíúza, A. F., Hamann, M., Ambar, I., Díaz del Río, G., González, N., and Cabanas, J. M. (1998). Water masses and their circulation off western Iberia during May 1993. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 45(7) :1127–1160.

Cité p. 20, 22, 89, 140 et 171.

Fleitmann, D., Cheng, H., Badertscher, S., Edwards, R. L., Mudelsee, M., Goektuerk, O. M., Fankhauser, A., Pickering, R., Raible, C. C., Matter, A., Kramers, J., and Tuysuz, O. (2009). Timing and climatic impact of Greenland interstadials recorded in stalagmites from northern Turkey. *Geophysical Research Letters*, 36. WOS :000270696200005.

Cité p. 9 et 34.

Francis, C. A., Roberts, K. J., Beman, J. M., Santoro, A. E., and Oakley, B. B. (2005). Ubiquity and diversity of ammonia-oxidizing archaea in water columns and sediments of the ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(41) :14683–14688. WOS :000232603600038.

Cité p. 137 et 178.

Frank, N., Freiwald, A., Lopez Correa, M., Wienberg, C., Eisele, M., Hebbeln, D., Van Rooij, D., Henri t, J.-P., Colin, C., van Weering, T., de Haas, H., Buhl-Mortensen, P., Roberts, J. M., De Mol, B., Douville, E., Blamart, D., and Hatte, C. (2011). Northeastern atlantic cold-water coral reefs and climate. *Geology*, 39(8) :743–746.

Cité p. 182.

Freitas, P. S. and Abrantes, F. (2002). Suspended particulate matter in the mediterranean water at the gulf of cadiz and off the southwest coast of the iberian peninsula. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 49(19) :4245 – 4261.

Cité p. 182.

Galand, P. E., Gutierrez-Provecho, C., Massana, R., Gasol, J. M., and Casamayor, E. O. (2010). Inter-annual recurrence of archaeal assemblages in the coastal nw mediterranean sea (blanes bay microbial observatory). *Limnology and Oceanography*, 55(5) :2117–2125.

Cité p. 138.

Ganopolski, A. and Rahmstorf, S. (2001). Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model. *Nature*, 409(6817) :153–158.

Cité p. 9, 117 et 172.

Garcia, H., Locarnini, R., Boyer, T., and Antonov, J. (2006a). *World Ocean Atlas 2005, Volume 3 : Dissolved Oxygen, Apparent Oxygen Utilization, and Oxygen Saturation*. S. Levitus, U.S. Gov. Printing Office, Washington, D.C., ed. noaa atlas nesdis 63 edition.

Cité p. 73, 74 et 143.

Garcia, H., Locarnini, R., Boyer, T., and Antonov, J. (2006b). *World Ocean Atlas 2005, Volume 4 : Nutrients (phosphate, nitrate, silicate)*. S. Levitus, U.S. Gov. Printing Office, Washington, D.C., ed. noaa atlas nesdis 64 edition.

Cité p. 73, 74 et 143.

Gebbie, G. and Huybers, P. (2012). The mean age of ocean waters inferred from radiocarbon observations : Sensitivity to surface sources and accounting for mixing histories. *Journal of Physical Oceanography*, 42(2) :291–305.

Cité p. 191.

Gherardi, J., Labeyrie, L., McManus, J., Francois, R., Skinner, L., and Cortijo, E. (2005). Evidence from the Northeastern Atlantic basin for variability in the rate of the meridional overturning circulation through the last deglaciation. *Earth and Planetary Science Letters*, 240(3-4) :710–723.

Cité p. 27, 74, 97 et 172.

Gherardi, J.-M., Labeyrie, L., Nave, S., Francois, R., McManus, J. F., and Cortijo, E. (2009). Glacial-interglacial circulation changes inferred from 231pa/230th sedimentary record in the north atlantic region. *Paleoceanography*, 24(2).

Cité p. 27, 172 et 192.

Giraud, X. (2006). Modelling an alkenone-like proxy record in the NW African upwelling. *Biogeosciences*, 3(3) :251–269.

Cité p. 133.

Giraud, X. and Paul, A. (2010). Interpretation of the paleo-primary production record in the NW African coastal upwelling system as potentially biased by sea level change. *Paleoceanography*, 25.

Cité p. 26.

Gong, C. and Hollander, D. J. (1999). Evidence for differential degradation of alkenones under contrasting bottom water oxygen conditions : Implication for paleotemperature reconstruction. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 63(3-4) :405–411.

Cité p. 88.

Goni, M. A., Woodworth, M. P., Aceves, H. L., Thunell, R. C., Tappa, E., Black, D., Müller-Karger, F., Astor, Y., and Varela, R. (2004). Generation, transport, and preservation of the alkenone-based UK'37 sea surface temperature index in the water column and sediments of the Cariaco Basin (Venezuela). *Global Biogeochemical Cycles*, 18(2).

Cité p. 88.

Gouzy, A., Malaize, B., Pujol, C., and Charlier, K. (2004). Climatic pause during Termination II identified in shallow and intermediate waters off the Iberian margin. *Quaternary Science Reviews*, 23(14-15) :1523–1528.

Cité p. 27, 37, 42 et 45.

Grauel, A.-L., Leider, A., Goudeau, M.-L. S., Müller, I. A., Bernasconi, S. M., Hinrichs, K.-U., de Lange, G. J., Zonneveld, K. A., and Versteegh, G. J. (2013). What do SST proxies really tell us ? A high-resolution multiproxy (UK'37, TEXH86 and foraminifera  $\delta 18\text{o}$ ) study in the gulf of taranto, central mediterranean sea. *Quaternary Science Reviews*, 73 :115–131.

Cité p. 17, 87, 88, 104, 115 et 138.

Grice, K., Breteler, W., Schouten, S., Grossi, V., de Leeuw, J., and Damste, J. (1998). Effects of zooplankton herbivory on biomarker proxy records. *Paleoceanography*, 13(6) :686–693.

Cité p. 135.

Grunert, P., Skinner, L., Hodell, D. A., and Piller, W. E. (2015). A micropalaeontological perspective on export productivity, oxygenation and temperature in {NE} atlantic deep-waters across terminations I and {II}. *Global and Planetary Change*, 131 :174 – 191.

Cité p. 27 et 172.

Guerreiro, C., Oliveira, A., de Stigter, H., Cachao, M., Sa, C., Borges, C., Cros, L., Santos, A., Fortunato, J.-M., and Rodrigues, A. (2013). Late winter coccolithophore bloom off central portugal in response to river discharge and upwelling. *Continental Shelf Research*, 59 :65–83.

Cité p. 23 et 135.

Guerreiro, C., Sa, C., de Stigter, H., Oliveira, A., Cachao, M., Cros, L., Borges, C., Quaresma, L., Santos, A. I., Fortunato, J.-M., and Rodrigues, A. (2014). Influence of the nazare canyon, central portuguese margin, on late winter coccolithophore assemblages. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 104(SI) :335–358.

Cité p. 135.

Guihou, A., Pichat, S., Govin, A., Nave, S., Michel, E., Duplessy, J.-C., Telouk, P., and Labeyrie, L. (2011). Enhanced atlantic meridional overturning circulation supports the last glacial inception. *Quaternary Science Reviews*, 30(13-14) :1576 – 1582.

Cité p. 6, 27, 28 et 192.

Guihou, A., Pichat, S., Nave, S., Govin, A., Labeyrie, L., Michel, E., and Waelbroeck, C. (2010). Late slowdown of the Atlantic Meridional Overturning Circulation during the Last Glacial Inception : New constraints from sedimentary ( $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ). *Earth and Planetary Science Letters*, 289(3-4) :520–529.

Cité p. 6, 28, 192 et 194.

Hall, I., Schmidt, S., McCave, I., and Reyss, J. (2000). Particulate matter distribution and disequilibrium along the Northern Iberian Margin : implications for particulate organic carbon export. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 47(4) :557–582.

Cité p. 182.

Hall, I. R. and McCave, I. N. (2000). Palaeocurrent reconstruction, sediment and thorium focussing on the Iberian margin over the last 140 ka. *Earth and Planetary Science Letters*, 178(1–2) :151–164.

Cité p. 39 et 124.

Hallam, S. J., Mincer, T. J., Schleper, C., Preston, C. M., Roberts, K., Richardson, P. M., and DeLong, E. F. (2006). Pathways of carbon assimilation and ammonia oxidation suggested by environmental genomic analyses of marine Crenarchaeota. *Plos Biology*, 4(4) :520–536. WOS :000237066500006.

Cité p. 137 et 178.

Hamanaka, J., Sawada, K., and Tanoue, E. (2000). Production rates of  $c\text{-}37$  alkenones determined by  $c\text{-}13$ -labeling technique in the euphotic zone of sagami bay, japan. *Organic Geochemistry*, 31(11) :1095–1102.

Cité p. 134.

Harada, N., Handa, N., Harada, K., and Matsuoka, H. (2001). Alkenones and particulate fluxes in sediment traps from the central equatorial pacific. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, 48(3) :891–907.

Cité p. 134 et 135.

Hatzenpichler, R., Lebedeva, E. V., Spieck, E., Stoecker, K., Richter, A., Daims, H., and Wagner, M. (2008). A moderately thermophilic ammonia-oxidizing crenarchaeote from a hot spring. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(6) :2134–2139.

Cité p. 137.

Heinrich, H. (1988). Origin and consequences of cyclic ice rafting in the Northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years. *Quaternary Research*, 29(2) :142–152.

Cité p. 9, 86, 89 et 140.

Helmke, P., Romero, O., and Fischer, G. (2005). Northwest African upwelling and its effect on offshore organic carbon export to the deep sea. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4) :n/a–n/a.

Cité p. 23.

Herbert, T. (2003). Alkenone Paleotemperature Determinations. In *Treatise on Geochemistry*, pages 391–432. Elsevier.



Cité p. 12, 17, 86 et 168.

Herfort, L., Schouten, S., Abbas, B., Veldhuis, M. J. W., Coolen, M. J. L., Wuchter, C., Boon, J. P., Herndl, G. J., and Sinninghe Damsté, J. S. (2007). Variations in spatial and temporal distribution of Archaea in the North Sea in relation to environmental variables. *FEMS Microbiology Ecology*, 62 :242–257.

Cité p. 119 et 138.

Herfort, L., Schouten, S., Boon, J., and Damste, J. (2006). Application of the TEX86 temperature proxy to the southern North Sea. *Organic Geochemistry*, 37(12) :1715–1726.

Cité p. 138.

Hernández-Almeida, I., Sierro, F.-J., Cacho, I., and Flores, J.-A. (2015). Subsurface north atlantic warming as a trigger of rapid cooling events : evidence from the early pleistocene (mis 31-19). *Climate of the Past*, 11(4) :687–696.

Cité p. 10, 193, 195 et 207.

Hernandez-Molina, F. J., Llave, E., Preu, B., Ercilla, G., Fontan, A., Bruno, M., Serra, N., Gomiz, J. J., Brackenridge, R. E., Sierro, F. J., Stow, D. a. V., Garcia, M., Juan, C., Sandoval, N., and Arnaiz, A. (2014). Contourite processes associated with the Mediterranean Outflow Water after its exit from the Strait of Gibraltar : Global and conceptual implications. *Geology*, 42(3) :227–230. WOS :000333244000023.

Cité p. 115.

Hernández-Sánchez, M. T., Woodward, E. M. S., Taylor, K. W. R., Henderson, G. M., and Pancost, R. D. (2014). Variations in GDGT distributions through the water column in the South East Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 132 :337–348.

Cité p. 88 et 104.

Herndl, G. J., Reinthaler, T., Teira, E., van Aken, H., Veth, C., Pernthaler, A., and Pernthaler, J. (2005). Contribution of Archaea to total prokaryotic production in the deep Atlantic Ocean. *Applied and Environmental Microbiology*, 71(5) :2303–2309.

Cité p. 13 et 87.

Hinnov, L. A., Schulz, M., and Yiou, P. (2002). Interhemispheric space-time attributes of the Dansgaard-Oeschger oscillations between 100 and 0 ka. *Quaternary Science Reviews*, 21(10) :1213 – 1228. Decadal-to-Millennial-Scale Climate Variability.

Cité p. 9, 91, 183 et 186.

Ho, S. L. and Laepple, T. (2015). Glacial cooling as inferred from marine temperature proxies TEX86 and UK'37. *Earth and Planetary Science Letters*, 409 :15–22.

Cité p. 17, 87, 88, 104, 114 et 115.

Ho, S. L., Yamamoto, M., Mollenhauer, G., and Minagawa, M. (2011). Core top TEX86 values in the south and equatorial Pacific. *Organic Geochemistry*, 42(1) :94–99. WOS :000286995900010.

Cité p. 138 et 169.

Hodell, D., Crowhurst, S., Skinner, L., Tzedakis, P. C., Margari, V., Channell, J. E., Kamenov, G., MacLachlan, S., and Rothwell, G. (2013a). Response of Iberian Margin sediments to orbital and suborbital forcing over the past 420 ka. *Paleoceanography*, 28(1) :185–199.

Cité p. 37, 91, 119, 123 et 132.

Hodell, D. A., Evans, H. F., Channell, J. E. T., and Curtis, J. H. (2010). Phase relationships of North Atlantic ice-rafted debris and surface-deep climate proxies during the last glacial period. *Quaternary Science Reviews*, 29(27–28) :3875–3886.

Cité p. 91.

Hodell, D. A., Lourens, L., Stow, D. A. V., Hernández-Molina, J., Alvarez Zarikian, C. A., and the Shackleton Site Project Members (2013b). The "shackleton site" (iodp site u1385) on the iberian margin. *Scientific Drilling*, 16 :13–19.

Cité p. 142, 160 et 169.

Hoefs, M., Schouten, S., deLeeuw, J., King, L., Wakeham, S., and Damste, J. (1997). Ether lipids of planktonic archaea in the marine water column. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(8) :3090–3095.

Cité p. 137 et 178.

Hollibaugh, J. T., Gifford, S., Sharma, S., Bano, N., and Moran, M. A. (2011). Metatranscriptomic analysis of ammonia-oxidizing organisms in an estuarine bacterioplankton assemblage. *Isme Journal*, 5(5) :866–878.

Cité p. 138.

Hopmans, E., Weijers, J., Schefuss, E., Herfort, L., Damste, J., and 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(1-2) :107–116.

Cité p. 15, 53, 89, 112 et 139.

Huguet, C., Cartes, J. E., Sinninghe Damsté, J. S., and Schouten, S. (2006a). Marine crenarchaeotal membrane lipids in decapods : Implications for the TEX86 paleothermometer. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7 :12 PP.

Cité p. 138, 168, 178 et 204.

Huguet, C., Hopmans, E. C., Febo-Ayala, W., Thompson, D. H., Damste, J. S. S., and Schouten, S. (2006b). An improved method to determine the absolute abundance of glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids. *Organic Geochemistry*, 37(9) :1036–1041.

Cité p. 53 et 95.

Huguet, C., Kim, J., Damste, J., and Schouten, S. (2006c). Reconstruction of sea surface temperature variations in the Arabian Sea over the last 23 kyr using organic proxies (TEX86 and UK'37)). *Paleoceanography*, 21(3).

Cité p. 17 et 87.

Huguet, C., Kim, J.-H., de Lange, G. J., Sinninghe Damsté, J. S., and Schouten, S. (2009). Effects of long term oxic degradation on the , TEX86 and BIT organic proxies. *Organic Geochemistry*, 40(12) :1188–1194.

Cité p. 88 et 139.

Huguet, C., Martrat, B., Grimalt, J. O., Sinninghe Damsté, J. S., and Schouten, S. (2011). Coherent millennial-scale patterns in UK'37 and TEXH86 temperature records during the penultimate interglacial-to-glacial cycle in the western Mediterranean. *Paleoceanography*, 26(2).

Cité p. 17, 87, 88, 104, 112, 115, 119 et 138.

Huguet, C., Schimmelmann, A., Thunell, R., Lourens, L. J., Sinninghe Damsté, J. S., and Schouten, S. (2007). A study of the TEX86 paleothermometer in the water column and sediments of the Santa Barbara Basin, California. *Paleoceanography*, 22(3) :n/a–n/a.

Cité p. 88, 138 et 169.

Imbrie, J., Hays, J., Martinson, D., McIntyre, A., Mix, A. C., Morley, J., Pisias, N. G., Prell, W. L., and Shackleton, N. J. (1984). The orbital theory of Pleistocene climate : support from a revised chronology of the marine  $\delta^{18}O$  record. In *Milankovitch and Climate*, pages 269–305. Berger et al., Boston, MA, reidel edition.

Cité p. 33 et 34.

Imbrie, J. and Kipp, N. (1971). *The Late Cenozoic Glacial Ages*. K.K. Turekian, yale university press, new haven and london edition.

Cité p. 11.

Incarbona, A., Martrat, B., Di Stefano, E., Grimalt, J. O., Pelosi, N., Patti, B., and Tranchida, G. (2010). Primary productivity variability on the Atlantic Iberian Margin over the last 70,000 years : Evidence from coccolithophores and fossil organic compounds. *Paleoceanography*, 25(2) :n/a–n/a.

Cité p. 10 et 132.

Ingalls, A. E., Huguet, C., and Truxal, L. T. (2012). Distribution of intact and core membrane lipids of archaeal glycerol dialkyl glycerol tetraethers among size-fractionated particulate organic matter in hood canal, puget sound. *Applied and Environmental Microbiology*, 78(5) :1480–1490.

Cité p. 137.

Ingalls, A. E., Shah, S. R., Hansman, R. L., Aluwihare, L. I., Santos, G. M., Druffel, E. R. M., and Pearson, A. (2006). Quantifying archaeal community autotrophy in the mesopelagic ocean using natural radiocarbon. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(17) :6442–6447.

Cité p. 13, 87, 137 et 178.

Jia, G., Zhang, J., Chen, J., Peng, P., and Zhang, C. L. (2012). Archaeal tetraether lipids record subsurface water temperature in the South China Sea. *Organic Geochemistry*, 50(0) :68–77.

Cité p. 17, 87, 88, 138 et 169.

Johnsen, S., Clausen, H., Dansgaard, W., Fuhrer, K., Gundestrup, N., Hammer, C., Iversen, P., Jouzel, J., Stauffer, B., and Steffensen, J. (1992). Irregular Glacial Interstadials Recorded in a New Greenland Ice Core. *Nature*, 359(6393) :311–313. WOS :A1992JP50300052.

Cité p. 33 et 34.

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., and Wolff, E. W. (2007). Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years. *Science*, 317(5839) :793–796. WOS :000248624500037.

Cité p. 6, 8, 175, 177 et 197.

Jung, M.-Y., Park, S.-J., Min, D., Kim, J.-S., Rijpstra, W. I. C., Sinninghe Damsté, J. S., Kim, G.-J., Madsen, E. L., and Rhee, S.-K. (2011). Enrichment and Characterization of an Autotrophic Ammonia-Oxidizing Archaeon of Mesophilic Crenarchaeal Group I.1a from an Agricultural Soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(24) :8635–8647.

Cité p. 137.

Jurgens, G., Glockner, F., Amann, R., Saano, A., Montonen, L., Likolammi, M., and Munster, U. (2000). Identification of novel archaea in bacterioplankton of a boreal forest lake by phylogenetic analysis and fluorescent in situ hybridization. *Fems Microbiology Ecology*, 34(1) :45–56.

Cité p. 137.

Kageyama, M., Braconnot, P., Bopp, L., Caubel, A., Foujols, M.-A., Guilyardi, E., Khodri, M., Lloyd, J., Lombard, F., Mariotti, V., Marti, O., Roy, T., and Woillez, M.-N. (2013a). Mid-Holocene and Last Glacial Maximum climate simulations with the IPSL model : part I : comparing IPSL-CM5A to IPSL-CM4. *Climate Dynamics*, 40(9-10) :2447–2468.

Cité p. 107.

Kageyama, M., Braconnot, P., Bopp, L., Mariotti, V., Roy, T., Woillez, M.-N., Caubel, A., Foujols, M.-A., Guilyardi, E., Khodri, M., Lloyd, J., Lombard, F., and Marti, O. (2013b). Mid-Holocene and last glacial maximum climate simulations with the IPSL model : part II : model-data comparisons. *Climate Dynamics*, 40(9-10) :2469–2495.

Cité p. 107 et 114.

Kageyama, M., Lâiné, A., Abe-Ouchi, A., Braconnot, P., Cortijo, E., Crucifix, M., de Vernal, A., Guiot, J., Hewitt, C. D., Kitoh, A., Kucera, M., Marti, O., Ohgaito, R., Otto-Bliesner, B., Peltier, W. R., Rosell-Melé, A., Vettoretti, G., Weber, S. L., and Yu, Y. (2006). Last Glacial Maximum temperatures over the North Atlantic, Europe and western Siberia : a comparison between PMIP models, MARGO sea–surface temperatures and pollen-based reconstructions. *Quaternary Science Reviews*, 25(17–18) :2082–2102.

Cité p. 106.

Kageyama, M., Mignot, J., Swingedouw, D., Marzin, C., Alkama, R., and Marti, O. (2009). Glacial climate sensitivity to different states of the Atlantic Meridional Overturning Circulation : results from the IPSL model. *Climate of the Past*, 5(3) :551–570.

Cité p. 73, 74, 97, 107 et 143.

Kageyama, M., Paul, A., Roche, D. M., and Van Meerbeeck, C. J. (2010). Modelling glacial climatic millennial-scale variability related to changes in the atlantic meridional overturning circulation : a review. *Quaternary Science Reviews*, 29(21-22, SI) :2931–2956.

Cité p. 9, 10, 193 et 208.

Kaiser, J., Ruggieri, N., Hefter, J., Siegel, H., Mollenhauer, G., Arz, H., and Lamy, F. (2014). Lipid biomarkers in surface sediments from the gulf of genoa, ligurian sea (nw mediterranean sea) and their potential for the reconstruction of palaeo-environments. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 89 :68 – 83.

Cité p. 17.

Karner, M. B., DeLong, E. F., and Karl, D. M. (2001). Archaeal dominance in the mesopelagic zone of the Pacific Ocean. *Nature*, 409(6819) :507–510.

Cité p. 13, 87, 137 et 168.

Keffer, T., Martinson, D., and Corliss, B. (1988). The position of the Gulf-Stream during Quaternary Glaciations. *Science*, 241(4864) :440–442.

Cité p. 25.

Kim, B. K., Jung, M.-Y., Yu, D. S., Park, S.-J., Oh, T. K., Rhee, S.-K., and Kim, J. F. (2011). Genome sequence of an ammonia-oxidizing soil archaeon, “candidatus nitrosoarchaeum koreensis” my1. *Journal of Bacteriology*, 193(19) :5539–5540.

Cité p. 137.

Kim, J.-G., Jung, M.-Y., Park, S.-J., Rijpstra, W. I. C., Damste, J. S. S., Madsen, E. L., Min, D., Kim, J.-S., Kim, G.-J., and Rhee, S.-K. (2012a). Cultivation of a highly enriched ammonia-oxidizing archaeon of thaumarchaeotal group I.1b from an agricultural soil. *Environmental Microbiology*, 14(6) :1528–1543. WOS :000304866600015.

Cité p. 88 et 137.

Kim, J.-H., Crosta, X., Michel, E., Schouten, S., Duprat, J., and Sinninghe Damsté, J. S. (2009a). Impact of lateral transport on organic proxies in the Southern Ocean. *Quaternary Research*, 71(2) :246–250.

Cité p. 139.

Kim, J.-H., Hugué, C., Zonneveld, K. A. F., Versteegh, G. J. M., Roeder, W., Sinninghe Damsté, J. S., and Schouten, S. (2009b). An experimental field study to test the stability of lipids used for the TEX86 and palaeothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(10) :2888–2898.

Cité p. 88 et 139.

Kim, J.-H., Romero, O. E., Lohmann, G., Donner, B., Laepple, T., Haam, E., and Sinninghe Damsté, J. S. (2012b). Pronounced subsurface cooling of North Atlantic waters off Northwest Africa during Dansgaard–Oeschger interstadials. *Earth and Planetary Science Letters*, 339–340(0) :95–102.

Cité p. 10, 17, 87, 88, 102, 103, 138, 169, 193 et 195.

Kim, J.-H., Schouten, S., Hopmans, E. C., Donner, B., and Sinninghe Damsté, J. S. (2008). Global sediment core-top calibration of the TEX86 paleothermometer in the ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(4) :1154–1173.

Cité p. 87, 102, 103, 132 et 169.

Kim, J.-H., Schouten, S., Rodrigo-Gámiz, M., Rampen, S., Marino, G., Hugué, C., Helmke, P., Buscail, R., Hopmans, E. C., Pross, J., Sangiorgi, F., Middelburg, J. B. M., and Sinninghe Damsté, J. S. (2015). Influence of deep-water derived isoprenoid tetraether lipids on the paleothermometer in the Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 150 :125–141.

Cité p. 15, 17, 89, 113, 117, 119, 139, 181, 182, 189, 204 et 206.

Kim, J.-H., van der Meer, J., Schouten, S., Helmke, P., Willmott, V., Sangiorgi, F., Koç, N., Hopmans, E. C., and 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(16) :4639–4654.

Cité p. xvii, 13, 14, 15, 17, 53, 55, 87, 95, 102, 103, 104, 105, 110, 111, 115, 116, 117, 133, 168, 169, 173, 180, 181 et 205.

Kindler, P., Guillevic, M., Baumgartner, M., Schwander, J., Landais, A., and Leuenberger, M. (2014). Temperature reconstruction from 10 to 120 kyr b2k from the ngr1p ice core. *Climate of the Past*, 10(2) :887–902.

Cité p. 118.

Könneke, M., Bernhard, A. E., de la Torre, J. R., Walker, C. B., Waterbury, J. B., and Stahl, D. A. (2005). Isolation of an autotrophic ammonia-oxidizing marine archaeon. *Nature*, 437(7058) :543–546.

Cité p. 13, 87 et 137.

Koopmans, M., SchaefferReiss, C., DeLeeuw, J., Lewan, M., Maxwell, J., Schaeffer, P., and Damste, J. (1997). Sulphur and oxygen sequestration of n-c-37 and n-c-38 unsaturated ketones in an immature kerogen and the release of their carbon skeletons during early stages of thermal maturation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61(12) :2397–2408.

Cité p. 135.

Kopp, R., Simons, F., Mitrovica, J., Maloof, A., and Oppenheimer, M. (2009). Probabilistic assessment of sea level during the last interglacial stage. *Nature*, 462(7275) :863–868.

Cité p. 27 et 181.

Kopp, R., Simons, F., Mitrovica, J., Maloof, A., and Oppenheimer, M. (2013). A probabilistic assessment of sea level variations within the last interglacial stage. *Geophysical Journal International*, 193 :711–716.

Cité p. 27 et 181.

Lam, P., Jensen, M. M., Lavik, G., McGinnis, D. F., Mueller, B., Schubert, C. J., Amann, R., Thamdrup, B., and Kuypers, M. M. M. (2007). Linking crenarchaeal and bacterial nitrification to anammox in the black sea. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(17) :7104–7109.

Cité p. 137.

Lebreiro, S., Moreno, J., Abrantes, F., and Pflaumann, U. (1997). Productivity and paleoceanographic implications on the Tore Seamount (Iberian Margin) during the last 225 kyr : Foraminiferal evidence. *Paleoceanography*, 12(5) :718–727.

Cité p. 27.

Lee, K. E., Kim, J.-H., Wilke, I., Helmke, P., and Schouten, S. (2008). A study of the alkenone, TEX86, and planktonic foraminifera in the Benguela Upwelling System : Implications for past sea surface temperature estimates. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9(10).

Cité p. 88, 138 et 169.

Lehtovirta-Morley, L. E., Stoecker, K., Vilcinskas, A., Prosser, J. I., and Nicol, G. W. (2011). Cultivation of an obligate acidophilic ammonia oxidizer from a nitrifying acid soil. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(38) :15892–15897.

Cité p. 137.

Leider, A., Hinrichs, K.-U., Mollenhauer, G., and Versteegh, G. J. (2010). Core-top calibration of the lipid-based and TEX86 temperature proxies on the southern Italian shelf (SW Adriatic Sea, Gulf of Taranto). *Earth and Planetary Science Letters*, 300(1-2) :112–124.

Cité p. 17, 87, 88 et 138.

Lengger, S. K., Hopmans, E. C., Reichart, G.-J., Nierop, K. G., Sinninghe Damsté, J. S., and Schouten, S. (2012). Intact polar and core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids in the Arabian Sea oxygen minimum zone. Part II : Selective preservation and degradation in sediments and consequences for the TEX86. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 98(0) :244–258.

Cité p. 88, 138 et 139.

Lengger, S. K., Hopmans, E. C., Sinninghe Damsté, J. S., and Schouten, S. (2014a). Impact of sedimentary degradation and deep water column production on GDGT abundance and distribution in surface sediments in the Arabian Sea : Implications for the TEX86 paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142 :386–399.

Cité p. 88 et 139.

Lengger, S. K., Kraaij, M., Tjallingii, R., Baas, M., Stuut, J.-B., Hopmans, E. C., Sinninghe Damsté, J. S., and Schouten, S. (2013). Differential degradation of intact polar and core glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids upon post-depositional oxidation. *Organic Geochemistry*, 65 :83–93.

Cité p. 88 et 139.

Lengger, S. K., Lipsewers, Y. A., de Haas, H., Sinninghe Damsté, J. S., and Schouten, S. (2014b). Lack of <sup>13</sup>C-label incorporation suggests low turnover rates of thaumarchaeal intact polar tetraether lipids in sediments from the Iceland shelf. *Biogeosciences*, 11(2) :201–216.

Cité p. 139.

Li, D., Zhao, M., Tian, J., and Li, L. (2013). Comparison and implication of TEX86 and UK'37 temperature records over the last 356 kyr of ODP Site 1147 from the northern South China Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 376 :213–223.

Cité p. 17, 87 et 88.

Lincoln, S. A., Wai, B., Eppley, J. M., Church, M. J., Summons, R. E., and DeLong, E. F. (2014). Planktonic Euryarchaeota are a significant source of archaeal tetraether lipids in the ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*.

Cité p. 89, 113, 139 et 204.

Lipp, J. S. and Hinrichs, K.-U. (2009). Structural diversity and fate of intact polar lipids in marine sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(22) :6816–6833.

Cité p. 88, 136 et 139.

Lipp, J. S., Morono, Y., Inagaki, F., and Hinrichs, K.-U. (2008). Significant contribution of Archaea to extant biomass in marine subsurface sediments. *Nature*, 454(7207) :991–994.

Cité p. 88 et 139.

Lisiecki, L. E. and Raymo, M. E. (2005). A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic delta O-18 records. *Paleoceanography*, 20(1). WOS :000226581600001.

Cité p. 5, 8, 33 et 34.

Liu, X., Lipp, J. S., and Hinrichs, K.-U. (2011). Distribution of intact and core GDGTs in marine sediments. *Organic Geochemistry*, 42(4) :368–375.

Cité p. 88 et 139.

Liu, Z., Otto-Bliesner, B. L., He, F., Brady, E. C., Tomas, R., Clark, P. U., Carlson, A. E., Lynch-Stieglitz, J., Curry, W., Brook, E., Erickson, D., Jacob, R., Kutzbach, J., and Cheng, J. (2009). Transient simulation of last deglaciation with a new mechanism for bølling-allerød warming. *Science*, 325(5938) :310–314.

Cité p. 193.

Llave, E., Schönfeld, J., Hernández-Molina, F. J., Mulder, T., Somoza, L., Díaz del Río, V., and Sánchez-Almazo, I. (2006). High-resolution stratigraphy of the Mediterranean outflow contourite system in the Gulf of Cadiz during the late Pleistocene : The impact of Heinrich events. *Marine Geology*, 227(3–4) :241–262.

Cité p. 172.

Locarnini, R., Mishonov, A., Antonov, J., Boyer, T., and Garcia, H. (2006). *World Ocean Atlas 2005, Volume 1 : Temperature*. S. Levitus, U.S. Gov. Printing Office, Washington, D.C., ed. noaa atlas nesdis 61 edition.

Cité p. 25, 73, 74, 96, 102, 105 et 143.

Locarnini, R., Mishonov, A., Antonov, J., Boyer, T., Garcia, H., Baranova, O., Zweng, M., and Johnson, D. (2010). *World Ocean Atlas 2009, Volume 1 : Temperature*. S. Levitus, U.S. Gov. Printing Office, Washington, D.C., ed. noaa atlas nesdis 69 edition.

Cité p. 17 et 170.

Long, J. A. and Stoy, P. C. (2013). Quantifying the periodicity of heinrich and dansgaard–oeschger events during marine oxygen isotope stage 3. *Quaternary Research*, 79(3) :413 – 423.

Cité p. 9 et 183.

Lopes dos Santos, R. A., Prange, M., Castañeda, I. S., Schefuß, E., Mulitza, S., Schulz, M., Niedermeyer, E. M., Sinninghe Damsté, J. S., and 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.

Cité p. 88, 138 et 169.

Lopes dos Santos, R. A., Spooner, M. I., Barrows, T. T., De Deckker, P., Sinninghe Damsté, J. S., and Schouten, S. (2013). Comparison of organic (UK'37, TEXH86, LDI) and faunal proxies (foraminiferal assemblages) for reconstruction of late Quaternary sea surface temperature variability from offshore southeastern Australia. *Paleoceanography*, 28(3) :377–387.

Cité p. 17, 87, 88 et 104.

López-García, J. M., Blain, H.-A., Bennàsar, M., Sanz, M., and Daura, J. (2013). Heinrich event 4 characterized by terrestrial proxies in southwestern Europe. *Clim. Past*, 9(3) :1053–1064.

Cité p. 115.

Louarn, E. and Morin, P. (2011). Antarctic Intermediate Water influence on Mediterranean Sea Water outflow. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 58(9) :932–942.

Cité p. 20 et 171.

Lü, X., Yang, H., Song, J., Versteegh, G. J. M., Li, X., Yuan, H., Li, N., Yang, C., Yang, Y., Ding, W., and Xie, S. (2014). Sources and distribution of isoprenoid glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs) in sediments from the east coastal sea of China : Application of GDGT-based paleothermometry to a shallow marginal sea. *Organic Geochemistry*, 75 :24–35.

Cité p. 88 et 138.

Lynch-Stieglitz, J., Adkins, J. F., Curry, W. B., Dokken, T., Hall, I. R., Herguera, J. C., Hirschi, J. J. M., Ivanova, E. V., Kissel, C., Marchal, O., Marchitto, T. M., McCave, I. N., McManus, J. F., Mulitza, S., Ninnemann, U., Peeters, F., Yu, E.-F., and Zahn, R. (2007). Atlantic meridional overturning circulation during the last glacial maximum. *Science*, 316(5821) :66–69.

Cité p. 26, 172 et 189.

Madureira, L., Conte, M., and Eglinton, G. (1995). Early diagenesis of lipid biomarker compounds in north-atlantic sediments. *Paleoceanography*, 10(3) :627–642.

Cité p. 136.



Manganelli, M., Malfatti, F., Samo, T. J., Mitchell, B. G., Wang, H., and Azam, F. (2009). Major role of microbes in carbon fluxes during austral winter in the southern drake passage. *Plos One*, 4(9).

Cité p. 119 et 138.

Marcott, S. A., Clark, P. U., Padman, L., Klinkhammer, G. P., Springer, S. R., Liu, Z., Otto-Bliesner, B. L., Carlson, A. E., Ungerer, A., Padman, J., He, F., Cheng, J., and Schmittner, A. (2011). Ice-shelf collapse from subsurface warming as a trigger for heinrich events. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(33) :13415–13419.

Cité p. 10, 193, 195 et 207.

Margari, V., Skinner, L. C., Tzedakis, P. C., Ganopolski, A., Vautravers, M., and Shackleton, N. J. (2010). The nature of millennial-scale climate variability during the past two glacial periods. *Nature Geoscience*, 3(2) :127–131.

Cité p. 132.

Mariotti, V. (2013). *Modélisation du cycle du carbone en climat glaciaire : état moyen et variabilité*. Thèse de Doctorat, Université de Versailles Saint-Quentin, LSCE, Gif-sur-Yvette.

Cité p. 72, 73 et 107.

Mariotti, V., Bopp, L., Tagliabue, A., Kageyama, M., and Swingedouw, D. (2012). Marine productivity response to Heinrich events : a model-data comparison. *Clim. Past*, 8(5) :1581–1598.

Cité p. 72, 73, 74, 97, 107, 110 et 143.

Marlowe, I., Brassell, S., Eglinton, G., and Green, J. (1984a). Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments. *Organic Geochemistry*, 6(0) :135 – 141.

Cité p. 133.

Marlowe, I., Green, J., Neal, A., Brassell, S., Eglinton, G., and Course, P. (1984b). Long-Chain (n-C37-C39) Alkenones in the Prymnesiophyceae - Distribution. *British Phycological Journal*, 19(3) :203–216.

Cité p. 12 et 86.

Martens-Habbena, W., Berube, P. M., Urakawa, H., de la Torre, J. R., and Stahl, D. A. (2009). Ammonia oxidation kinetics determine niche separation of nitrifying archaea and bacteria. *Nature*, 461(7266) :976–U234.

Cité p. 137 et 204.

Marti, O., Braconnot, P., Bellier, J., Benshila, R., Bony, S., Brockmann, P., Cadule, P., Caubel, A., Denvil, S., Dufresne, J.-L., Fairhead, L., Filiberti, M.-A., Foujols, M.-A., T. Fichefet, T., Friedlingstein, P., Gosse, H., Grandpeix, J.-Y., F. Hourdin, F., Krinner, G., Lévy, C., Madec, G., Musat, I., de Noblet, N., Polcher, J., and Talandier, C. (2006). The new IPSL climate system model : IPSL-CM4. *IPSL, Note du Pôle de Modélisation*, 26 :84.

Cité p. 73, 96 et 143.

Marti, O., Braconnot, P., Dufresne, J.-L., Bellier, J., Benshila, R., Bony, S., Brockmann, P., Cadule, P., Caubel, A., Codron, F., de Noblet, N., Denvil, S., Fairhead, L., Fichefet, T., Foujols, M.-A., Friedlingstein, P., Goosse, H., Grandpeix, J.-Y., Guilyardi, E., Hourdin, F., Idelkadi, A., Kageyama, M., Krinner, G., Levy, C., Madec, G., Mignot, J., Musat, I., Swingedouw, D., and Talandier, C. (2010). Key features of the IPSL ocean atmosphere model and its sensitivity to atmospheric resolution. *Climate Dynamics*, 34(1) :1–26.

Cité p. 73, 96 et 143.

- Martins, M., Salgueiro, E., Frontalini, F., Moreno, J., Soares, A., Mahiques, M., Silva, S., de Azevedo, C., and Dias, J. (2015). Atlantic sea surface temperatures estimated from planktonic foraminifera off the Iberian margin over the last 40 ka {BP}. *Marine Geology*, 367 :191 – 201.  
Cité p. 132, 179 et 180.
- Martinson, D., Pisias, N., Hays, J., Imbrie, J., Moore, T., and Shackleton, N. (1987). Age dating and the orbital theory of the ice ages - Development of a high-resolution-0 to 300,000-year chronostratigraphy. *Quaternary Research*, 27(1) :1–29.  
Cité p. 33 et 34.
- Martrat, B., Grimalt, J., Shackleton, N., de Abreu, L., Hutterli, M., and Stocker, T. (2007). Four climate cycles of recurring deep and surface water destabilizations on the Iberian margin. *Science*, 317(5837) :502–507.  
Cité p. 1, 6, 8, 11, 25, 26, 27, 36, 40, 44, 48, 49, 86, 99, 109, 123, 132, 140 et 174.
- Martrat, B., Jimenez-Amat, P., Zahn, R., and 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.  
Cité p. 27, 86 et 132.
- Marzin, C., Kallel, N., Kageyama, M., Duplessy, J.-C., and Braconnot, P. (2013). Glacial fluctuations of the Indian monsoon and their relationship with North Atlantic climate : new data and modelling experiments. *Climate of the Past*, 9(5) :2135–2151.  
Cité p. 107.
- Massana, R., Murray, A., Preston, C., and DeLong, E. (1997). Vertical distribution and phylogenetic characterization of marine planktonic archaea in the Santa Barbara Channel. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(1) :50–56.  
Cité p. 137 et 138.
- Mazé, J. P., Arhan, M., and Mercier, H. (1997). Volume budget of the eastern boundary layer off the Iberian Peninsula. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 44(9-10) :1543–1574.  
Cité p. 20, 21, 22, 89, 113, 140, 142, 157 et 171.
- McCaffrey, M., Farrington, J., and Repeta, D. (1990). The organic geochemistry of Peru margin surface sediments. 1. A comparison of the C-37 alkenone and historical El Niño records. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 54(6) :1671–1682.  
Cité p. 135.
- McCartney, M. S. and Talley, L. D. (1982). The subpolar mode water of the North Atlantic Ocean. *Journal of Physical Oceanography*, 12(11) :1169–1188.  
Cité p. 19, 170 et 189.
- McClain, C. R., Feldman, G. C., and Hooker, S. B. (2004). An overview of the SeaWiFS project and strategies for producing a climate research quality global ocean bio-optical time series. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 51(1-3) :5–42.  
Cité p. 25.

## BIBLIOGRAPHIE

---

McClymont, E. L., Ganeshram, R. S., Pichevin, L. E., Talbot, H. M., Dongen, B. E. v., Thunell, R. C., Haywood, A. M., Singarayer, J. S., and Valdes, P. J. (2012). Sea-surface temperature records of Termination 1 in the Gulf of California : Challenges for seasonal and interannual analogues of tropical Pacific climate change. *Paleoceanography*, 27 :15 PP.

Cité p. 17, 87, 88, 104, 115 et 138.

McClymont, E. L., Martinez-Garcia, A., and Rosell-Mele, A. (2007). Benefits of freeze-drying sediments for the analysis of total chlorins and alkenone concentrations in marine sediments. *Organic Geochemistry*, 38(6) :1002–1007.

Cité p. 50.

McManus, J. F., Francois, R., Gherardi, J. M., Keigwin, L. D., and Brown-Leger, S. (2004). Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate changes. *Nature*, 428(6985) :834–837.

Cité p. 6, 27, 74, 97 et 172.

Meese, D. A., Gow, A. J., Alley, R. B., Zielinski, G. A., Grootes, P. M., Ram, M., Taylor, K. C., Mayewski, P. A., and Bolzan, J. F. (1997). The Greenland Ice Sheet Project 2 depth-age scale : Methods and results. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 102(C12) :26411–26423. WOS :A1997YJ67100009.

Cité p. 33.

Ménot, G. and Bard, E. (2012). A precise search for drastic temperature shifts of the past 40,000 years in southeastern Europe. *Paleoceanography*, 27(2) :PA2210.

Cité p. 52, 95, 117 et 118.

Menot, G., Bard, E., Rostek, F., Weijers, J. W. H., Hopmans, E. C., Schouten, S., and Damste, J. S. S. (2006). Early reactivation of European rivers during the last deglaciation. *Science*, 313(5793) :1623–1625. WOS :000240498900041.

Cité p. 15.

Mignot, J., Ganopolski, A., and Levermann, A. (2007). Atlantic subsurface temperatures : Response to a shutdown of the overturning circulation and consequences for its recovery. *Journal of Climate*, 20(19) :4884–4898.

Cité p. 10, 193, 195 et 207.

Mincer, T. J., Church, M. J., Taylor, L. T., Preston, C., Kar, D. M., and DeLong, E. F. (2007). Quantitative distribution of presumptive archaeal and bacterial nitrifiers in monterey bay and the north pacific subtropical gyre. *Environmental Microbiology*, 9(5) :1162–1175.

Cité p. 137.

Moita, M. T., Silva, A., Palma, S., and Vilarinho, M. G. (2010). The coccolithophore summer-autumn assemblage in the upwelling waters of portugal : Patterns of mesoscale distribution (1985-2005). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 87(3) :411–419.

Cité p. 22, 23, 135 et 171.

Mollenhauer, G., Basse, A., Kim, J.-H., Sinninghe Damsté, J. S., and Fischer, G. (2015). A four-year record of UK'37- and TEX86-derived sea surface temperature estimates from sinking particles in the filamentous upwelling region off Cape Blanc, Mauritania. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 97 :67–79.

Cité p. 17, 89, 113, 117, 119, 138, 139, 169, 178, 182, 188, 189, 204 et 206.

Mollenhauer, G., Eglinton, T. I., Hopman, E. C., and Damste, J. S. S. (2008). A radiocarbon-based assessment of the preservation characteristics of crenarchaeol and alkenones from continental margin sediments. *Organic Geochemistry*, 39(8) :1039–1045.

Cité p. 88, 112, 139 et 204.

Mollenhauer, G., Inthorn, M., Vogt, T., Zabel, M., Damste, J., and Eglinton, T. (2007). Aging of marine organic matter during cross-shelf lateral transport in the Benguela upwelling system revealed by compound-specific radiocarbon dating. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8.

Cité p. 88.

Mollenhauer, G., McManus, J., Benthien, A., Muller, P., and Eglinton, T. (2006). Rapid lateral particle transport in the Argentine Basin : Molecular C-14 and Th-230(xs) evidence. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 53(7) :1224–1243.

Cité p. 88.

Montero-Serrano, J.-C., Frank, N., Colin, C., Wienberg, C., and Eisele, M. (2011). The climate influence on the mid-depth northeast atlantic gyres viewed by cold-water corals. *Geophysical Research Letters*, 38(19) :n/a–n/a.

Cité p. 26, 27, 172, 190, 192 et 208.

Moreno, E., Thouveny, N., Delanghe, D., McCave, I., and Shackleton, N. J. (2002). Climatic and oceanographic changes in the Northeast Atlantic reflected by magnetic properties of sediments deposited on the Portuguese Margin during the last 340 ka. *Earth and Planetary Science Letters*, 202(2) :465–480.

Cité p. 11, 39, 86, 91, 124 et 132.

Mosier, A. C., Allen, E. E., Kim, M., Ferriera, S., and Francis, C. A. (2012). Genome sequence of “candidate nitrosoarchaeum limnia” bg20, a low-salinity ammonia-oxidizing archaeon from the san francisco bay estuary. *Journal of Bacteriology*, 194(8) :2119–2120.

Cité p. 137.

Mouzdahir, A., Grossi, V., Bakkas, S., and Rontani, J.-F. (2001). Visible light-dependent degradation of long-chain alkenes in killed cells of *Emiliania huxleyi* and *Nannochloropsis salina*. *Phytochemistry*, 56(7) :677–684.

Cité p. 54 et 65.

Müller, P., Kirst, G., Ruhland, G., von Storch, I., and Rosell-Mele, A. (1998). Calibration of the alkenone paleotemperature index UK'37 based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60 degrees N-60 degrees S). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(10) :1757–1772.

Cité p. 12, 86, 103, 104, 108 et 132.

Müller, P. J. and Fischer, G. (2001). A 4-year sediment trap record of alkenones from the filamentous upwelling region off Cape Blanc, NW Africa and a comparison with distributions in underlying sediments. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 48(8) :1877–1903.

Cité p. 134, 135, 136, 151 et 204.

Murray, A., Preston, C., Massana, R., Taylor, L., Blakis, A., Wu, K., and DeLong, E. (1998). Seasonal and spatial variability of bacterial and archaeal assemblages in the coastal waters near anvers island, antarctica. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(7) :2585–2595.

Cité p. 119, 137 et 138.

Nakanishi, T., Yamamoto, M., Irino, T., and Tada, R. (2012a). Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers, alkenones and polyunsaturated fatty acids in suspended particulate organic matter in the East China Sea. *Journal of Oceanography*, 68(6) :959–970.

Cité p. 88 et 104.

Nakanishi, T., Yamamoto, M., Tada, R., and Oda, H. (2012b). Centennial-scale winter monsoon variability in the northern East China Sea during the Holocene. *Journal of Quaternary Science*, 27(9) :956–963.

Cité p. 17, 87, 88 et 115.

Nanninga, H. and Tyrrell, T. (1996). Importance of light for the formation of algal blooms by *emiliania huxleyi*. *Marine Ecology Progress Series*, 136(1-3) :195–203.

Cité p. 134.

National Geophysical Data Center, N. D. o. C. (2001). ETOPO2, Global 2 Arc-minute Ocean Depth and Land Elevation from the US National Geophysical Data Center (NGDC).

Cité p. 72 et 96.

Naughton, F., Sánchez Go ni, M. F., Desprat, S., Turon, J., Duprat, J., Malaize, B., Joli, C., Cortijo, E., Drago, T., and Freitas, M. (2007). Present-day and past (last 25 000 years) marine pollen signal off western Iberia. *Marine Micropaleontology*, 62(2) :91–114.

Cité p. 28.

Naughton, F., Sánchez Go ni, M. F., Kageyama, M., Bard, E., Duprat, J., Cortijo, E., Desprat, S., Malaizé, B., Joly, C., Rostek, F., and Turon, J. L. (2009). Wet to dry climatic trend in north-western Iberia within Heinrich events. *Earth and Planetary Science Letters*, 284(3–4) :329–342.

Cité p. 43, 45, 53 et 140.

Navarro, G. and Ruiz, J. (2006). Spatial and temporal variability of phytoplankton in the Gulf of Cádiz through remote sensing images. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 53(11-13) :1241–1260.

Cité p. 22, 23, 89, 112, 140 et 171.

NEEM Community, M. (2013). Eemian interglacial reconstructed from a Greenland folded ice core. *Nature*, 493(7433) :489–494.

Cité p. 94.

NGRIP members, Andersen, K. K., Azuma, N., Barnola, J.-M., Bigler, M., Biscaye, P., Caillon, N., Chappellaz, J., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Fischer, H., Fl ckiger, J., Fritzsche, D., Fujii, Y., Goto-Azuma, K., Gr nvold, K., Gundestrup, N. S., Hansson, M., Huber, C., Hvidberg, C. S., Johnsen, S. J., Jonsell, U., Jouzel, J., Kipfstuhl, S., Landais, A., Leuenberger, M., Lorrain, R., Masson-Delmotte, V., Miller, H., Motoyama, H., Narita, H., Popp, T., Rasmussen, S. O., Raynaud, D., Rothlisberger, R., Ruth, U., Samyn, D., Schwander, J., Shoji, H., Siggard-Andersen, M.-L., Steffensen, J. P., Stocker, T., Sveinbj rnsd ttir, A. E., Svensson, A., Takata, M., Tison, J.-L., Thorsteinsson, T., Watanabe, O., Wilhelms, F., and White, J. W. C. (2004). High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. *Nature*, 431(7005) :147–151.

Cité p. 8.

- Nieto-Moreno, V., Martínez-Ruiz, F., Willmott, V., García-Orellana, J., Masqué, P., and Sinninghe Damsté, J. (2013). Climate conditions in the westernmost Mediterranean over the last two millennia : An integrated biomarker approach. *Organic Geochemistry*, 55 :1–10.  
Cité p. 17, 87, 88, 104, 111, 112, 113, 115 et 138.
- Nishida, S. (1986). Nannoplakton flora in the southern ocean, with special reference to siliceous varieties. *Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue. Jpn.*, 40 :56–68.  
Cité p. 118 et 134.
- Nolasco, R., Pires, A. C., Cordeiro, N., Le Cann, B., and Dubert, J. (2013). A high-resolution modeling study of the Western Iberian Margin mean and seasonal upper ocean circulation. *Ocean Dynamics*, 63(9-10) :1041–1062.  
Cité p. 71, 72 et 96.
- Nurnberg, D., Bijma, J., and Hemleben, C. (1996). Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(5) :803–814. WOS :A1996TY43300005.  
Cité p. 11.
- O'Brien, C. L., Foster, G. L., Martinez-Boti, M. A., Abell, R., Rae, J. W. B., and Pancost, R. D. (2014). High sea surface temperatures in tropical warm pools during the Pliocene. *Nature Geoscience*, 7(8) :607–612.  
Cité p. 17, 87, 104 et 115.
- Ochsenreiter, T., Selezi, D., Quaiser, A., Bonch-Osmolovskaya, L., and Schleper, C. (2003). Diversity and abundance of crenarchaeota in terrestrial habitats studied by 16s rna surveys and real time pcr. *Environmental Microbiology*, 5(9) :787–797.  
Cité p. 137.
- Ohkouchi, N., Eglinton, T. I., Keigwin, L. D., and Hayes, J. M. (2002). Spatial and temporal offsets between proxy records in a sediment drift. *Science*, 298(5596) :1224–1227.  
Cité p. 88.
- Okada, H. and Honjo, S. (1973). Distribution of oceanic coccolithophorids in pacific. *Deep-Sea Research*, 20(4) :355–&.   
Cité p. 133.
- Okada, H. and McIntyre, A. (1979). Seasonal distribution of modern coccolithophores in the western north-atlantic ocean. *Marine Biology*, 54(4) :319–328.  
Cité p. 134.
- Olli, K., Wexels Riser, C., Wassmann, P., Ratkova, T., Arashkevich, E., and Pasternak, A. (2001). Vertical flux of biogenic matter during a Lagrangian study off the NW Spanish continental margin. *Progress in Oceanography*, 51(2–4) :443–466.  
Cité p. 23.
- Otto-Bliesner, B. L., Schneider, R., Brady, E. C., Kucera, M., Abe-Ouchi, A., Bard, E., Braconnot, P., Crucifix, M., Hewitt, C. D., Kageyama, M., Marti, O., Paul, A., Rosell-Mele, A., Waelbroeck, C., Weber, S. L., Weinelt, M., and Yu, Y. (2009). A comparison of PMIP2 model simulations and the MARGO proxy reconstruction for tropical sea surface temperatures at last glacial maximum. *Climate Dynamics*, 32(6) :799–815.

Cité p. 107.

Ouverney, C. and Fuhrman, J. (2000). Marine planktonic archaea take up amino acids. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(11) :4829+.

Cité p. 137 et 178.

Paillard, D., Labeyrie, L., and Yiou, P. (1996). Macintosh program performs time-series analysis. *Eos Transactions AGU*, 77(379).

Cité p. 39, 41, 91, 94, 169, 183, 184, 185 et 187.

Pailler, D. and Bard, E. (2002). High frequency palaeoceanographic changes during the past 140000 yr recorded by the organic matter in sediments of the Iberian Margin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 181(4) :431–452.

Cité p. 11, 22, 25, 26, 27, 28, 36, 37, 38, 45, 50, 53, 54, 56, 86, 89, 90, 91, 92, 94, 95, 99, 109, 118, 119, 123, 124, 125, 132, 140, 147, 171, 172, 174, 177, 178, 179 et 197.

Park, B.-J., Park, S.-J., Yoon, D.-N., Schouten, S., Sinninghe Damste, J. S., and Rhee, S.-K. (2010). Cultivation of Autotrophic Ammonia-Oxidizing Archaea from Marine Sediments in Coculture with Sulfur-Oxidizing Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 76(22) :7575–7587.

Cité p. 137.

Patton, G. M., Martin, P. A., Voelker, A., and Salgueiro, E. (2011). Multiproxy comparison of oceanographic temperature during Heinrich Events in the eastern subtropical Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters*, 310(1-2) :45–58.

Cité p. 26, 114 et 132.

Pearson, A., Huang, Z., Ingalls, A., Romanek, C., Wiegel, J., Freeman, K., Smittenberg, R., and Zhang, C. (2004). Nonmarine crenarchaeol in Nevada hot springs. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(9) :5229–5237.

Cité p. 136.

Pearson, A., McNichol, A., Benitez-Nelson, B., Hayes, J., and Eglinton, T. (2001). Origins of lipid biomarkers in Santa Monica Basin surface sediment : a case study using compound-specific  $\delta^{14}C$  analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(18) :3123 – 3137.

Cité p. 137, 138 et 178.

Peliz, A., Dubert, J., Haidvogel, D. B., and Le Cann, B. (2003). Generation and unstable evolution of a density-driven Eastern Poleward Current : The Iberian Poleward Current. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 108(C8) :3268.

Cité p. 89, 140 et 171.

Peliz, A., Dubert, J., Santos, A. M. P., Oliveira, P. B., and Le Cann, B. (2005). Winter upper ocean circulation in the Western Iberian Basin - Fronts, Eddies and Poleward Flows : an overview. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, 52(4) :621–646.

Cité p. 22, 27, 89, 90, 140, 142, 171 et 172.

Penven, P., Debreu, L., Marchesiello, P., and McWilliams, J. C. (2006). Evaluation and application of the ROMS 1-way embedding procedure to the central California upwelling system. *Ocean Modelling*, 12(1-2) :157–187.

Cité p. 70, 96 et 143.

Petersen, S. V., Schrag, D. P., and Clark, P. U. (2013). A new mechanism for Dansgaard-Oeschger cycles. *Paleoceanography*, 28(1) :24–30.

Cité p. 9.

Pingree, R. D., Garcia-Soto, C., and Sinha, B. (1999). Position and structure of the subtropical/azores front region from combined lagrangian and remote sensing (ir/altimeter/seawifs) measurements. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 79 :769–792.

Cité p. 20 et 170.

Pires, A. C., Nolasco, R., and Dubert, J. (2013). On the origin of summer upwelled waters on the Western Iberian Margin. *Journal of Coastal Research*, pages 1993–1998.

Cité p. 23, 71, 72 et 96.

Pires, A. C., Nolasco, R., Rocha, A., Ramos, A. M., and Dubert, J. (2014). Global climate models as forcing for regional ocean modeling : a sensitivity study in the Iberian Basin (Eastern North Atlantic). *Climate Dynamics*, 43(3-4) :1083–1102.

Cité p. 71, 72, 96, 104 et 147.

Pitcher, A., Rychlik, N., Hopmans, E. C., Spieck, E., Rijpstra, W. I. C., Ossebaar, J., Schouten, S., Wagner, M., and Damste, J. S. S. (2010). Crenarchaeol dominates the membrane lipids of candidatus nitrososphaera gargensis, a thermophilic group i. 1b archaeon. *Isme Journal*, 4(4) :542–552.

Cité p. 136 et 137.

Pitcher, A., Wuchter, C., Siedenberg, K., Schouten, S., and Damste, J. S. S. (2011). Crenarchaeol tracks winter blooms of ammonia-oxidizing thaumarchaeota in the coastal north sea. *Limnology and Oceanography*, 56(6) :2308–2318.

Cité p. 138.

Prahl, F., Dymond, J., and Sparrow, M. (2000). Annual biomarker record for export production in the central arabian sea. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 47(7-8) :1581–1604.

Cité p. 134, 135 et 136.

Prahl, F. G., Collier, R. B., Dymond, J., Lyle, M., and Sparrow, M. A. (1993). A biomarker perspective on prymnesiophyte productivity in the northeast pacific ocean. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 40(10) :2061–2076.

Cité p. 88, 134 et 136.

Prahl, F. G., de Lange, G. J., Lyle, M., and Sparrow, M. A. (1989). Post-depositional stability of long-chain alkenones under contrasting redox conditions. *Nature*, 341(6241) :434–437.

Cité p. 88, 135 et 136.

Prahl, F. G., Muehlhausen, L. A., and Zahnle, D. L. (1988). Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(9) :2303–2310.

Cité p. 12, 86, 103, 104, 108, 132 et 169.

Prahl, F. G., Pilskaln, C. H., and Sparrow, M. A. (2001). Seasonal record for alkenones in sedimentary particles from the Gulf of Maine. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, 48(2) :515–528.

Cité p. 88, 134, 135 et 136.



## BIBLIOGRAPHIE

---

Prahl, F. G., Popp, B. N., Karl, D. M., and Sparrow, M. A. (2005). Ecology and biogeochemistry of alkenone production at Station ALOHA. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 52(5) :699–719.

Cité p. 88.

Prahl, F. G., Rontani, J. F., Zabeti, N., Walinsky, S. E., and Sparrow, M. A. (2010). Systematic pattern in Uk'37– Temperature residuals for surface sediments from high latitude and other oceanographic settings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(1) :131–143.

Cité p. 88.

Prahl, F. G. and Wakeham, S. G. (1987). Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature*, 330(6146) :367–369.

Cité p. 1, 11, 12, 51, 86, 93, 125, 132, 168 et 173.

Prahl, F. G., Wolfe, G. V., and Sparrow, M. A. (2003). Physiological impacts on alkenone paleothermometry. *Paleoceanography*, 18(2) :1025.

Cité p. 88.

Prange, M., Lohmann, G., Romanova, V., and Butzin, M. (2004). Modelling tempo-spatial signatures of Heinrich Events : influence of the climatic background state. *Quaternary Science Reviews*, 23(5–6) :521–527.

Cité p. 114.

Prell, W. and Curry, W. (1981). Faunal and Isotopic Indexes of Monsoonal Upwelling - Western Arabian Sea. *Oceanologica Acta*, 4(1) :91–98. WOS :A1981KZ13700014.

Cité p. 11.

Prell, W. and Hutson, W. (1979). Zonal Temperature-Anomaly Maps of Indian-Ocean Surface Waters - Modern and Ice-Age Patterns. *Science*, 206(4417) :454–456. WOS :A1979HQ52900023.

Cité p. 11.

Prell, W. L. (1985). Stability of low-latitude sea-surface temperatures : an evaluation of the CLIMAP reconstruction with emphasis on the positive SST anomalies. Final report. Technical Report DOE/ER/60167-1, Brown Univ., Providence, RI (USA). Dept. of Geological Sciences.

Cité p. 11.

Qin, W., Carlson, L. T., Armbrust, V. E., Devol, A. H., Moffett, J. W., Stahl, D. A., and Ingalls, A. E. (2015). Confounding effects of oxygen and temperature on the tex86 signature of marine thaumarchaeota. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(35) :10979–10984.

Cité p. 204.

Rahmstorf, S. (1994). Rapid climate transitions in a coupled ocean-atmosphere model. *Nature*, 372(6501) :82–85.

Cité p. 26.

Rahmstorf, S. (2002). Ocean circulation and climate during the past 120,000 years. *Nature*, 419(6903) :207–214.

Cité p. 9, 26, 27, 172 et 189.

- Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Svensson, A. M., Steffensen, J. P., Vinther, B. M., Clausen, H. B., Siggaard-Andersen, M.-L., Johnsen, S. J., Larsen, L. B., Dahl-Jensen, D., Bigler, M., Röthlisberger, R., Fischer, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M. E., and Ruth, U. (2006). A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111(D6) :D06102.  
Cité p. 92 et 94.
- Rasmussen, S. O., Bigler, M., Blockley, S. P., Blunier, T., Buchardt, S. L., Clausen, H. B., Cvijanovic, I., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S. J., Fischer, H., Gkinis, V., Guillevic, M., Hoek, W. Z., Lowe, J. J., Pedro, J. B., Popp, T., Seierstad, I. K., Steffensen, J. P., Svensson, A. M., Vallelonga, P., Vinther, B. M., Walker, M. J. C., Wheatley, J. J., and Winstrup, M. (2014). A stratigraphic framework for abrupt climatic changes during the Last Glacial period based on three synchronized Greenland ice-core records : refining and extending the INTIMATE event stratigraphy. *Quaternary Science Reviews*, 106 :14–28.  
Cité p. 92 et 94.
- Rasmussen, T. L. and Thomsen, E. (2004). The role of the north atlantic drift in the millennial timescale glacial climate fluctuations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 210(1) :101 – 116.  
Cité p. 193.
- 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., Haffidason, H., Hajdas, I., Hatte, 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., and van der Plicht, J. (2013). Intcal13 and marine13 radiocarbon age calibration curves 0-50,000 years cal bp. *Radiocarbon*, 55(4, SI) :1869–1887.  
Cité p. 201.
- Richey, J. N., Hollander, D. J., Flower, B. P., and Eglinton, T. I. (2011). Merging late Holocene molecular organic and foraminiferal-based geochemical records of sea surface temperature in the Gulf of Mexico. *Paleoceanography*, 26 :12 PP.  
Cité p. 17.
- Rocha, C., Cordeiro, N., Nolasco, R., and Dubert, J. (2013). Numerical modelling of the phytoplankton patterns in an upwelling event off the NW Iberian Margin. *Journal of Coastal Research*, pages 117–122.  
Cité p. 71, 72, 96 et 112.
- Rodrigues, T., Rufino, M., Santos, C., Salgueiro, E., Abrantes, F., and Oliveira, P. (2012). Iberian Sea surface temperature calibration based in Alkenones paleotemperature index Uk'. 7° *Simpósio sobre a Margem Ibérica Atlântica : MIA 2012, Lisboa, Portugal, 16-20 de Dezembro de 2012*, page 81.  
Cité p. 188 et 205.
- Rodrigues, T., Voelker, A. H. L., Grimalt, J. O., Abrantes, F., and Naughton, F. (2011). Iberian Margin sea surface temperature during MIS 15 to 9 (580–300 ka) : Glacial suborbital variability versus interglacial stability. *Paleoceanography*, 26(1) :PA1204.  
Cité p. 109 et 132.
- Rohling, E. J., Abu-Zied, R., Casford, J., Hayes, A., and Hoogakker, B. (2009). *The physical Geography of the Mediterranean*. J.C. Woodward, oxford university press edition.  
Cité p. 20, 26, 171 et 172.

## BIBLIOGRAPHIE

---

Rommerskirchen, F., Condon, T., Mollenhauer, G., Dupont, L., and Schefuss, E. (2011). Miocene to Pliocene development of surface and subsurface temperatures in the Benguela Current system. *Paleoceanography*, 26 :PA3216.

Cité p. 88.

Rontani, J., Cuny, P., Grossi, V., and Beker, B. (1997). Stability of long-chain alkenones in senescing cells of *emiliana huxleyi* : effect of photochemical and aerobic microbial degradation on the alkenone unsaturation ratio (u-37(k')). *Organic Geochemistry*, 26(7-8) :503–509.

Cité p. 65 et 135.

Rontani, J.-F. (2001). Visible light-dependent degradation of lipidic phytoplanktonic components during senescence : a review. *Phytochemistry*, 58(2) :187–202.

Cité p. 54 et 65.

Rontani, J.-F., Bonin, P., Prahl, F. G., Jameson, I. D., and Volkman, J. K. (2006). Experimental and field evidence for thiyl radical-induced stereomutation of alkenones and other lipids in sediments and seawater. *Organic Geochemistry*, 37(11) :1489–1504.

Cité p. 88.

Rontani, J.-F., Harji, R., Guasco, S., Prahl, F. G., Volkman, J. K., Bhosle, N. B., and Bonin, P. (2008). Degradation of alkenones by aerobic heterotrophic bacteria : Selective or not ? *Organic Geochemistry*, 39(1) :34–51.

Cité p. 88.

Rontani, J.-F., Jameson, I., Christodoulou, S., and Volkman, J. K. (2007). Free radical oxidation (autoxidation) of alkenones and other lipids in cells of *Emiliana huxleyi*. *Phytochemistry*, 68(6) :913–924.

Cité p. 88.

Rontani, J.-F., Volkman, J., Prahl, F., and Wakeham, S. (2013). Biotic and abiotic degradation of alkenones and implications for paleoproxy applications : A review. *Organic Geochemistry*, 59 :95–113.

Cité p. 54 et 65.

Rontani, J.-F. and Wakeham, S. G. (2008). Alteration of alkenone unsaturation ratio with depth in the Black Sea : Potential roles of stereomutation and aerobic biodegradation. *Organic Geochemistry*, 39(9) :1259–1268.

Cité p. 88.

Rosell-Melé, A., Bard, E., Emeis, K.-C., Grimalt, J. O., Müller, P., Schneider, R., Bouloubassi, I., Epstein, B., Fahl, K., Fluegge, A., Freeman, K., Goñi, M., Güntner, U., Hartz, D., Hellebust, S., Herbert, T., Ikehara, M., Ishiwatari, R., Kawamura, K., Kenig, F., de Leeuw, J., Lehman, S., Mejanelle, L., Ohkouchi, N., Pancost, R. D., Pelejero, C., Prahl, F., Quinn, J., Rontani, J.-F., Rostek, F., Rullkötter, J., Sachs, J., Blanz, T., Sawada, K., Schulz-Bull, D., Sikes, E., Sonzogni, C., Ternois, Y., Versteegh, G., Volkman, J. K., and Wakeham, S. (2001). Precision of the current methods to measure the alkenone proxy UK'37 and absolute alkenone abundance in sediments : Results of an interlaboratory comparison study. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(7) :1046.

Cité p. 51, 94, 125 et 126.

Rosell-Melé, A. and Prahl, F. G. (2013). Seasonality of temperature estimates as inferred from sediment trap data. *Quaternary Science Reviews*, 72 :128–136.

Cité p. 136.

Rueda, G., Rosell-Mele, A., Escala, M., Gyllencreutz, R., and Backman, J. (2009). Comparison of instrumental and  $\delta_{18}O$ -based estimates of sea surface and air temperatures from the skagerrak. *Organic Geochemistry*, 40(2) :287–291.

Cité p. 138 et 169.

Rühlemann, C. and Butzin, M. (2006). Alkenone temperature anomalies in the Brazil-Malvinas Confluence area caused by lateral advection of suspended particulate material. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(10).

Cité p. 88 et 112.

Saher, M., Rostek, F., Jung, S., Bard, E., Schneider, R., Greaves, M., Ganssen, G., Elderfield, H., and Kroon, D. (2009). Western Arabian Sea SST during the penultimate interglacial : A comparison of U-37(K') and Mg/Ca paleothermometry. *Paleoceanography*, 24.

Cité p. 17.

Salgueiro, E., Naughton, F., Voelker, A. H. L., de Abreu, L., Alberto, A., Rossignol, L., Duprat, J., Magalhaes, V. H., Vaqueiro, S., Turon, J.-L., and Abrantes, F. (2014). Past circulation along the western Iberian margin : a time slice vision from the Last Glacial to the Holocene. *Quaternary Science Reviews*, 106 :316–329.

Cité p. 11, 26, 114, 132, 172, 179, 180, 181 et 208.

Salgueiro, E., Voelker, A., de Abreu, L., Abrantes, F., Meggers, H., and Wefer, G. (2010). Temperature and productivity changes off the western Iberian margin during the last 150 ky. *Quaternary Science Reviews*, 29(5-6) :680–695.

Cité p. 11, 25, 26, 27, 90, 91, 132, 171, 172, 179 et 180.

Samtleben, C. and Bickert, T. (1990). Coccoliths in sediment traps from the norwegian sea. *Marine Micropaleontology*, 16(1-2) :39–64.

Cité p. 134.

Sanchez, R. and Relvas, P. (2003). Spring-summer climatological circulation in the upper layer in the region of Cape St. Vincent, Southwest Portugal. *ICES Journal of Marine Science*, 60(6) :1232–1250.

Cité p. 21, 22, 89, 140, 142 et 171.

Sánchez, R. F., Relvas, P., and Delgado, M. (2007). Coupled ocean wind and sea surface temperature patterns off the western Iberian Peninsula. *Journal of Marine Systems*, 68(1-2) :103–127.

Cité p. 22 et 23.

Sánchez Goñi, M. (2006). Interactions végétation-climat au cours des derniers 425.000 ans en Europe occidentale. Le message du pollen des archives marines. *Quaternaire. Revue de l'Association française pour l'étude du Quaternaire*, 17(1) :3–25.

Cité p. 91.

Sánchez Goñi, M. F., Bard, E., Landais, A., Rossignol, L., and d'Errico, F. (2013). Air-sea temperature decoupling in western Europe during the last interglacial-glacial transition. *Nature Geoscience*, 6(10) :837–841.

Cité p. 11, 28, 53 et 91.

## BIBLIOGRAPHIE

---

Sánchez Goñi, M. F., Cacho, I., Turon, J., Guiot, J., Sierro, F., Peyrouquet, J., Grimalt, J., and Shackleton, N. (2002). Synchronicity between marine and terrestrial responses to millennial scale climatic variability during the last glacial period in the Mediterranean region. *Climate Dynamics*, 19(1) :95–105.

Cité p. 11 et 91.

Sánchez Goñi, M. F., Eynaud, F., Turon, J., and Shackleton, N. (1999). High resolution palynological record off the Iberian margin : direct land-sea correlation for the Last Interglacial complex. *Earth and Planetary Science Letters*, 171(1) :123–137.

Cité p. 11, 27, 91 et 189.

Sanchez Goñi, M. F. and Harrison, S. P. (2010). Millennial-scale climate variability and vegetation changes during the Last Glacial : Concepts and terminology. *Quaternary Science Reviews*, 29(21–22) :2823–2827.

Cité p. 8.

Sánchez Goñi, M. F., Landais, A., Cacho, I., Duprat, J., and Rossignol, L. (2009). Contrasting intrainterstadial climatic evolution between high and middle North Atlantic latitudes : A close-up of Greenland Interstadials 8 and 12. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 10.

Cité p. 11 et 91.

Sánchez Goñi, M. F., Landais, A., Fletcher, W. J., Naughton, F., Desprat, S., and Duprat, J. (2008a). Contrasting impacts of Dansgaard-Oeschger events over a western European latitudinal transect modulated by orbital parameters. *Quaternary Science Reviews*, 27(11-12) :1136–1151.

Cité p. 91.

Sánchez Goñi, M. F., Landais, A., Fletcher, W. J., Naughton, F., Desprat, S., and Duprat, J. (2008b). Corrigendum to Contrasting impacts of Dansgaars-Oeschger events over a western European latitudinal transect modulated by orbital parameters [Quat. Sci. Rev. 27 (11-12) (2008) 1136-1151]. *Quaternary Science Reviews*, 27(17-18) :1789.

Cité p. 11.

Sánchez Goñi, M. F., Loutre, M. F., Crucifix, M., Peyron, O., Santos, L., Duprat, J., Malaizé, B., Turon, J. L., and Peyrouquet, J. P. (2005). Increasing vegetation and climate gradient in Western Europe over the Last Glacial Inception (122–110 ka) : data-model comparison. *Earth and Planetary Science Letters*, 231(1–2) :111–130.

Cité p. 11 et 91.

Sánchez Goñi, M. F., Turon, J.-L., Eynaud, F., and Gendreau, S. (2000). European Climatic Response to Millennial-Scale Changes in the Atmosphere–Ocean System during the Last Glacial Period. *Quaternary Research*, 54(3) :394–403.

Cité p. 11 et 91.

Sanchi, L., Ménot, G., and Bard, E. (2013). An automated purification method for archaeal and bacterial tetraethers in soils and sediments. *Organic Geochemistry*, 54 :83–90.

Cité p. 52, 56 et 95.

Santoro, A. E. and Casciotti, K. L. (2011). Enrichment and characterization of ammonia-oxidizing archaea from the open ocean : phylogeny, physiology and stable isotope fractionation. *Isme Journal*, 5(11) :1796–1808.

Cité p. 137.

- Santoro, A. E., Dupont, C. L., Richter, R. A., Craig, M. T., Carini, P., McIlvin, M. R., Yang, Y., Orsi, W. D., Moran, D. M., and Saito, M. A. (2015). Genomic and proteomic characterization of “Candidatus Nitrosopelagicus brevis” : An ammonia-oxidizing archaeon from the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(4) :1173–1178.
- Cité p. 137.
- Saunders, P. (1987). Flow through discovery gap. *Journal of Physical Oceanography*, 17(5) :631–643.
- Cité p. 20 et 171.
- Savitzky, A. and Golay, M. J. E. (1964). Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry*, 36(8) :1627–1639.
- Cité p. 38, 101 et 123.
- Sawada, K., Handa, N., and Nakatsuka, T. (1998). Production and transport of long-chain alkenones and alkyl alkenoates in a sea water column in the northwestern Pacific off central Japan. *Marine Chemistry*, 59(3–4) :219–234.
- Cité p. 88 et 136.
- Schmidt, M. W., Chan, P., Hertzberg, J. E., Them, II, T. R., Ji, L., and Otto-Bliesner, B. L. (2012). Impact of abrupt deglacial climate change on tropical atlantic subsurface temperatures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(46) :14348–14352.
- Cité p. 10 et 193.
- Schmidt, S., Chou, L., and Hall, I. R. (2002a). Particle residence times in surface waters over the northwestern Iberian Margin : comparison of pre-upwelling and winter periods. *Journal of Marine Systems*, 32(1–3) :3–11.
- Cité p. 182.
- Schmidt, S., van Weering, T. C. E., Reyss, J. L., and van Beek, P. (2002b). Seasonal deposition and reworking at the sediment-water interface on the northwestern Iberian margin. *Progress in Oceanography*, 52(2–4) :331–348.
- Cité p. 182.
- Schneider, B., Leduc, G., and Park, W. (2010). Disentangling seasonal signals in Holocene climate trends by satellite-model-proxy integration. *Paleoceanography*, 25.
- Cité p. 88.
- Schönfeld, J. and Zahn, R. (2000). Late Glacial to Holocene history of the Mediterranean Outflow. Evidence from benthic foraminiferal assemblages and stable isotopes at the Portuguese margin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 159(1–2) :85–111.
- Cité p. 26, 113, 157, 172 et 191.
- Schönfeld, J., Zahn, R., and de Abreu, L. (2003). Surface and deep water response to rapid climate changes at the Western Iberian Margin. *Global and Planetary Change*, 36(4) :237–264.
- Cité p. 132.
- Schouten, S., Forster, A., Panoto, F. E., and Sinninghe Damsté, J. S. (2007). Towards calibration of the TEX86 palaeothermometer for tropical sea surface temperatures in ancient greenhouse worlds. *Organic Geochemistry*, 38(9) :1537–1546.

Cité p. 13, 87 et 102.

Schouten, S., Hopmans, E., Schefuss, E., and Damsté, J. (2002). Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids : a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures ? *Earth and Planetary Science Letters*, 204(1-2) :265–274.

Cité p. 1, 11, 12, 13, 53, 86, 87, 95, 102, 103, 132, 136, 137, 168, 169 et 173.

Schouten, S., Hopmans, E. C., Baas, M., Boumann, H., Standfest, S., Konneke, M., Stahl, D. A., and Sinnighe Damsté, J. S. (2008a). Intact Membrane Lipids of *Candidatus Nitrosopumilus maritimus*, a Cultivated Representative of the Cosmopolitan Mesophilic Group I Crenarchaeota. *Applied and Environmental Microbiology*, 74 :2433–2440.

Cité p. 136 et 137.

Schouten, S., Hopmans, E. C., Rosell-Mel , A., Pearson, A., Adam, P., Bauersachs, T., Bard, E., Bernasconi, S. M., Bianchi, T. S., Brocks, J. J., Carlson, L. T., Castañeda, I. S., Derenne, S., Selver, A. D., Dutta, K., Eglinton, T., Fosse, C., Galy, V., Grice, K., Hinrichs, K.-U., Huang, Y., Hugu t, A., Hugu t, C., Hurley, S., Ingalls, A., Jia, G., Keely, B., Knappy, C., Kondo, M., Krishnan, S., Lincoln, S., Lipp, J., Mangelsdorf, K., Martínez-García, A., M not, G., Mets, A., Mollenhauer, G., Ohkouchi, N., Ossebaar, J., Pagani, M., Pancost, R. D., Pearson, E. J., Peterse, F., Reichart, G.-J., Schaeffer, P., Schmitt, G., Schwark, L., Shah, S. R., Smith, R. W., Smittenberg, R. H., Summons, R. E., Takano, Y., Talbot, H. M., Taylor, K. W. R., Tarozo, R., Uchida, M., van Dongen, B. E., Van Mooy, B. A. S., Wang, J., Warren, C., Weijers, J. W. H., Werne, J. P., Woltering, M., Xie, S., Yamamoto, M., Yang, H., Zhang, C. L., Zhang, Y., Zhao, M., and Damsté, J. S. S. (2013a). An interlaboratory study of TEX86 and BIT analysis of sediments, extracts, and standard mixtures. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(12) :5263–5285.

Cité p. 53 et 95.

Schouten, S., Hopmans, E. C., and Sinnighe Damsté, J. S. (2004). The effect of maturity and depositional redox conditions on archaeal tetraether lipid palaeothermometry. *Organic Geochemistry*, 35(5) :567–571.

Cité p. 88 et 139.

Schouten, S., Hopmans, E. C., and Sinnighe Damsté, J. S. (2013b). The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids : A review. *Organic Geochemistry*, 54 :19–61.

Cité p. 17, 87 et 113.

Schouten, S., Hopmans, E. C., van der Meer, J., Mets, A., Bard, E., Bianchi, T. S., Diefendorf, A., Escala, M., Freeman, K. H., Furukawa, Y., Hugu t, C., Ingalls, A., M not-Combes, G., Nederbragt, A. J., Oba, M., Pearson, A., Pearson, E. J., Rosell-Mel , A., Schaeffer, P., Shah, S. R., Shanahan, T. M., Smith, R. W., Smittenberg, R., Talbot, H. M., Uchida, M., Van Mooy, B. A. S., Yamamoto, M., Zhang, Z., and Sinnighe Damsté, J. S. (2009). An interlaboratory study of TEX86 and BIT analysis using high-performance liquid chromatography–mass spectrometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 10(3).

Cité p. 53 et 95.

Schouten, S., van der Meer, M. T. J., Hopmans, E. C., and Sinnighe Damsté, J. S. (2008b). Comment on “Lipids of marine Archaea : Patterns and provenance in the water column and sediments” by Turich et al. (2007). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(21) :5342–5346.

Cité p. 88.

Seierstad, I. K., Abbott, P. M., Bigler, M., Blunier, T., Bourne, A. J., Brook, E., Buchardt, S. L., Buizert, C., Clausen, H. B., Cook, E., Dahl-Jensen, D., Davies, S. M., Guillevic, M., Johnsen, S. J., Pedersen, D. S., Popp, T. J., Rasmussen, S. O., Severinghaus, J. P., Svensson, A., and Vinther, B. M. (2014). Consistently dated records from the Greenland GRIP, GISP2 and NGRIP ice cores for the past 104 ka reveal regional millennial-scale  $\delta^{18}O$  gradients with possible Heinrich event imprint. *Quaternary Science Reviews*, 106 :29–46.

Cité p. 92 et 94.

Seki, O., Schmidt, D. N., Schouten, S., Hopmans, E. C., Sinninghe Damsté, J. S., and Pancost, R. D. (2012). Paleooceanographic changes in the Eastern Equatorial Pacific over the last 10 Myr. *Paleoceanography*, 27(3).

Cité p. 17, 87, 88, 104 et 115.

Shaari, H. b., Yamamoto, M., and Irino, T. (2013). Enhanced upwelling in the eastern equatorial Pacific at the last five glacial terminations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 386 :8–15.

Cité p. 17, 87, 88, 104 et 115.

Shackleton, N. J., Chapman, M., Sánchez-Goñi, M. F., Pailler, D., and Lancelot, Y. (2002). The Classic Marine Isotope Substage 5e. *Quaternary Research*, 58(1) :14–16.

Cité p. 11 et 91.

Shackleton, N. J., Fairbanks, R. G., Chiu, T.-c., and Parrenin, F. (2004). Absolute calibration of the Greenland time scale : implications for Antarctic time scales and for  $\delta^{14}C$ . *Quaternary Science Reviews*, 23(14–15) :1513–1522.

Cité p. 91.

Shackleton, N. J., Hall, M. A., and Vincent, E. (2000). Phase relationships between millennial-scale events 64,000–24,000 years ago. *Paleoceanography*, 15(6) :565–569.

Cité p. 11, 26, 36, 86, 90, 91, 123, 132, 190, 193 et 197.

Shackleton, N. J., Sánchez-Goñi, M. F., Pailler, D., and Lancelot, Y. (2003). Marine Isotope Substage 5e and the Eemian Interglacial. *Global and Planetary Change*, 36(3) :151–155.

Cité p. 11, 27 et 91.

Shaffer, G., Olsen, S. M., and Bjerrum, C. J. (2004). Ocean subsurface warming as a mechanism for coupling dansgaard-oeschger climate cycles and ice-rafting events. *Geophysical Research Letters*, 31(24).

Cité p. 9, 10, 193, 195 et 207.

Shah, S. R., Mollenhauer, G., Ohkouchi, N., Eglinton, T. I., and Pearson, A. (2008). Origins of archaeal tetraether lipids in sediments : Insights from radiocarbon analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(18) :4577–4594.

Cité p. 88, 137, 138, 139, 178 et 204.

Shakun, J. D., Clark, P. U., He, F., Marcott, S. A., Mix, A. C., Liu, Z., Otto-Bliesner, B., Schmittner, A., and Bard, E. (2012). Global warming preceded by increasing carbon dioxide concentrations during the last deglaciation. *Nature*, 484(7392).

Cité p. 9.

Shchepetkin, A. F. and McWilliams, J. C. (2005). The regional oceanic modeling system (ROMS) : a split-explicit, free-surface, topography-following-coordinate oceanic model. *Ocean Modelling*, 9(4) :347–404.

Cité p. 70, 96 et 143.

Shevenell, A. E., Ingalls, A. E., Domack, E. W., and Kelly, C. (2011). Holocene Southern Ocean surface temperature variability west of the Antarctic Peninsula. *Nature*, 470(7333) :250–254.

Cité p. 17.



Shimada, H., Nemoto, N., Shida, Y., Oshima, T., and Yamagishi, A. (2008). Effects of pH and temperature on the composition of polar lipids in *thermoplasma acidophilum* ho-62. *Journal of Bacteriology*, 190(15) :5404–5411.

Cité p. 136.

Shintani, T., Yamamoto, M., and Chen, M.-T. (2011). Paleoenvironmental changes in the northern South China Sea over the past 28,000 years : A study of TEX86-derived sea surface temperatures and terrestrial biomarkers. *Journal of Asian Earth Sciences*, 40(6) :1221–1229.

Cité p. 17, 87, 88 et 138.

Sicre, M., Ternois, Y., Miquel, J., and Marty, J. (1999). Alkenones in the northwestern mediterranean sea : interannual variability and vertical transfer. *Geophysical Research Letters*, 26(12) :1735–1738.

Cité p. 134 et 135.

Sicre, M.-A., Siani, G., Genty, D., Kallel, N., and Essallami, L. (2013). Seemingly divergent sea surface temperature proxy records in the central Mediterranean during the last deglaciation. *Clim. Past*, 9(3) :1375–1383.

Cité p. 88.

Sikes, C. and Fabry, V. (1994). *Regulation of Atmospheric CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> by Photosynthetic Carbon Metabolism*. N.E. Tolbert and J. Preiss, New York, oxford university press edition.

Cité p. 133.

Sikes, E. and Volkman, J. (1993). Calibration of alkenone unsaturation ratios UK'37 for paleotemperature estimation in cold waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(8) :1883–1889.

Cité p. 118 et 134.

Sikes, E. L., Volkman, J. K., Robertson, L. G., and Pichon, J. J. (1997). Alkenones and alkenes in surface waters and sediments of the Southern Ocean : Implications for paleotemperature estimation in polar regions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61(7) :1495–1505.

Cité p. 88.

Silva, A., Palma, S., and Moita, M. (2008). Coccolithophores in the upwelling waters of portugal : Four years of weekly distribution in lisbon bay. *Continental Shelf Research*, 28(18) :2601 – 2613.

Cité p. 22, 23, 134, 135 et 171.

Silva, A., Palma, S., Oliveira, P., and Moita, M. (2009). Composition and interannual variability of phytoplankton in a coastal upwelling region (lisbon bay, portugal). *Journal of Sea Research*, 62(4) :238 – 249.

Cité p. 22, 23 et 171.

Sinninghe Damste, J., Rijpstra, W., and Reichart, G. (2002a). The influence of oxic degradation on the sedimentary biomarker record ii. evidence from arabian sea sediments. *Geochimica et cosmochima Acta*, 66(15) :2737–2754.

Cité p. 135.

Sinninghe Damste, J., Schouten, S., Hopmans, E., van Duin, A., and Geenevasen, J. (2002b). Crenarchaeol : the characteristic core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether membrane lipid of cosmopolitan pelagic crenarchaeota. *Journal of Lipid Research*, 43(10) :1641–1651.

Cité p. 136 et 168.

Sinninghe Damsté, J. S., Rijpstra, W. I. C., Hopmans, E. C., Prahl, F. G., Wakeham, S. G., and Schouten, S. (2002). Distribution of Membrane Lipids of Planktonic Crenarchaeota in the Arabian Sea. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(6) :2997–3002.

Cité p. 12 et 87.

Skinner, L. C. and Elderfield, H. (2005). Constraining ecological and biological bias in planktonic foraminiferal Mg/Ca and  $\delta^{18}\text{O}$  : A multispecies approach to proxy calibration testing. *Paleoceanography*, 20(1).

Cité p. 117.

Skinner, L. C. and McCave, I. N. (2003). Analysis and modelling of gravity- and piston coring based on soil mechanics. *Marine Geology*, 199(1-2) :181–204.

Cité p. 39 et 124.

Slagstad, D. and Wassmann, P. (2001). Modelling the 3-D carbon flux across the Iberian margin during the upwelling season in 1998. *Progress in Oceanography*, 51(2–4) :467–497.

Cité p. 23.

Slutz, R., Lubker, S., Hiscox, J., Woodruff, S., Jenne, R., Steurer, P., and Elms, J. (1985). *Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set ; Release 1*. Climate Research Program, Boulder, Colorado.

Cité p. 73, 74, 96 et 143.

Smeed, D. A., McCarthy, G. D., Cunningham, S. A., Frajka-Williams, E., Rayner, D., Johns, W. E., Meinen, C. S., Baringer, M. O., Moat, B. I., Duce, A., and Bryden, H. L. (2014). Observed decline of the atlantic meridional overturning circulation 2004-2012. *Ocean Science*, 10(1) :29–38.

Cité p. 198.

Smith, M., De Deckker, P., Rogers, J., Brocks, J., Hope, J., Schmidt, S., dos Santos, R. L., and Schouten, S. (2013). Comparison of UK'37, TEXH86 and LDI temperature proxies for reconstruction of south-east Australian ocean temperatures. *Organic Geochemistry*, 64 :94–104.

Cité p. 88, 104, 115, 138 et 169.

Smyth, T., Miller, P., Groom, S., and Lavender, S. (2001). Remote sensing of sea surface temperature and chlorophyll during Lagrangian experiments at the Iberian margin. *Progress In Oceanography*, 51(2-4) :269–281.

Cité p. 22 et 23.

Sonzogni, C., Bard, E., Rostek, F., Lafont, R., Rosell-Mele, A., and Eglinton, G. (1997). Core-top calibration of the alkenone index vs sea surface temperature in the Indian Ocean. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 44(6–7) :1445–1460.

Cité p. 51, 93 et 125.

Soulet, G. (2015). Methods and codes for reservoir - atmosphere  $^{14}\text{C}$  age offset calculations. *Quaternary Geochronology*, 29 :97 – 103.

Cité p. 202.

Soulet, G., Menot, G., Bayon, G., Rostek, F., Ponzevera, E., Toucanne, S., Lericolais, G., and Bard, E. (2013). Abrupt drainage cycles of the Fennoscandian Ice Sheet. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(17) :6682–6687.

Cité p. 6.

Soulet, G., Ménot, G., Garreta, V., Rostek, F., Zaragosi, S., Lericolais, G., and Bard, E. (2011). Black sea 'lake' reservoir age evolution since the last glacial — hydrologic and climatic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 308(1-2) :245 – 258.

Cité p. 201.

Sprangers, M., Dammers, N., Brinkhuis, H., van Weering, T. C. E., and Lotter, A. F. (2004). Modern organic-walled dinoflagellate cyst distribution offshore NW Iberia ; tracing the upwelling system. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 128(1-2) :97–106.

Cité p. 22, 23 et 171.

Sprengel, C., Baumann, K., and Neuer, S. (2000). Seasonal and interannual variation of coccolithophore fluxes and species composition in sediment traps north of gran canaria (29 degrees n 15 degrees w). *Marine Micropaleontology*, 39(1-4) :157–178. 7th Conference of the International-Nannoplankton-Association (INA7), PUERTO RICO, FEB, 1998.

Cité p. 134 et 136.

Steffensen, J. P., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Fischer, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M., Johnsen, S. J., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Popp, T., Rasmussen, S. O., Roethlisberger, R., Ruth, U., Stauffer, B., Siggaard-Andersen, M.-L., Sveinbjornsdottir, A. E., Svensson, A., and White, J. W. C. (2008). High-resolution Greenland Ice Core data show abrupt climate change happens in few years. *Science*, 321(5889) :680–684.

Cité p. 34 et 123.

Stevens, I. and Johnson, J. (1997). Sensitivity to open boundary forcing in a fine-resolution model of the Iberian shelf-slope region. *Annales Geophysicae-Atmospheres Hydrospheres and Space Sciences*, 15(1) :113–123.

Cité p. 20 et 22.

Stocker, T. F. and Johnsen, S. J. (2003). A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw. *Paleoceanography*, 18(4). WOS :000186943400001.

Cité p. 9.

Studer, A. S., Martínez-García, A., Jaccard, S. L., Girault, F. E., Sigman, D. M., and Haug, G. H. (2012). Enhanced stratification and seasonality in the Subarctic Pacific upon Northern Hemisphere Glaciation—New evidence from diatom-bound nitrogen isotopes, alkenones and archaeal tetraethers. *Earth and Planetary Science Letters*, 351–352(0) :84–94.

Cité p. 17 et 87.

Stuiver, M. and Grootes, P. M. (2000). GISP2 Oxygen Isotope Ratios. *Quaternary Research*, 53(3) :277–284.

Cité p. 33.

Sturt, H., Summons, R., Smith, K., Elvert, M., and Hinrichs, K. (2004). Intact polar membrane lipids in prokaryotes and sediments deciphered by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization multistage mass spectrometry - new biomarkers for biogeochemistry and microbial ecology. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18(6) :617–628.

Cité p. 136.

Sun, M.-Y. and Wakeham, S. G. (1994). Molecular evidence for degradation and preservation of organic matter in the anoxic Black Sea Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(16) :3395–3406.

Cité p. 88 et 135.

Svensson, A., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Davies, S. M., Johnsen, S. J., Muscheler, R., Parrenin, F., Rasmussen, S. O., Roethlisberger, R., Seierstad, I., Steffensen, J. P., and Vinther, B. M. (2008). A 60 000 year Greenland stratigraphic ice core chronology. *Climate of the Past*, 4(1) :47–57.

Cité p. 33, 34, 92, 94 et 118.

Svensson, A., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Davies, S. M., Johnsen, S. J., Muscheler, R., Rasmussen, S. O., Röthlisberger, R., Peder Steffensen, J., and Vinther, B. M. (2006). The Greenland Ice Core Chronology 2005, 15–42 ka. Part 2 : comparison to other records. *Quaternary Science Reviews*, 25(23–24) :3258–3267.

Cité p. 92, 94 et 118.

Swingedouw, D., Mignot, J., Braconnot, P., Mosquet, E., Kageyama, M., and Alkama, R. (2009). Impact of Freshwater Release in the North Atlantic under Different Climate Conditions in an OAGCM. *Journal of Climate*, 22(23) :6377–6403.

Cité p. 73, 74, 97, 114 et 143.

Tagliabue, A., Bopp, L., Roche, D. M., Bouttes, N., Dutay, J.-C., Alkama, R., Kageyama, M., Michel, E., and Paillard, D. (2009). Quantifying the roles of ocean circulation and biogeochemistry in governing ocean carbon-13 and atmospheric carbon dioxide at the last glacial maximum. *Climate of the Past*, 5(4) :695–706.

Cité p. 72.

Teece, M., Getliff, J., Leftley, J., Parkes, R., and Maxwell, J. (1998). Microbial degradation of the marine prymnesiophyte *emiliana huxleyi* under oxic and anoxic conditions as a model for early diagenesis : long chain alkenones, alkenones and alkyl alkenoates. *Organic Geochemistry*, 29(4) :863–880.

Cité p. 135 et 136.

Ternois, Y., Kawamura, K., Ohkouchi, N., and Keigwin, L. (2000). Alkenone sea surface temperature in the Okhotsk Sea for the last 15 kyr. *Geochemical Journal*, 34(4) :283–293.

Cité p. 88.

Ternois, Y., Sicre, M.-A., Boireau, A., Beaufort, L., Miquel, J.-C., and Jeandel, C. (1998). Hydrocarbons, sterols and alkenones in sinking particles in the Indian Ocean sector of the Southern Ocean. *Organic Geochemistry*, 28(7–8) :489–501.

Cité p. 134.

Ternois, Y., Sicre, M. A., Boireau, A., Conte, M. H., and Eglinton, G. (1997). Evaluation of long-chain alkenones as paleo-temperature indicators in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, 44(2) :271–286.

Cité p. 88, 134 et 135.

Ternois, Y., Sicre, M. A., Boireau, A., Marty, J. C., and Miquel, J. C. (1996). Production pattern of alkenones in the Mediterranean Sea. *Geophysical Research Letters*, 23(22) :3171–3174.

Cité p. 88 et 134.

Thiagarajan, N., Subhas, A. V., Southon, J. R., Eiler, J. M., and Adkins, J. F. (2014). Abrupt pre-bolling-allerod warming and circulation changes in the deep ocean. *Nature*, 511(7507) :75–U409.

Cité p. 10 et 193.

Thiede, J. (1978). Glacial mediterranean. *Nature*, 276(5689) :680–683.

Cité p. 26 et 172.

Thomsen, C., Schulz-Bull, D., Petrick, G., and Duinker, J. (1998). Seasonal variability of the long-chain alkenone flux and the effect on the u-37(k ')-index in the norwegian sea. *Organic Geochemistry*, 28(5) :311–323.

Cité p. 134, 135 et 136.

Thomsen, H., Buck, K., and Chavez, F. (1994). *The Haptophyte Algae*. J. C. Green and B. S. C. Leadbeater, Oxford, clarendon press edition.

Cité p. 133.

Thomson, J., Nixon, S., Summerhayes, C., Schönfeld, J., Zahn, R., and Grootes, P. (1999). Implications for sedimentation changes on the Iberian margin over the last two glacial/interglacial transitions from (230thexcess)0 systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, 165(3–4) :255–270.

Cité p. 38, 39, 45 et 119.

Thomson, J., Nixon, S., Summerhayes, C. P., Rohling, E. J., Schönfeld, J., Zahn, R., Grootes, P., Abrantes, F., Gaspar, L., and Vaqueiro, S. (2000). Enhanced productivity on the Iberian margin during glacial/interglacial transitions revealed by barium and diatoms. *Journal of the Geological Society*, 157(3) :667–677.

Cité p. 177.

Thouveny, N., Carcaillet, J., Moreno, E., Leduc, G., and Nerini, D. (2004). Geomagnetic moment variation and paleomagnetic excursions since 400 kyr BP : a stacked record from sedimentary sequences of the Portuguese margin. *Earth and Planetary Science Letters*, 219(3-4) :377–396.

Cité p. 11, 39, 86, 90, 91 et 132.

Thouveny, N., Moreno, E., Delanghe, D., Candon, L., Lancelot, Y., and Shackleton, N. (2000). Rock magnetic detection of distal ice-rafted debries : clue for the identification of Heinrich layers on the Portuguese margin. *Earth and Planetary Science Letters*, 180(1-2) :61–75.

Cité p. 11, 37, 39, 90, 91, 124, 132 et 197.

Thunell, R. and Williams, D. (1989). Glacial–holocene salinity changes in the mediterranean sea : hydrographic and depositional effects. *Nature*, 338(6215) :493–496.

Cité p. 26 et 172.

Tierney, J. E. and Tingley, M. P. (2014). A Bayesian, spatially-varying calibration model for the TEX86 proxy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 127 :83–106.

Cité p. 17, 103, 104, 105, 110, 111, 113, 117, 121, 168, 169 et 173.

Tierney, J. E. and Tingley, M. P. (2015). A tex86 surface sediment database and extended bayesian calibration. *Scientific Data*, 2.

Cité p. 15, 17, 169, 173 et 189.

Toucanne, S., Mulder, T., Schönfeld, J., Hanquiez, V., Gonthier, E., Duprat, J., Cremer, M., and Zaragosi, S. (2007). Contourites of the Gulf of Cadiz : A high-resolution record of the paleocirculation of the Mediterranean outflow water during the last 50,000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 246(2–4) :354–366.

Cité p. 172.

Tourna, M., Stieglmeier, M., Spang, A., Koenneke, M., Schintlmeister, A., Urich, T., Engel, M., Schlöter, M., Wagner, M., Richter, A., and Schleper, C. (2011). Nitrososphaera viennensis, an ammonia oxidizing archaeon from soil. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(20) :8420–8425.

Cité p. 137.

Turich, C., Freeman, K., Bruns, M., Conte, M., Jones, A., and Wakeham, S. (2007). Lipids of marine Archaea : Patterns and provenance in the water-column and sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(13) :3272–3291.

Cité p. 88, 101, 112 et 113.

Turich, C., Freeman, K. H., Jones, A. D., Bruns, M. A., Conte, M., and Wakeham, S. G. (2008). Reply to the Comment by S. Schouten, M. van der Meer, E. Hopmans, and J.S. Sinninghe Damsté on “Lipids of marine Archaea : Patterns and provenance in the water column”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(21) :5347–5349.

Cité p. 88.

Turich, C., Schouten, S., Thunell, R. C., Varela, R., Astor, Y., and Wakeham, S. G. (2013). Comparison of TEX86 and temperature proxies in sinking particles in the Cariaco Basin. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 78 :115–133.

Cité p. 17, 87, 88, 138 et 139.

Ulrih, N. P., Gmajner, D., and Raspor, P. (2009). Structural and physicochemical properties of polar lipids from thermophilic archaea. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 84(2) :249–260.

Cité p. 136.

Urakawa, H., Martens-Habbena, W., and Stahl, D. A. (2010). High abundance of ammonia-oxidizing archaea in coastal waters, determined using a modified dna extraction method. *Applied and Environmental Microbiology*, 76(7) :2129–2135.

Cité p. 137.

van Aken, H. M. (2000). The hydrography of the mid-latitude Northeast Atlantic Ocean : II : The intermediate water masses. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 47(5) :789–824.

Cité p. 20, 113, 142, 157 et 171.

Versteegh, G., Riegman, R., de Leeuw, J., and Jansen, J. (2001a). Uk'37 values for isochrysis galbana as a function of culture temperature, light intensity and nutrient concentrations. *Organic Geochemistry*, 32(6) :785–794.

Cité p. 133.

Versteegh, G. J. M., Riegman, R., de Leeuw, J. W., and Jansen, J. H. F. (2001b). UK'37 values for Isochrysis galbana as a function of culture temperature, light intensity and nutrient concentrations. *Organic Geochemistry*, 32(6) :785–794.

Cité p. 87.

Vettoretti, G. and Peltier, W. R. (2015). Interhemispheric air temperature phase relationships in the nonlinear Dansgaard-Oeschger oscillation. *Geophysical Research Letters*, 42(4) :2014GL062898.

Cité p. 193, 194, 195 et 207.

Veuger, B., Pitcher, A., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J. S., and Middelburg, J. J. (2013). Nitrification and growth of autotrophic nitrifying bacteria and Thaumarchaeota in the coastal North Sea. *Biogeosciences*, 10(3) :1775–1785.

Cité p. 137.

Vinther, B. M., Clausen, H. B., Johnsen, S. J., Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Buchardt, S. L., Dahl-Jensen, D., Seierstad, I. K., Siggaard-Andersen, M.-L., Steffensen, J. P., Svensson, A., Olsen, J., and Heinemeier, J. (2006). A synchronized dating of three Greenland ice cores throughout the Holocene. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111(D13).

Cité p. 92 et 94.

Voelker, A. (2002). Global distribution of centennial-scale records for marine isotope stage (mis) 3 : a database. *Quaternary Science Reviews*, 21(10) :1185–1212.

Cité p. 8.

Voelker, A., de Abreu, L., Schonfeld, J., Erlenkeuser, H., and Abrantes, F. (2009). Hydrographic conditions along the western Iberian margin during marine isotope stage 2. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 10.

Cité p. 25, 26, 27, 132, 171 et 172.

Voelker, A. H. L. and de Abreu, L. (2011). A Review of Abrupt Climate Change Events in the Northeastern Atlantic Ocean (Iberian Margin) : Latitudinal, Longitudinal, and Vertical Gradients. In Rashid, H., Polyak, L., and Mosley-Thompson, E., editors, *Abrupt Climate Change : Mechanisms, Patterns , and Impacts*, volume 193 of *Geophysical Monograph Series*, pages 15–37. American Geophysical Union, Washington, D. C.

Cité p. 11, 25, 26, 27, 42, 86, 89, 91, 132, 140, 147, 171 et 180.

Voelker, A. H. L., Lebreiro, S. M., Schonfeld, J., Cacho, I., Erlenkeuser, H., and Abrantes, F. (2006). Mediterranean outflow strengthening during northern hemisphere coolings : A salt source for the glacial Atlantic ? *Earth and Planetary Science Letters*, 245(1-2) :39–55. WOS :000238601100005.

Cité p. 27, 113, 157 et 172.

Volkman, J., Barrett, S., Blackburn, S., and Sikes, E. (1995). Alkenones in *Gephyrocapsa-Oceanica* - Implications for Studies of Paleoclimate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(3) :513–520.

Cité p. 12, 88, 133 et 168.

Volkman, J., Eglinton, G., Corner, E., and Forsberg, T. (1980). Long-Chain Alkenes and Alkenones in the Marine Coccolithophorid *Emiliana-Huxleyi*. *Phytochemistry*, 19(12) :2619–2622.

Cité p. 12, 86 et 135.

Volkman, J., Jeffrey, S., Nichols, P., Rogers, G., and Garland, C. (1989). Fatty-acid and lipid-composition of 10 species of microalgae used in mariculture. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 128(3) :219–240.

Cité p. 133.

Waelbroeck, C., Duplessy, J., Michel, E., Labeyrie, L., Paillard, D., and Duprat, J. (2001). The timing of the last deglaciation in north atlantic climate records. *Nature*, 412(6848) :724–727.

Cité p. 202.

Waelbroeck, C., Labeyrie, L., Michel, E., Duplessy, J., McManus, J., Lambeck, K., Balbon, E., and Labracherie, M. (2002). Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records. *Quaternary Science Reviews*, 21(1-3) :295–305.

Cité p. 5.

Waelbroeck, C., Paul, A., Kucera, M., Rosell-Mele, A., Weinelt, M., Schneider, R., Mix, A. C., Abelmann, A., Armand, L., Bard, E., Barker, S., Barrows, T. T., Benway, H., Cacho, I., Chen, M.-T., Cortijo, E., Crosta, X., de Vernal, A., Dokken, T., Duprat, J., Elderfield, H., Eynaud, F., Gersonde, R., Hayes, A., Henry, M., Hillaire-Marcel, C., Huang, C.-C., Jansen, E., Juggins, S., Kallel, N., Kiefer, T., Kienast, M., Labeyrie, L., Leclaire, H., Londeix, L., Mangin, S., Matthiessen, J., Marret, F., Meland, M., Morey, A. E., Mulitza, S., Pflaumann, U., Pisias, N. G., Radi, T., Rochon, A., Rohling, E. J., Saffi, L., Schaefer-Neth, C., Solignac, S., Spero, H., Tachikawa, K., and Turon, J.-L. (2009). Constraints on the magnitude and patterns of ocean cooling at the Last Glacial Maximum. *Nature Geoscience*, 2(2) :127–132.

Cité p. 11, 26 et 114.

Wakeham, S., Lewis, C., Hopmans, E., Schouten, S., and Damste, J. (2003). Archaea mediate anaerobic oxidation of methane in deep euxinic waters of the black sea. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67(7) :1359–1374.

Cité p. 138.

Walker, C. B., de la Torre, J. R., Klotz, M. G., Urakawa, H., Pinel, N., Arp, D. J., Brochier-Armanet, C., Chain, P. S. G., Chan, P. P., Gollabgir, A., Hemp, J., Huegler, M., Karr, E. A., Koenneke, M., Shin, M., Lawton, T. J., Lowe, T., Martens-Habbena, W., Sayavedra-Soto, L. A., Lang, D., Sievert, S. M., Rosenzweig, A. C., Manning, G., and Stahl, D. A. (2010). Nitrosopumilus maritimus genome reveals unique mechanisms for nitrification and autotrophy in globally distributed marine crenarchaea. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(19) :8818–8823.

Cité p. 137.

Wang, Y., Cheng, H., Edwards, R. L., Kong, X., Shao, X., Chen, S., Wu, J., Jiang, X., Wang, X., and An, Z. (2008). Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature*, 451(7182) :1090–1093.

Cité p. 8, 9, 34, 39, 91 et 123.

Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., An, Z. S., Wu, J. Y., Shen, C.-C., and Dorale, J. A. (2001). A High-Resolution Absolute-Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China. *Science*, 294(5550) :2345–2348.

Cité p. 8, 9, 33, 34, 39, 91 et 123.

Ward, B. (1985). Light and substrate concentration relationships with marine ammonium assimilation and oxidation rates. *Marine Chemistry*, 16(4) :301 – 316. Aquatic Nitrogen Cycles-a Session convened at the joint meeting of the American Geophysical Union and the American Society for Limnology and Oceanography.

Cité p. 119, 137, 182 et 204.

Warner, J. C., Sherwood, C. R., Signell, R. P., Harris, C. K., and Arango, H. G. (2008). Development of a three-dimensional, regional, coupled wave, current, and sediment-transport model. *Computers & Geosciences*, 34(10) :1284–1306.



Cité p. 204.

Warner, M. J., Bullister, J. L., Wisegarver, D. P., Gammon, R. H., and Weiss, R. F. (1996). Basin-wide distributions of chlorofluorocarbons cfc-11 and cfc-12 in the north pacific : 1985–1989. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 101(C9) :20525–20542.

Cité p. 191.

Wei, Y., Wang, J., Liu, J., Dong, L., Li, L., Wang, H., Wang, P., Zhao, M., and Zhang, C. L. (2011). Spatial variations in archaeal lipids of surface water and core-top sediments in the south china sea and their implications for paleoclimate studies. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(21) :7479–7489.

Cité p. 138 et 169.

Weijers, J. W., Schouten, S., Spaargaren, O. C., and Sinninghe Damsté, J. S. (2006). Occurrence and distribution of tetraether membrane lipids in soils : Implications for the use of the TEX86 proxy and the BIT index. *Organic Geochemistry*, 37(12) :1680–1693.

Cité p. 15, 89, 112 et 139.

Weijers, J. W. H., Lim, K. L. H., Aquilina, A., Damste, J. S. S., and Pancost, R. D. (2011). Biogeochemical controls on glycerol dialkyl glycerol tetraether lipid distributions in sediments characterized by diffusive methane flux. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 12 :Q10010.

Cité p. 88.

Winter, A., Jordan, R., and Roth, P. (1994). *Coccolithophores*. A. Winter and W. G. Siesser, Cambridge, UK, cambridge university press edition.

Cité p. 133 et 134.

Willez, M.-N., Kageyama, M., Combourieu-Nebout, N., and Krinner, G. (2013). Simulating the vegetation response in western Europe to abrupt climate changes under glacial background conditions. *Biogeosciences*, 10(3) :1561–1582.

Cité p. 107.

Wolff, E., Chappellaz, J., Blunier, T., Rasmussen, S., and Svensson, A. (2010). Millennial-scale variability during the last glacial : The ice core record. *Quaternary Science Reviews*, 29(21–22) :2828–2838.

Cité p. 8.

Wuchter, C., Abbas, B., Coolen, M. J. L., Herfort, L., van Bleijswijk, J., Timmers, P., Strous, M., Teira, E., Herndl, G. J., Middelburg, J. J., Schouten, S., and Damste, J. S. S. (2006a). Archaeal nitrification in the ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(33) :12317–12322.

Cité p. 13, 87, 137 et 138.

Wuchter, C., Schouten, S., Boschker, H. T. S., and Damste, J. S. S. (2003). Bicarbonate uptake by marine Crenarchaeota. *Fems Microbiology Letters*, 219(2) :203–207. WOS :000181567500008.

Cité p. 137 et 178.

Wuchter, C., Schouten, S., Coolen, M. J. L., and Damste, J. S. S. (2004). Temperature-dependent variation in the distribution of tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota : Implications for TEX86 paleothermometry. *Paleoceanography*, 19(4).

Cité p. 13, 87 et 102.

Wuchter, C., Schouten, S., Wakeham, S. G., and Sinninghe Damsté, J. S. (2005). Temporal and spatial variation in tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota in particulate organic matter : Implications for TEX86 paleothermometry. *Paleoceanography*, 20 :11 PP.

Cité p. 138, 169 et 178.

Wuchter, C., Schouten, S., Wakeham, S. G., and Sinninghe Damsté, J. S. (2006b). Archaeal tetraether membrane lipid fluxes in the northeastern Pacific and the Arabian Sea : Implications for TEX86 paleothermometry. *Paleoceanography*, 21.

Cité p. 138 et 169.

Wunsch, C. (2000). On sharp spectral lines in the climate record and the millennial peak. *Paleoceanography*, 15(4) :417–424.

Cité p. 9 et 183.

Wunsch, C. (2003). Greenland-antarctic phase relations and millennial time-scale climate fluctuations in the greenland ice-cores. *Quaternary Science Reviews*, 22(15-17) :1631 – 1646.

Cité p. 183.

Xing, L., Sachs, J. P., Gao, W., Tao, S., Zhao, X., Li, L., Liu, Y., and Zhao, M. (2015). Tex86 paleothermometer as an indication of bottom water temperature in the yellow sea. *Organic Geochemistry*, 86 :19 – 31.

Cité p. 17.

Yamamoto, M., Shimamoto, A., Fukuhara, T., Tanaka, Y., and Ishizaka, J. (2012). Glycerol dialkyl glycerol tetraethers and TEX86 index in sinking particles in the western North Pacific. *Organic Geochemistry*, 53(0) :52–62.

Cité p. 104, 115, 138, 139 et 169.

Yang, H., Pancost, R. D., Tang, C., Ding, W., Dang, X., and Xie, S. (2014). Distributions of isoprenoid and branched glycerol dialkanol diethers in Chinese surface soils and a loess-paleosol sequence : Implications for the degradation of tetraether lipids. *Organic Geochemistry*, 66 :70–79. WOS :000329129500007.

Cité p. 65.

Yiou, P., Baert, E., and Loutre, M. (1996). Spectral analysis of climate data. *Surveys in Geophysics*, 17(6) :619–663.

Cité p. 9, 183 et 208.

Yiou, P., Fuhrer, K., Meeker, L. D., Jouzel, J., Johnsen, S., and Mayewski, P. A. (1997). Paleoclimatic variability inferred from the spectral analysis of greenland and antarctic ice-core data. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 102(C12) :26441–26454.

Cité p. 9 et 183.

Yiou, P., Jouzel, J., Johnsen, S., and R<sup>ó</sup>gnvaldsson, O. (1995). Rapid oscillations in vostok and grip ice cores. *Geophysical Research Letters*, 22(16) :2179–2182.

Cité p. 9 et 183.

Yiou, P., Vimeux, F., and Jouzel, J. (2001). Ice-age variability from the vostok deuterium and deuterium excess records. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 106(D23) :31875–31884.

Cité p. 9 et 183.

## BIBLIOGRAPHIE

---

Zabeti, N., Bonin, P., Volkman, J. K., Jameson, I. D., Guasco, S., and Rontani, J.-F. (2010). Potential alteration of UK'37 paleothermometer due to selective degradation of alkenones by marine bacteria isolated from the haptophyte *Emiliania huxleyi*. *Fems Microbiology Ecology*, 73(1) :83–94.

Cité p. 88.

Zahn, R., Sarnthein, M., and Erlenkeuser, H. (1987). Benthic isotope evidence for changes of the Mediterranean outflow during the Late Quaternary. *Paleoceanography*, 2(6) :543–559.

Cité p. 113, 157 et 172.

Zahn, R., Schönfeld, J., Kudrass, H.-R., Park, M.-H., Erlenkeuser, H., and Grootes, P. (1997). Thermohaline instability in the North Atlantic during meltwater events : Stable isotope and ice-rafted detritus records from Core SO75-26kl, Portuguese Margin. *Paleoceanography*, 12(5) :696–710.

Cité p. 10 et 193.

Zenk, W. and Armi, L. (1990). The Complex Spreading Pattern of Mediterranean Water Off the Portuguese Continental-Slope. *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers*, 37(12) :1805–1823. WOS :A1990EX10500003.

Cité p. 20, 113, 142, 157 et 171.

Zhang, J., Bai, Y., Xu, S., Lei, F., and Jia, G. (2013). Alkenone and tetraether lipids reflect different seasonal seawater temperatures in the coastal northern South China Sea. *Organic Geochemistry*, 58 :115–120.

Cité p. 17, 87, 104 et 115.

Zhang, R. (2007). Anticorrelated multidecadal variations between surface and subsurface tropical north atlantic. *Geophysical Research Letters*, 34(12).

Cité p. 193.

Zhang, R. and Delworth, T. L. (2005). Simulated tropical response to a substantial weakening of the Atlantic thermohaline circulation. *Journal of Climate*, 18(12) :1853–1860.

Cité p. 34 et 123.

Zhang, X., Lohmann, G., Knorr, G., and Purcell, C. (2014a). Abrupt glacial climate shifts controlled by ice sheet changes. *Nature August 21, 2014*, 512(7514) :290–294.

Cité p. 9 et 115.

Zhang, Y. G., Pagani, M., and Liu, Z. (2014b). A 12-Million-Year Temperature History of the Tropical Pacific Ocean. *Science*, 344(6179) :84–87.

Cité p. 104.

Zhu, C., Weijers, J. W. H., Wagner, T., Pan, J.-M., Chen, J.-F., and Pancost, R. D. (2011). Sources and distributions of tetraether lipids in surface sediments across a large river-dominated continental margin. *Organic Geochemistry*, 42(4) :376–386.

Cité p. 138.

Ziveri, P., Broerse, A., van Hinte, J., Westbroek, P., and Honjo, S. (2000). The fate of coccoliths at 48 degrees n 21 degrees w, northeastern atlantic. *Deep-Sea Research Part Ii-Topical Studies in Oceanography*, 47(9-11) :1853–1875. 9th Meeting of the European-Union-of-Geoscientists (EUG 9), STRASBOURG, FRANCE, MAY 23-27, 1997.

Cité p. 134, 135 et 136.

Ziveri, P. and Thunell, R. (2000). Coccolithophore export production in guaymas basin, gulf of california : response to climate forcing. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 47(9-11) :2073–2100. 9th Meeting of the European-Union-of-Geoscientists (EUG 9), STRASBOURG, FRANCE, MAY 23-27, 1997.

Cité p. 135.

Ziveri, P., Thunell, R., and Rio, D. (1995). Export production of coccolithophores in an upwelling region - results from san-pedro basin, southern california borderlands. *Marine Micropaleontology*, 24(3-4) :335–358.

Cité p. 134.

# **Annexes**



# Liste des acronymes

---

AABW = Antarctic Bottom Water

AAIW = Antarctic Intermediate Water

AMOC = circulation océanique méridionale atlantique (Atlantic Meridional Overturning Circulation)

AMU = Aix Marseille Université

APCI-MS = Atmospheric Pressure positive ion Chemical Ionisation - Mass Spectrometer

ARN = Acide RiboNucléique

ASE = Accelerated Solvant Extractor

AW = Atlantic Water

AzC = courant des Açores (Azores Current)

BA = Bølling-Allerød

BIT = Branched and Isoprenoid Tetraether index

BP = Before Present

brGDGT = GDGT ramifiés (branched GDGT)

CC = courant des Canaries (Canary Current)

CEREGE = Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'Environnement

CFC = Chloro Fluoro Carbone

CNRS = Centre National de la Recherche Scientifique

COADS = Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set

DO = Dansgaard/Oeschger

DOC = Carbone Organique Dissout (Dissolved organic carbon†)

ENACW = Eastern North Atlantic Central Water

EPICA = European Project for Ice Coring in Antarctica

EPOC = laboratoire Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux

ETOPO2 = Earth TOPOgraphic database, version 2

FWF = FreshWater Flux

GAABW = Glacial Antarctic Bottom Water

GC-FID = Gas Chromatograph - Flame Ionisation Detector

GCM = modèle global du climat (Global Climate Model)

GDD = Glycerol Dialkanol Diethers

GDGT = Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers

GIS = Interstade groënlandais (Greenland Interstadials)

GNAIW = Glacial North Atlantic Intermediate Water

GS = Stade groënlandais (Greenland Stadial)

H = Stade d'Heinrich (Heinrich Stadial)

HPLC-MS = Spectromètre de masse à chromatographie liquide à haute précision (High Precision Liquid Chromatography - Mass Spectrometer)

HS = Stade d'Heinrich (Heinrich Stadial)

ICREA = Institut Catalan de la Recherche et les Etudes Avancées (Institutò Catalana de Recerca i Estudis Avançats)

iGDGT = GDGT isoprénoïdes (isoprenoid GDGT)

IPC = Iberian Poleward Current

IPSL = Institut Pierre-Simon Laplace

IPSLCM = modèle climatique de l'IPSL

IRD = débris rocheux et minéraux, de tailles diverses, arrachés par les glaciers (Ice-Rafted Detritus)

ITCZ = Zone de convergence intertropicale (Inter Tropical Convergence Zone)

LGLTPE = Laboratoire de Géologie de Lyon-Terre, Planètes, Environnement

LGM = dernier maximum glaciaire (Last Glacial Maximum)



---

LIW = Levantine Intermediate Water

LSCE = Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement

MIO = Institut Méditerranéen d'Océanologie

MIS = stade isotopique marin (Marine Isotopic Stage)

MO = Matière organique

MOW = Mediterranean Outflow Water

MSE = Mean Squarred Error (ITRAX variable)

NADW = North Atlantic Deep Water

NEEM = North Greenland Eemian Ice Drilling

NGRIP = North Greenland Ice Core Project

ODV = logiciel Ocean Data View

OMZ = Zone à Minimum d'Oxygène (Oxygen Minimum Zone)

PC = courant du Portugal (Portugal Current)

PD = Etat présent (Present Day)

PISCES = Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies

POC = Carbone Organique Particulaire (Particulate Organic Carbon)

R/V = navire de recherche (Research Vessel)

ROMS = Regional Ocean Modeling System

RRF = facteur relatif de réponse (Relative Response Factor)

SeaWiFS = Sea-viewing Wide Field of view Sensor

SST = température de surface océanique (Sea Surface Temperature)

TADP = Tproxy Annual 0-200m Depth Production

Talk = Tproxy alkenone

TASP = Production annuelle de surface des Tproxies (Tproxy Annual Surface Production)

TEX<sub>86</sub> = TetraEther indeX of lipids with 86 carbons

TFallSP = Tproxy Fall Surface Production

Tgdgt = Tproxy gdgt

THC = circulation thermohaline (ThermoHaline Circulation)

TLE = Extrait lipidique total (Total Lipidic Extract)

TOC = carbone organique total (Total Organic Carbon)

Tproxy = proxy de température modélisé

TPXQ = traceur de quantité (Q) du porteur de Tproxy

TPXQT = traceur quantité (Q) multipliée par la température (T) du Tproxy

TSDP = Tproxy Summer 0-200m Depth Production

TSpringSP = Tproxy Spring Surface Production

TSSP = Tproxy Summer Surface Production

TSummerSP = Tproxy Summer Surface Production

TWDP = Tproxy Winter 0-200m Depth Production

TWinterSP = Tproxy Winter Surface Production

TWSP = Tproxy Winter Surface Production

UAB = Université Autonome de Barcelone (Universitat Autònoma de Barcelona)

UBX = Université de Bordeaux

$U^{k'}_{37}$  = C<sub>37</sub> ketone Unsaturation Index

UV = rayons Ultra-Violet

WIBP = Western Iberian Buoyant Plume

WMDW = West Mediterranean Deep Water

WOA = World Ocean Atlas

XRF = Fluorescence des rayons X

YD = Younger Dryas

# Données publiées pour les 3 carottes étudiées

Voici un résumé (peut-être non-exhaustif) des données déjà publiées pour les 3 carottes de marge ibérique étudiées au cours de cette thèse : MD99-2331, MD95-2040 et MD95-2042.

TABLE B.1 – *Données publiées pour la carotte MD99-2331. Les articles contribuant à l'augmentation du jeu de données sont en gras. Les publications reprenant des données déjà publiées ne sont pas en gras.*

Archive	MD99-2331		
	Réf.	Prof (cm)	Age (ka BP)
<b>d18O forams planctoniques</b>	<b>Gouzy et al., QSR (2004)</b>	<b>0-2500</b>	<b>0-160</b>
	Naughton et al., MM (2007)	200-655	15-25
	Sanchez-Goni et al., QSR (2008)	200-2000	15-130
	Naughton et al., EPSL (2009)	200-1040	15-40
	Eynaud et al., G3 (2009)		5-40
<b>d18O forams benthiques</b>	<b>Gouzy et al., QSR (2004)</b>	<b>1400-2300</b>	<b>65-140</b>
	Sanchez-Goni et al., EPSL (2005)	1495-2000	65-135
<b>N. pachyderma (sin.)</b>	<b>Sanchez-Goni et al., EPSL (2005)</b>	<b>1495-2000</b>	<b>65-135</b>
	Naughton et al., MM (2007)	200-655	15-25
	<b>Sanchez-Goni et al., QSR (2008)</b>	<b>200-2000</b>	<b>15-130</b>
	Naughton et al., EPSL (2009)	200-1040	15-40
	Eynaud et al., G3 (2009)		5-40
<b>SST assemblage forams planctoniques</b>	Voelker et al., AGU (2011)		0-80
	<b>Sanchez-Goni et al., QSR (2008)</b>		<b>15-70</b>
	Naughton et al., EPSL (2009)	200-1040	15-40
	Sanchez-Goni et al., G3 (2009)	750-1350	28-61
	Voelker et al., AGU (2011)		15-70
<b>Foram species richness</b>	<b>Sanchez-Goni et al., Nat. Geo. (2013)</b>		<b>68-85</b>
	Voelker et al., QSR (subm.)	0-1350	0-60
<b>SST-Uk'37 (+ tot C37)</b>	Voelker et al., QSR (subm.)	0-1350	0-60
	<b>Naughton et al., EPSL (2009) (no)</b>	<b>200-1040</b>	<b>15-40</b>
<b>IRDs</b>	<b>Sanchez-Goni et al., Nat. Geo. (2013) (no)</b>		<b>68-85</b>
	<b>Sanchez-Goni et al., EPSL (2005)</b>	<b>1495-2000</b>	<b>65-135</b>
	Naughton et al., MM (2007)	200-655	15-25
	<b>Sanchez-Goni et al., QSR (2008)</b>	<b>200-2000</b>	<b>15-130</b>
	Naughton et al., EPSL (2009)	200-1040	15-40
<b>Pollens</b>	Eynaud et al., G3 (2009)		5-40
	<b>Sanchez-Goni et al., EPSL (2005)</b>	<b>1495-2000</b>	<b>65-135</b>
	Naughton et al., MM (2007)	200-655	15-25
	<b>Sanchez-Goni et al., QSR (2008)</b>	<b>200-2000</b>	<b>15-130</b>
	Sanchez-Goni et al., G3 (2009)	750-1350	28-61
<b>%CaCO3</b>	Naughton et al., EPSL (2009)	200-1040	15-40
	Sanchez-Goni et al., Nat. Geo. (2013)		68-85
<b>Magnetic susceptibility</b>	<b>Gouzy et al., QSR (2004)</b>	<b>1400-2300</b>	<b>65-140</b>
<b>Sediment color - Physical Propriety of sediment</b>	<b>Gouzy et al., QSR (2004)</b>	<b>1400-2300</b>	<b>65-140</b>
	Labeyrie et al., (2005) (PANGAEA)	<b>0-3730</b>	
<b>14C data</b>	Naughton et al., MM (2007)	200-655	15-25
	Naughton et al., EPSL (2009)	200-1040	15-40

TABLE B.2 – **Données publiées pour la carotte MD95-2040.** Les articles contribuant à l'augmentation du jeu de données sont en gras. Les publications reprenant des données déjà publiées ne sont pas en gras.

Archive	MD95-2040		
	Réf.	Prof (cm)	Age (ka BP)
<b>d18O forams planctoniques</b>	<b>de Abreu et al., MG (2003)</b>		<b>0-190</b>
	Schönfeld et al., GPC (2003)		14-20/35-43
	Eynaud et al., G3 (2009)		5-45
	<b>Voelker et al., G3 (2009) (multiple species)</b>	<b>150-750</b>	<b>13-31</b>
	<b>Voelker et al., AGU (2011)</b>		<b>0-370</b>
<b>d13C forams planctoniques</b>	<b>Voelker et al., AGU (2011) (multiple species)</b>		<b>56-76/125-190</b>
	<b>Voelker et al., G3 (2009) (multiple species)</b>	<b>150-750</b>	<b>13-31</b>
<b>d18O forams benthiques</b>	<b>Voelker et al., AGU (2011)</b>		<b>56-76/125-190</b>
	Schönfeld et al., GPC (2003)		14-20/35-43
<b>d13C forams benthiques</b>	<b>Voelker et al., AGU (2011)</b>		<b>0-370</b>
	Schönfeld et al., GPC (2003)		0-60
<b>N. pachyderma (sin.)</b>	<b>de Abreu et al., MG (2003)</b>		<b>0-190</b>
	Schönfeld et al., GPC (2003)		14-20/35-43
	Eynaud et al., G3 (2009)		5-45
	<b>Voelker et al., G3 (2009)</b>	<b>150-750</b>	<b>13-31</b>
	Salgueiro et al., QSR (2010)	0-1700	0-150
	<b>Voelker et al., AGU (2011)</b>		<b>0-270</b>
<b>SST assemblage forams planctoniques</b>	Patton et al., EPSL (2011)		10-22/36-42/43-49
	<b>de Abreu et al., MG (2003)</b>		<b>0-190</b>
	<b>Voelker et al., G3 (2009)</b>	<b>150-750</b>	<b>13-31</b>
	Salgueiro et al., QSR (2010)	0-1700	0-150
<b>SST-Mg/Ca forams</b>	<b>Voelker et al., AGU (2011) (recalculated)</b>		<b>0-270</b>
<b>Patton et al., EPSL (2011)</b>		<b>13-19/37-41/44-47</b>	
<b>Foram species richness</b>	<b>Voelker et al., QSR (subm.)</b>	<b>0-1150</b>	<b>0-60</b>
<b>SST-Uk'37 (+ tot C37)</b>	<b>Pailler &amp; Bard, Paleocean (2002) (yes)</b>	<b>0 - 1950</b>	<b>0-160</b>
<b>IRDs</b>	<b>de Abreu et al., MG (2003)</b>		<b>0-190</b>
	Schönfeld et al., GPC (2003) (>250um)		14-20/35-43
	Eynaud et al., G3 (2009)		5-45
	Patton et al., EPSL (2011)		10-22/36-42/43-49
<b>%CaCO3</b>	<b>Thomson et al., EPSL (1999)</b>	<b>0 - 2000</b>	<b>0-140</b>
<b>Magnetic susceptibility</b>	<b>Bassinot &amp; Labeyrie, Rapport MD101 (1996)</b>	<b>0-3200</b>	
	<b>Moreno et al., EPSL (2002)</b>	<b>0-3200</b>	<b>0-380</b>
	de Abreu et al., MG (2003)		0-190
	Thouveny et al., EPSL (2004)	0-3200	0-400
<b>Sediment color - Physical Propriety of sediment</b>	<b>Bassinot et al., Rapport MD101 (1996)</b>	<b>0-3520</b>	
<b>14C data</b>	<b>de Abreu et al., MG (2003)</b>	<b>150-870</b>	<b>12-45</b>

TABLE B.3 – *Données publiées pour la carotte MD95-2042. Les articles contribuant à l'augmentation du jeu de données sont en gras. Les publications reprenant des données déjà publiées ne sont pas en gras.*

Archive	MD95-2042		
	Réf.	Prof (cm)	Age (ka BP)
d18O forams planctoniques	<b>Cayre et al., Paleocean (1999)</b>	<b>0 - 3000</b>	<b>0-150</b>
	Sanchez-Goni et al., EPSL (1999)	1950-2700	~70-135
	<b>Shackleton et al., Paleocean (2000)</b>	<b>900-2000</b>	<b>24-64</b>
	<b>Shackleton et al., QR (2002), GPC (2003)</b>		<b>100-140</b>
	Eynaud et al., G3 (2009)		5-45
	Voelker et al., AGU (2011)		0-150
d13C forams planctoniques	Voelker et al., AGU (2011) ?		0-100
d18O forams benthiques	<b>Shackleton et al., Paleocean (2000)</b>	<b>900-2000</b>	<b>24-64</b>
	<b>Shackleton et al., QR (2002), GPC (2003)</b>		<b>100-140</b>
	Sanchez-Goni et al., (2005)		100-135
	Voelker et al., AGU (2011)		24-64
d13C forams benthiques	<b>Shackleton et al., Paleocean (2000)</b>	<b>900-2000</b>	<b>24-64</b>
	Voelker et al., AGU (2011)		24-64
N. pachyderma (sin.)	<b>Cayre et al., Paleocean (1999)</b>	<b>0 - 3000</b>	<b>0-150</b>
	Sanchez-Goni et al., QR (2000)	900-1650	30-60
	Sanchez-Goni et al., CD (2002)		26-48
	Sanchez-Goni et al., QSR (2008)	0-3000	0-140
	Eynaud et al., G3 (2009)		5-45
	<b>Salgueiro et al., QSR (2010)</b>	<b>0-3000</b>	<b>0-150</b>
	Voelker et al., AGU (2011)		0-150
SST assemblage forams planctoniques	<b>Cayre et al., Paleocean (1999)</b>	<b>0 - 3000</b>	<b>0-150</b>
	Sanchez-Goni et al., G3 (2009)	1000-1800	28-61
	Salgueiro et al., QSR (2010)	0-3000	0-150
	<b>Voelker et al., AGU (2011) (recalculated)</b>		<b>0-150</b>
Foram species richness	Voelker et al., QSR (subm.)	0-1830	0-60
SST-Uk'37 (+ tot C37)	<b>Pailler &amp; Bard, Paleocean (2002) (yes)</b>	<b>0 - 3140</b>	<b>0-160</b>
	Shackleton et al., QR (2002), GPC (2003)		100-140
	Sanchez-Goni et al., Nat. Geo. (2013)		68-85
TOC	<b>Pailler &amp; Bard, Paleocean (2002)</b>	<b>0 - 3140</b>	<b>0-160</b>
Dinocyst	<b>Sanchez-Goni et al., EPSL (1999)</b>	<b>1950-2700</b>	<b>~70-135</b>
	Eynaud et al., MM (2000)	1950-2650	~70-135
	<b>Sanchez-Goni et al., CD (2002)</b>		<b>26-48</b>
IRDs	<b>Cayre et al., Paleocean (1999) (&gt;63um)</b>	<b>0 - 3000</b>	<b>0-150</b>
	<b>Sanchez-Goni et al., QR (2000) (&gt;150um)</b>	<b>900-1650</b>	<b>30-60</b>
	<b>Eynaud et al., MM (2000) (&gt;150um)</b>	<b>1950-2650</b>	<b>~70-135</b>
	Sanchez-Goni et al., CD (2002)		26-48
	<b>Sanchez-Goni et al., QSR (2008)</b>	<b>0-3000</b>	<b>0-140</b>
	Sanchez-Goni et al., G3 (2009)	1000-1800	28-61
	Eynaud et al., G3 (2009)		5-45
Pollens	<b>Sanchez-Goni et al., EPSL (1999)</b>	<b>1950-2700</b>	<b>~70-135</b>
	<b>Sanchez-Goni et al., QR (2000)</b>	<b>900-1650</b>	<b>30-60</b>
	Sanchez-Goni et al., CD (2002)		26-48
	Shackleton et al., QR (2002), GPC (2003)		100-140
	Sanchez-Goni et al., (2005)		100-135
	<b>Sanchez-Goni et al., QSR (2008)</b>	<b>0-3000</b>	<b>0-140</b>
	Sanchez-Goni et al., G3 (2009)	1000-1800	28-61
	Sanchez-Goni et al., Nat. Geo. (2013)		68-85
%CaCO3	<b>Pailler &amp; Bard, Paleocean (2002)</b>	<b>0 - 3140</b>	<b>0-160</b>
Magnetic susceptibility	Candon et al., AGU Fall Meet. (1996)	0-3150	0-160
	<b>Bassinot &amp; Labeyrie, Rapport MD101 (1996)</b>	<b>0-3150</b>	
	Cayre et al., Paleocean (1999)	0 - 3000	0-150
	<b>Thouveny et al., EPSL (2000)</b>	<b>0-3150</b>	<b>0-160</b>
	Moreno et al., EPSL (2002)	0-3150	0-160
	Thouveny et al., EPSL (2004)	0-3150	0-160
micro charbons	<b>Daniau et al., QSR (2007)</b>	<b>0-3150</b>	<b>0-160</b>
Sediment color - Physical Propriety of sediment	<b>Bassinot et al., Rapport MD101 (1996)</b>	<b>0-4000</b>	
14C data	<b>Bard et al., QR (2004)</b>	<b>448-1581</b>	<b>15,5-50</b>
	<b>Shackleton et al., QSR (2004)</b>	<b>800-1548</b>	<b>23-47</b>
	<b>Bard et al., Radiocarbon (2013)</b>	<b>250-1600</b>	<b>10-50</b>



# Posters présentés lors de congrès/workshops

---

Voir ci-après les posters que j'ai présentés lors de workshops nationaux ou de congrès internationaux :


- Sophie Darfeuil, Guillemette Ménot, Xavier Giraud, Edouard Bard, *Evolution des SSTs entre 55 et 95 ka B.P. sur la marge ibérique : enregistrements conjoints des proxies organiques  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$  et perspectives d'études*, Journées de Paléocéanographie (2011), Aix-en-Provence, France. (voir Figure C.1)

- Sophie Darfeuil, Guillemette Ménot, Xavier Giraud, Edouard Bard, *Comparison of  $TEX_{86}$ ,  $U^{k'}_{37}$  and planktonic foraminifera assemblages temperature reconstructions during the last two terminations and subsequent interglacials on the Iberian Margin*, Journées Climat Impacts (2012), Orsay, France. (voir Figure C.2)

- Sophie Darfeuil, Guillemette Ménot, Xavier Giraud, Frauke Rostek, Edouard Bard, *Alkenone and GDGT temperature reconstructions over the last glacial cycle off Portugal : data and regional biogeochemical modeling*, 11<sup>th</sup> International Conference of Paleooceanography (2013), Sitges-Barcelona, Espagne. (voir Figure C.3)

Communication orale lors de congrès :

- Sophie Darfeuil, Guillemette Ménot, Xavier Giraud, Frauke Rostek, Edouard Bard, *Glacial/Interglacial surface and intermediate water reorganization off Iberia : insights from organic temperature proxies ( $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$ ) and regional biogeochemical modeling*, 24<sup>eme</sup> Réunion des Sciences de la Terre (2014), Pau, France.



## Évolution des SSTs entre 55 et 95 kyrs B.P. sur la marge ibérique: enregistrements conjoints des proxies organiques UK<sup>K</sup><sub>37</sub> et TEX<sub>86</sub> et perspectives d'études

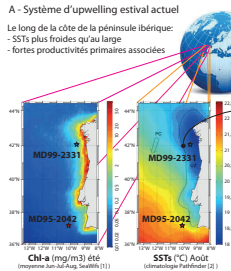
Sophie DARFEUIL, Guillemette MÉNOT, Xavier GIRAUD, Edouard BARD  
CEREGE, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP80, 13545 Aix-en-Provence Cedex 04, France. darfeuil@cerege.fr

### 1 - Introduction

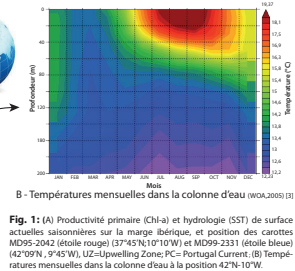
Nous proposons de **comparer deux proxies organiques de température de surface marine (SST)** communément utilisés, l'UK<sup>K</sup><sub>37</sub> et le TEX<sub>86</sub>. Ces rapports sont respectivement basés sur les alkenones synthétisées par des algues Haptophytes et sur les lipides tétraéthères de membranes d'Archéobactéries. Notre étude concerne deux carottes de sédiment marin, la MD95-2042 et la MD99-2331, prélevées au large de la **marge ibérique** caractérisée actuellement par un upwelling estival. Les deux proxies sont analysés conjointement dans chacune des carottes **entre 55000 et 95000 ans B.P.**, afin de comparer les enregistrements de SST des deux proxies pendant l'événement de Heinrich 6 (H6).

**A - Système d'upwelling estival actuel**

Le long de la côte de la péninsule ibérique:  
- SSTs plus froides qu'au large  
- fortes productivités primaires associées

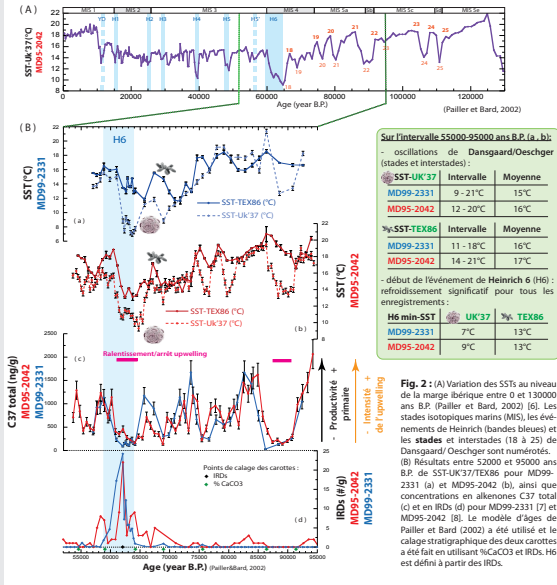


**B - Températures mensuelles dans la colonne d'eau (MOA, 2005) [3]**



**Fig. 1:** (A) Productivité primaire (Chl-a) et hydrologie (SST) de surface actuelles saisonnières sur la marge ibérique, et position des carottes MD95-2042 (étoile rouge) (37°45'N 10°10'W) et MD99-2331 (étoile bleue) (42°09'N, 9°45'W), UZ=Upwelling Zone; PC=Portugal Current. (B) Températures mensuelles dans la colonne d'eau à la position 42°N-10°W.

### 3 - Résultats



**Fig. 2:** (A) Variation des SSTs au niveau de la marge ibérique entre 0 et 130000 ans B.P. (Pailler et Bard, 2002) [6]. Les stades isotopiques marins (MIS), les événements de Heinrich (bandes bleues) et les stades et interstades (à 18 ± 2) de Dansgaard/Oeschger sont numérotés. (B) Résultats, entre 52000 et 95000 ans B.P. de SST-UK37/TEX86 pour MD99-2331 (a) et MD95-2042 (b), ainsi que concentrations en alkenones C37 total (c) et en IRDs (d) pour MD99-2331 (1) et MD95-2042 (8). Le modèle d'âges de Pailler et Bard (2002) a été utilisé et le calage stratigraphique des deux carottes a été fait en utilisant %CaCO3 et IRDs. H6 est défini à partir des IRDs.

SST-UK37	Intervalle	Moyenne
MD99-2331	9 - 21°C	15°C
MD95-2042	12 - 20°C	16°C

%SST-TEX86	Intervalle	Moyenne
MD99-2331	11 - 18°C	16°C
MD95-2042	14 - 21°C	17°C

H6 min-SST	UK37	TEX86
MD99-2331	7°C	13°C
MD95-2042	9°C	13°C

Les **différences** de valeurs et d'amplitudes observées entre les SSTs enregistrées par l'UK<sup>K</sup><sub>37</sub> et le TEX<sub>86</sub> peuvent s'expliquer par l'une ou les deux propositions suivantes:  
- les **valeurs sont exactes** mais la température échantillonnée n'est pas la même (saison et profondeur de vie des organismes producteurs différent) ;  
- l'un ou les deux thermomètres donnent des **valeurs inexactes** à cause d'un ou plusieurs phénomènes altérant les signaux de SST originaux.

### 2 - Les proxies : UK<sup>K</sup><sub>37</sub> et TEX<sub>86</sub>

Proxies	Molécules	Producteurs - écologies	Calibrations - cholestères	Résultats SSTs corotéps
UK <sup>K</sup> <sub>37</sub> = $\frac{[C37:2]}{[C37:2]+[C37:3]}$	Alkenones C37	Haptophytes Coccolithophoridés Haptophytes - Phytoplankton autotrophe photosynthétique	Prah & Wakeham, 1987 [4] SST = UK <sup>K</sup> <sub>37</sub> - 0.043 0.033	MD99-2331 SST-UK37 = 16,3°C
				MD95-2042 SST-UK37 = 18,3°C
TEX <sub>86</sub> = $\frac{VII + VIII + IV'}{VI + VII + VIII + IV'}$	Tétraéthères C86	Archéobactéries Cenozoentoma sp. - pico-àutochtone oxydant d'armoniac; 2 pico-hétéotrophe détritivore 2 Remarque: organismes producteurs effluents écologie enclos mal contrastés	Schouten et al., 2002 [5] SST = TEX <sub>86</sub> - 0.28 0.015	MD99-2331 SST-TEX86 = 21,1°C
				MD95-2042 SST-TEX86 = 23,7°C

### 5 - Conclusion - Perspectives : Travail de comparaison des proxies de SST

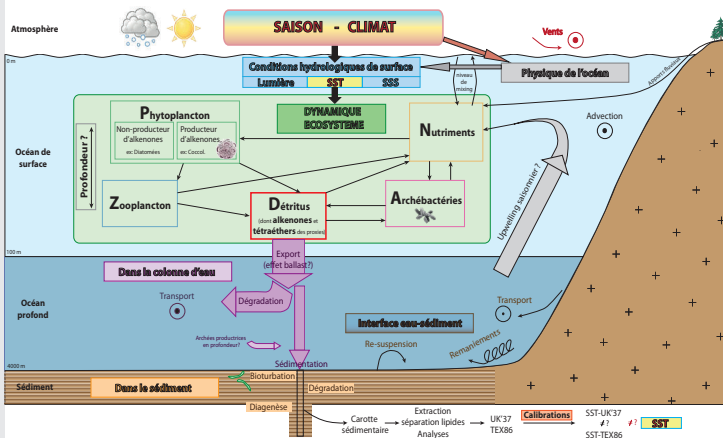
Les signaux de SSTs enregistrés par l'UK<sup>K</sup><sub>37</sub> et le TEX<sub>86</sub> dans les carottes MD95-2042 et MD99-2331 présentent des différences de valeurs et d'amplitude entre 55 et 95 kyrs B.P. Ces différences peuvent provenir de processus influençant potentiellement la production puis la préservation des molécules impliquées dans les proxies. A l'heure actuelle, il est cependant impossible de savoir quels sont les processus responsables de ces différences d'enregistrements.

Afin de mieux comprendre le fonctionnement des proxies et les processus les influençant, les **travaux prévus** dans le cadre de la **thèse** sont :

- 🔴 - **Acquisition de données** : plus longues séries temporelles à haute résolution de signaux conjoints d'UK<sup>K</sup><sub>37</sub> et de TEX<sub>86</sub> pour la MD95-2042 et MD99-2331.
- 🔵 - **Modélisation de chaque proxy** : prise en compte (depuis sa production jusqu'à son enregistrement final dans le sédiment) au sein d'un **modèle biogéochimique**, couplé à un **modèle de circulation océanique régional (ROMS)** [9] et un **modèle de sédimentation**.

L'utilisation de ce modèle sous différents contextes climatiques (interglaciaire, glaciaire, Heinrich) permettra de **repérer** et de **quantifier** les processus responsables des différences de comportement de ces proxies organiques de SST **identifiées** dans les enregistrements sédimentaires.

### 4 - Processus influençant l'enregistrement des proxies



Ces processus peuvent changer spatialement et temporellement en fonction du contexte climatique:  
- **saison et profondeur de production** des molécules impliquées dans les proxies (organismes producteurs ayant des écologies différentes) dépendant de la **dynamique de l'écosystème**, lui-même dépendant de la **disponibilité en nutriments** et des **conditions hydrologiques**,  
- **préservation** de ces molécules **dans la colonne d'eau** (effet ballast lors de l'export, transport latéral, dégradation différentielle, nouveaux apports par production en profondeur),  
- **préservation** à l'**interface eau-sédiment** (re-suspension, transport, remaniements, soumettant à nouveau les molécules à une potentielle dégradation dans la colonne d'eau)  
- **préservation dans le sédiment** (bioturbation et dégradation différentielles, et effets de diagenèse).

Ces différents processus peuvent ainsi être responsables de différences et/ou déphasages de signaux de SSTs enregistrés par les deux proxies.

📖 **Références :**

- [1] McClain et al., Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 51, 1-3 (2004)
- [2] Armstrong et Vazquez-Cuervo, Geophy. Res. Lett., 28, 22 (2001)
- [3] Locantini et al., World Ocean Atlas, volume 1: Température (2005)
- [4] Prah & Wakeham, Nature, 330, 6146 (1987)
- [5] Schouten et al., EPSL, 60, 6 (2002)
- [6] Pailler et Bard, Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 181, 4 (2002)
- [7] Sanchez-Goni et al., Quat. Sci. Rev., 11, 1-2 (2008)
- [8] Bard et al., Science, 289, 5483, (2000)
- [9] Shchepetkin et al., Ocean Modelling, 9, 4 (2005)
- Perveen et al., Ocean Modelling, 12, 1-2 (2006)

🙏 **Remerciements :** Nous remercions Frauke Rostek pour la réalisation des analyses GC des alkenones de la MD99-2331, et les nouvelles mesures d'alkenones sur la MD95-2042.

FIGURE C.1 – Poster présenté lors des Journées de Paléocéanographie (2011), à Aix-en-Provence.





# Comparison of TEX<sub>86</sub>, UK<sub>37</sub> and planktonic foraminifera assemblages temperature reconstructions during the two last terminations and subsequent interglacials on the Iberian Margin



Sophie DARFEUIL, Guillemette MÉNOT, Xavier GIRAUD, Edouard BARD

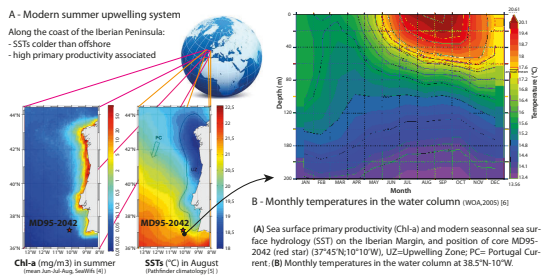
CEREGE, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP80, 13545 Aix-en-Provence Cedex 04, France. darfeuille@cerge.fr



Aix-Marseille Université

## 1 - Introduction - Study Area

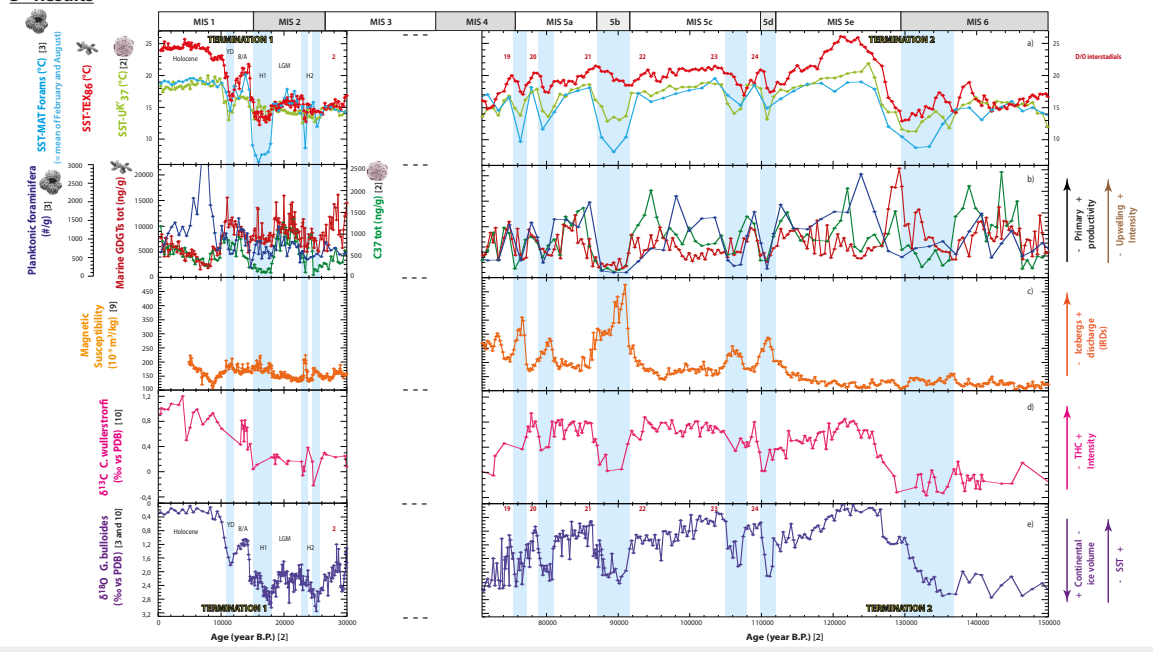
Different proxies are commonly used to reconstruct past sea surface temperatures (SSTs), among which the recently developed TEX<sub>86</sub>, based on membrane lipids (GDGTs) from marine Thaumarchaeota [1]. Here, we present new results of TEX<sub>86</sub> annual-mean SSTs from the core MD95-2042 located off Portugal, and we compare them with previously published temperature reconstructions from the same core covering the two last terminations and subsequent interglacials: UK<sub>37</sub> of alkenones produced by Haptophytes algae [Pailler and Bard, 2002] [2], and temperatures reconstructed from planktonic foraminifera using transfer function MAT (modern analogue technique) [Cayre et al., 1999] [3].



## 2 - Proxies of SSTs

Proxies	Producers - Ecology	Calibrations
$TEX_{86} = \frac{VII + VIII + IV^*}{VI + VII + VIII + IV^*}$ Tetraethers (GDGTs) C86 IV* (1.292) IV* (1.282) Isomère de IV* V (1.192) VI (1.060) VII (1.248) VIII (1.248)	<b>Archaeobacteria</b> Thaumarchaeota (Dje)	Schouten et al., 2002 [1] $SST = \frac{TEX_{86} - 0.28}{0.015}$ => mean annual SST (± 2.0°C)
$UK_{37} = \frac{[C37:2]}{[C37:2] + [C37:3]}$ Alkenones C37 C <sub>37</sub> C <sub>37</sub>	<b>Haptophyte algae</b> Coccolithophores E. huxleyi (30 µm)	Prahl et al., 1988 [7] $SST = \frac{UK_{37} - 0.039}{0.034}$ => mean annual SST (± 1.1°C)
Transfer function of Planktonic foraminifera assemblages Globobulimina bulimina in MD95-2042	<b>Planktonic foraminifera</b> 1 mm > size > 150 µm Globobulimina (210 µm)	MAT (Modern Analogue Technique) Data base : 617 core tops covering North Atlantic [8] => SST in February and August (± 2°C)

## 3 - Results



## 4 - Conclusion :

All three SST proxy-records show similar patterns during stadial and interstadial episodes detected during Eemian interglacial complex (MIS 5), and they present remarkably similar abrupt transitions from glacial to interglacial states for the last two terminations.

### Discrepancies between SST proxies :

- Differences in absolute values and signal amplitudes under different climatic modes
- Over-estimation of annual-mean SST by TEX<sub>86</sub>  
=> invalid calibration for this upwelling area ?  
=> seasonality effect (TEX<sub>86</sub> more reflective of summer season) ?
- Lags of TEX<sub>86</sub> compared to other proxies during stadials of MIS5  
=> change in depth habitat ?  
=> differential resuspension and redeposition of sedimentary organic matter ?  
=> differential bioturbation ?
- UK<sub>37</sub> and MAT-foram reconstructions may also be affected by the same issues than TEX<sub>86</sub>: calibration, seasonality, depth habitat, bioturbation

## 5 - Perspective : Use of modeling as a tool to test hypotheses

Each temperature proxy will be taken into account (from its production to its final deposition on the seafloor) in a biogeochemical model [11] coupled to a regional oceanic circulation model [12,13].

### Associated tests after observation of discrepancies and statement of hypotheses:

- Snapshot simulations under different climatic states: interglacial/glacial/Heinrich (boundary conditions from GCM by Mariotti et al.)
- Different parameterizations of the model in order to quantify the processes responsible for observed discrepancies between both inter-proxies and inter-climatic modes:  
=> Production: living season and depth of proxy-producers (different ecologies)  
=> Preservation: exported signal in the water column (ballast effect, advection, degradation), and preservation at water-sediment interface (resuspension/redeposition)
- Additional coupling of a sedimentary model to integrate bioturbation effect ?

References:  
 (1) Schouten et al., EPSL, 60 (2002)  
 (2) Pailler et Bard, Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 181 (2002)  
 (3) Cayre et al., Palaeoceanography, 14 (1999)  
 (4) McClain et al., Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 51 (2004)

(5) Armstrong et Vazquez-Cuervo, Geophys. Res. Lett., 28 (2001)  
 (6) World Ocean Atlas (2005)  
 (7) Prahl et al., Geochim. Cosmochim. Acta, 53 (1988)  
 (8) Flaumanni et al., Palaeoceanography, 11 (1996)  
 (9) Thouveny et al., EPSL, 180 (2000)

(10) Shackleton et al., Palaeoceanography, 15 (2000)  
 (11) Aumont et al., Global Biogeochemical Cycles, 17 (2003)  
 (12) Shchepetkin et al., Ocean Modelling, 9, 4 (2005)  
 (13) Penven et al., Ocean Modelling, 12, 1-3 (2006)

FIGURE C.2 – Poster présenté lors des Journées Climat Impacts (2012), à Orsay.

# Alkenone and GDGT temperature reconstructions over the last glacial cycle off Portugal: data and regional biogeochemical modeling



Sophie DARFEUIL, Xavier GIRAUD, Guillemette MÉNOT, Frauke ROSTEK, Edouard BARD

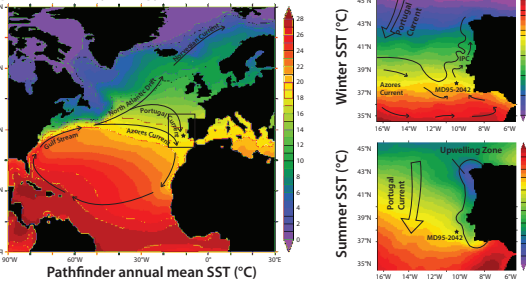
Aix-Marseille Université, CNRS, IRD, Collège de France, CEREGE UM34; 13545 Aix-en-Provence, France; darfeuille@cerège.fr



## 1 - Introduction

Here, we present two new high resolution temperature records for core MD95-2042 inferred from  $U^k_{37}$  and  $TEX_{86}$  for the last 170 ka BP. The core is located off Portugal in the context of a seasonal upwelling associated with high primary productivities in summer. Using a regional oceanic circulation model (ROMS) coupled to a biogeochemical model (PISCES) on the Iberian Margin domain, we simulated past temperatures and productivities for different climate states (Present Day (PD), Pre-Industrial (PI), Glacial (LGM) and Heinrich events (HE)) in order to compare them to the climatic-corresponding proxy records.

Fig. 1 - Modern Hydrology



## 2 - Methods

SST organic proxies	Producers - Ecology	Calibrations used
$U^k_{37} = \frac{[C37:2]}{[C37:2] + [C37:3]}$ Ratio of C37 Alkenones	<b>Coccolithophorids</b> <i>E. huxleyi</i> (~35 μm) <b>Photosynthetic Autotrophic Nanophytoplankton</b>	$SST-U^k_{37} = 29.88 \times U^k_{37} - 1.334$ ( $r^2 = 0.97, n = 592, STD = 1.1^\circ C$ ) => based on annual mean SST (Conte et al., G3, 7, 2 (2006))
$TEX_{86} = \frac{[GDGT-2] + [GDGT-3] + [GDGT-4]}{[GDGT-1] + [GDGT-2] + [GDGT-3] + [GDGT-4]}$ Ratio of C86 GDGTs (Glycerol Dialkyl Glyceryl Tetraethers)	<b>Archaea</b> Thaumarchaeota (~2 μm) <b>Pico-chemoautotrophic ammonia oxidiser</b>	$SST-TEX_{86} = 68.4 \times \log(TEX_{86}) + 38.6$ ( $r^2 = 0.86, n = 256, STD = 2.5^\circ C$ ) => based on annual mean SST (Kim et al., GCA, 74, 4639 (2010))

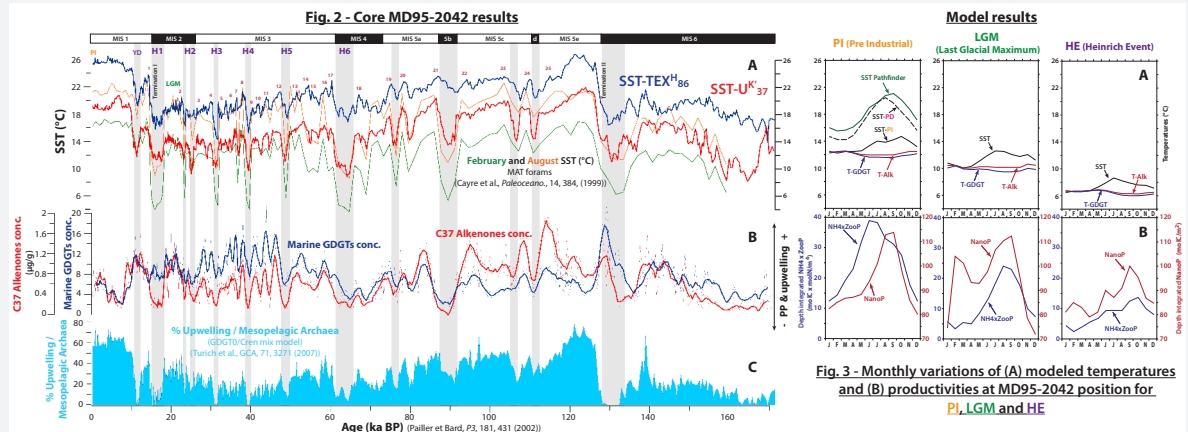
**Model:** ROMS + PISCES using outputs from the general circulation model IPSL-CM4 coupled to PISCES (Mariotti et al., *Clim. of the Past*, 8, 1581 (2012)) for different climate states (PI, LGM, HE). **Offline depth integrated temperature weighted by the productivity of the producers for each proxy**, in order to take into account the season and depth of production in the record.

$$T-Alk = \frac{\sum_{m,k} TEMP_{m,k} \times NanoP_{m,k} \times dz_{m,k}}{\sum_{m,k} NanoP_{m,k} \times dz_{m,k}}$$

$$T-GDGT = \frac{\sum_{m,k} TEMP_{m,k} \times NH4_{m,k} \times ZooP_{m,k} \times dz_{m,k}^2}{\sum_{m,k} NH4_{m,k} \times ZooP_{m,k} \times dz_{m,k}^2}$$

Variables:  
 -TEMP = temperature  
 -NanoP = Nanophytoplankton (Coccos)  
 -NH4 = ammonium (for Archaea production)  
 -ZooP = Microzooplankton (grazing Archaea)  
 -dz = thickness between 2 grid points  
 -m = month  
 -k = depth level

## 3 - Paleotemperatures and paleoproductivities : a model - data comparison



**Interpretation of MD95-2042 temperature signals:**  
 - Both  $SST-U^k_{37}$  and  $SST-TEX_{86}$  show the same rapid climatic variability, but they present a significant difference in absolute value ( $>5^\circ C$ ) (Fig. 2 - A).  $SST-U^k_{37}$  is considered to represent annual mean SST.  $SST-TEX_{86}$  exhibits unrealistic temperature values for this area ( $5^\circ C$  higher than maximum summer SST for PD).  
 -  $TEX_{86}$  overestimation of SST could be due to:  
 - a shift of productivity to surface and warm season compared to alkenone production;  
 - a contribution of different species of Archaea thriving in upwelling systems (Fig. 2 - C);  
 - a positive bias due to high nutrient concentrations associated with the upwelling season (Turich et al., GCA, 71, 3271 (2007)) (Fig. 2 - C);  
 - a contamination by advected GDGTs coming from western/central North Atlantic.  
 The calibration equation may not be valid for this specific area.

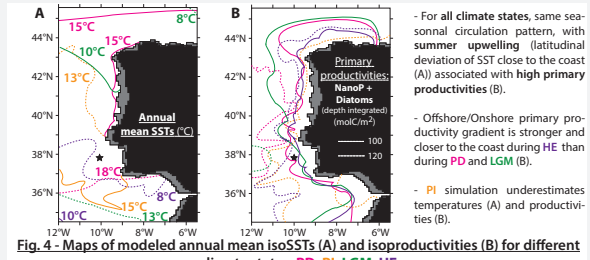


Fig. 4 - Maps of modeled annual mean isoSSTs (A) and isoproductivities (B) for different climate states: PD, PI, LGM, HE

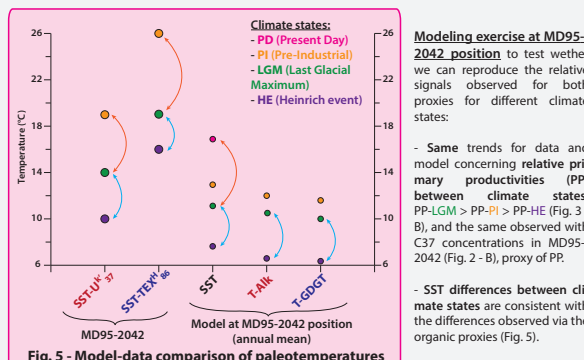


Fig. 5 - Model-data comparison of paleotemperatures

**4 - Conclusion and modeling perspectives**

- $TEX_{86}$  and  $U^k_{37}$  exhibit the same centennial to millennial variabilities for the last glacial cycle on the Iberian Margin.
- $SST-TEX_{86}$  higher than  $SST-U^k_{37}$  by at least  $5^\circ C$
- Modeled differences of paleotemperatures and paleoproductivities between different climate states are consistent with the patterns of sedimentary record.
- The offline encoding of T-proxy cannot explain the differences observed between  $SST-TEX_{86}$  and  $SST-U^k_{37}$ .
- The function of ponderation for T-GDGT has to be refined, with the understanding of Thaumarchaeota ecology.
- The online encoding of T-proxies has to be done to better take into account the production (season and depth) and the fate (advection, mix) of alkenones and GDGTs until their final deposit on the seafloor.

FIGURE C.3 – Poster présenté à l'International Congress on Paleoceanography (ICP 2013), Sitges-Barcelona.







# Vers une meilleure compréhension des paléothermomètres moléculaires $U^{k'}_{37}$ et $TEX_{86}$ : apports d'une double approche données-modèles appliquée à la marge ibérique

Sophie Darfeuil

## Résumé

L'objectif de ma thèse est de mieux comprendre le fonctionnement de deux proxies de température de surface de l'océan (SST), les indices  $U^{k'}_{37}$  et  $TEX_{86}$ , notamment en terme de saison et de profondeur de production des alcènonnes et des tétraéthères sur lesquels ils reposent, au cours des 160 000 dernières années au niveau de la marge ibérique. L'originalité de ce projet de thèse réside dans sa double approche, avec d'une part l'acquisition des enregistrements sédimentaires, et d'autre part l'utilisation d'un outil de modélisation régionale couplée physique-biogéochimie pour simuler ces proxies sous 3 modes climatiques : au présent, lors du dernier maximum glaciaire, et lors d'événements de Heinrich. La confrontation des résultats des biomarqueurs avec ceux de tests de scénarios de production via la modélisation a permis de mettre en évidence que : (1) l' $U^{k'}_{37}$  enregistre bien des SSTs moyennes annuelles, alors que le  $TEX_{86}$  reflète a priori des températures beaucoup trop élevées pour cette zone ; (2) l'élaboration d'une calibration régionale pour le  $TEX_{86}$  permet d'obtenir des SSTs moyennes annuelles cohérentes ; (3) le meilleur endroit de la marge ibérique pour appliquer ces deux paléothermomètres est le site de Shackleton ; (4) après analyse fine des timings des signaux multiproxies, le  $TEX_{86}$  semble être produit à des profondeurs intermédiaires, potentiellement par des communautés d'Archées d'origine méditerranéenne ; (5) les variations de gradients thermiques latitudinaux ont été quantifiées, et des réorganisations de masses d'eaux de surface et intermédiaire au niveau de la marge ibérique ont été envisagées selon le climat glaciaire/interglaciaire lors des événements de type Heinrich.

## Abstract

My PhD project aims at better understanding the functioning of both organic proxies of sea surface temperature (SST),  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$ , especially in terms of season and depth of alkenone and tetraether production, over the last 160 000 years on the Iberian Margin. The dual approach of this project constitutes its originality : on one hand, with the acquisition of  $U^{k'}_{37}$  and  $TEX_{86}$  sedimentary records from the Iberian Margin, and on the other hand with the use of a coupled physics-biogeochemistry regional model to simulate these temperature proxies for 3 climate modes : at present, during the last glacial maximum, and during Heinrich Stadials. The comparison between biomarker results and those from modeling tests of production scenarios provided the following conclusions : (1)  $U^{k'}_{37}$  does record annual mean SSTs, whereas  $TEX_{86}$  shows a priori too high temperatures for this area ; (2) the formulation of a regional calibration for  $TEX_{86}$  index enables to obtain coherent past annual mean SSTs ; (3) the best location to apply both paleothermometers on the Iberian Margin is the Shackleton site ; (4) after refined analysis of multiproxy signal timings,  $TEX_{86}$  production seems to take place at intermediate depth, potentially by archaean communities coming from the Mediterranean Sea ; (5) latitudinal thermal gradient variations are quantified, and glacial/interglacial surface and intermediate water masse reorganizations during 'Heinrich like' events are considered.