

# Introduction

## **1 - La productivité biologique marine et le climat au Quaternaire**

Le climat du Quaternaire est caractérisé par une alternance entre des périodes glaciaires et interglaciaires. La productivité biologique marine est sensible aux forçages climatiques qui modifient les conditions physico-chimiques au sein des océans, notamment en induisant des variations:

- de la concentration des nutriments ou des éléments qui limitent la croissance des organismes, comme certains métaux présents à l'état de traces (e.g. Martin and Fitzwater, 1988; Martin, 1990; Morel et al., 1994),
- de la salinité et de la température, qui modifient, d'une part, l'équilibre des réactions de spéciation du CO<sub>2</sub> (*cf.* annexe C), et, d'autre part, la circulation océanique générale,
- de la stratification verticale des océans, qui contrôle les échanges, notamment de CO<sub>2</sub> et de nutriments, entre la zone euphotique mélangée et les eaux profondes (e.g. François et al., 1997).

En retour, la productivité biologique, par son rôle dans le cycle océanique du carbone, influence également les échanges de CO<sub>2</sub>, l'un des principaux gaz à effet de serre (Hansen et al., 1981), entre les océans et l'atmosphère (Mix et al., 1989).

## **2 - Variations glaciaires/interglaciaires de la concentration atmosphérique du CO<sub>2</sub>**

### **2.1 - Données des carottes de glace**

L'une des données qui a le plus marqué les recherches sur la climatologie du Quaternaire provient de l'analyse des bulles de gaz piégées dans les glaces des pôles. L'air contenu dans ces bulles a montré que la pression partielle de CO<sub>2</sub> était de 30 à 40 %

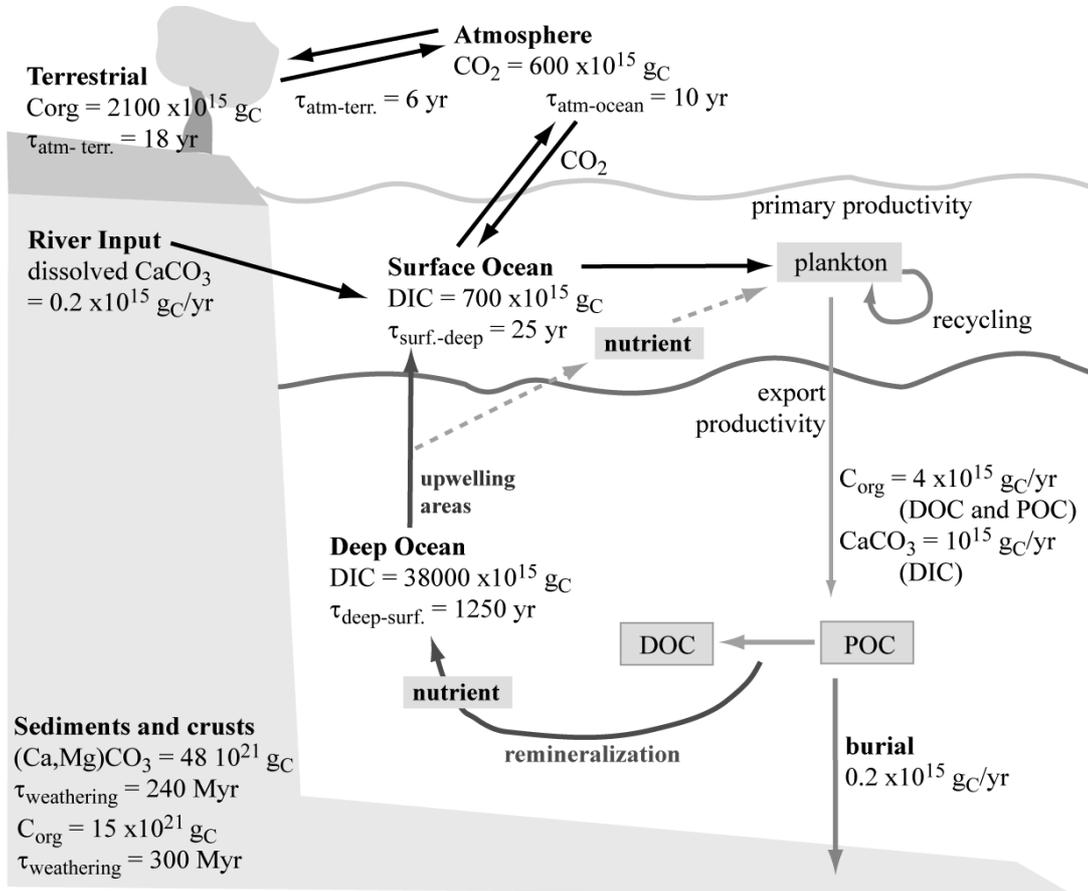
plus basse lors du dernier maximum glaciaire - il y a environ 18 000 ans - que lors de la période préindustrielle de l'Holocène – c'est-à-dire lors des derniers 12 000 ans (Neftel et al., 1982; Barnola et al., 1987; Raynaud et al., 1993; Petit et al., 1999). Les valeurs de la concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub> sont ainsi passées de 180-200 ppmv (partie par million en volume) à 280-290 ppmv. Plusieurs processus qui pourraient être à l'origine des variations observées sont identifiés ainsi qu'un certain nombre de rétroactions possibles, mais il n'existe pas de consensus sur un mécanisme, ou un ensemble de mécanismes, qui pourraient induire les variations de la concentration du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère (Archer et al., 2000; Pedersen and Bertrand, 2000; Sigman and Boyle, 2000). L'étude du cycle du carbone est donc un point fondamental pour la compréhension des variations du climat au cours du Quaternaire.

## 2.2 - Les réservoirs de carbone

Le cycle naturel du carbone est présenté figure 1. La croûte terrestre et les sédiments représentent le réservoir de carbone le plus important. Cependant, comme le temps de résidence du carbone dans ce réservoir est de l'ordre de la centaine de millions d'années ( $\tau_{\text{weathering}}$ , figure 1), il ne peut jouer un rôle sur les phénomènes glaciaires/interglaciaires dont l'échelle de temps caractéristique est de l'ordre du millier d'années.

Les temps caractéristiques d'échange du CO<sub>2</sub> entre, d'une part, l'atmosphère et les eaux de surface et, d'autre part, l'atmosphère et l'ensemble constitué de la biosphère terrestre et des sols, noté "terrestrial" dans la figure 1, montrent que ces trois réservoirs permettraient de réguler la concentration atmosphérique du CO<sub>2</sub> à l'échelle des variations glaciaires/interglaciaires. Toutefois, cela impliquerait un doublement de la quantité du carbone dans le réservoir "terrestrial". Cette hypothèse est contredite par les analyses  $\delta^{13}\text{C}$  des squelettes de foraminifères benthiques (Shackleton, 1977; Curry et al., 1988) qui montrent un enrichissement en <sup>12</sup>C lors des périodes glaciaires. Cet enrichissement indiquerait un transfert de carbone de la biosphère continentale, dont le rapport <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C est plus élevé, vers les océans. Cette interprétation est confirmée par des reconstructions de biomes qui montrent une diminution du stockage du carbone dans la biosphère

continentale, de 1350 Gt (Adams et al., 1990) à 430 Gt (Van Campo et al., 1993), lors de la dernière période glaciaire.



**Figure 1 - Cycle naturel du carbone (d'après Holmen, 1992; Siegenthaler and Sarmiento, 1993; Sigman and Boyle, 2000). Influence de la pompe biologique et des remontées d'eaux profondes sur le cycle océanique du carbone.**

Les eaux profondes ont un temps de mélange de l'ordre du millier d'années (Broecker and Peng, 1982) qui correspond au temps caractéristique des transitions glaciaires/interglaciaires. Le réservoir de carbone de l'océan profond est plus de soixante fois plus important que le réservoir atmosphérique, ce qui lui permet d'accommoder les variations de la concentration atmosphérique de carbone. De plus, l'océan profond régule l'enfouissement du carbone organique et du carbonate de calcium dans les sédiments marins qui constituent un puits pour le carbone à l'échelle de temps des variations glaciaires/interglaciaires.

L'ensemble des arguments précédents montre que les variations de la concentration atmosphérique du CO<sub>2</sub> au Quaternaire sont liés à des changements qui interviennent dans les océans.

## **2.3 - Stockage du carbone dans l'océan et les sédiments océaniques**

La capacité de stockage du carbone de l'océan dépend, entre autre, de la circulation océanique générale et des processus biochimiques.

### **2.3.1 - La pompe de solubilité**

La solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau augmente lorsque la température diminue. Lorsque les masses d'eau se déplacent, en surface, des régions tropicales vers les pôles, elles se refroidissent et se chargent donc en CO<sub>2</sub>. Dans l'Atlantique nord et la mer de Weddell dans l'Antarctique, les conditions de salinité et de température de ces masses d'eau font que leur densité est suffisante pour induire leur plongée. La circulation océanique, dite thermohaline, est donc à l'origine d'une partie du gradient vertical et horizontal de CO<sub>2</sub> dans les océans. Maier-Reimer and Hasselmann (1987) ont attribué 20 % du gradient vertical de concentration de CO<sub>2</sub> dans les océans à ce phénomène, le reste est lié à des phénomènes biologiques (Bacastow and Maier-Reimer, 1990).

### **2.3.2 - La pompe biologique et la dissolution des carbonates**

#### **2.3.2.1 - Productivité biologique dans les eaux de surface**

Dans les premières dizaines de mètres sous la surface, la photosynthèse (1) consomme les nutriments dissous, essentiellement les ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, et du carbone inorganique dissous (DIC), principalement sous forme d'ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (*cf.* annexe C): c'est le mécanisme de production primaire (figure 1)



La fabrication des squelettes de certains organismes diminue également la teneur des océans en carbone inorganique dissous (2)



90 à 95 % de la productivité primaire est recyclée dans la zone euphotique (Eppley and Patterson, 1979; Berger, 1989; Eppley, 1989). Le reste est transféré vers l'océan profond (productivité exportée) sous forme de carbone organique particulaire (POC) et dissous (DOC), ainsi que de carbonate de calcium.

### **2.3.2.2 - La dissolution des carbonates**

75 % du carbonate de calcium est dissous dans les océans profonds. Le reste est enfoui dans les sédiments. Cette sortie du cycle océanique du carbone est compensée par les apports continentaux. Le faible approfondissement de la lysocline, < 1 km, lors des périodes glaciaires (Catubig et al., 1998) invalide l'hypothèse d'une variation de la concentration du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère qui serait induite par une érosion accrue des carbonates continentaux, par une augmentation de la croissance des barrières de corail, ou par la variation du rapport CaCO<sub>3</sub>/C<sub>org</sub> dans les particules marines aux latitudes tropicales (Sigman and Boyle, 2000).

### **2.3.2.3 - La pompe biologique**

Le mécanisme d'exportation du carbone organique vers l'océan profond est appelé pompe biologique. Il a pour effet de diminuer la concentration de carbone inorganique dissous et l'équilibre des carbonates dans les eaux de surface (annexe C). La concentration du CO<sub>2</sub> des eaux de surface étant à l'équilibre avec celle de l'atmosphère, la pompe biologique induit donc un transfert de CO<sub>2</sub> de l'atmosphère vers les eaux de surface.

Lorsqu'elle coule dans la colonne d'eau, la fraction organique est minéralisée (3) ce qui enrichit les eaux profondes en carbone inorganique dissous et en nutriments :



Une grande partie de la fraction organique qui atteint les fonds marins est minéralisée par des bactéries anaérobies (4):  $(C, O, N, P) + H_2SO_4^- \rightarrow HCO_3^- + NH_4^+ + HS^-$   
(4).

Finalement, seulement 0,5 à 2 % de la matière organique produite dans la zone euphotique est enfouie dans le sédiment (Berger, 1989) et sort donc du cycle du carbone qui peut être pris en compte dans les échelles de temps relatives aux variations glaciaires /interglaciaires. Lors des périodes de stabilité climatique, cette sortie est compensée par les apports liés à l'érosion.

#### **2.3.2.4 - Remontées d'eaux profondes**

Du fait des processus de minéralisation qui ont lieu dans l'océan profond (équations (3) et (4)), les remontées d'eau profonde ("upwelling") amènent donc en surface des nutriments et du carbone inorganique dissous. Ainsi, dans les zones d'"upwelling", il existe une compétition entre la pompe biologique, stimulée par les apports de nutriments, et l'enrichissement des eaux de surface en carbone inorganique dissous qui tend à créer un transfert de CO<sub>2</sub> de l'océan vers l'atmosphère.

### **2.3.3 - Pompe biologique et variations de la concentration du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère**

La pompe biologique est l'un des mécanismes susceptibles de faire varier la concentration atmosphérique du CO<sub>2</sub> (Siegenthaler and Sarmiento, 1993). Une intensification de la pompe biologique induirait l'enfouissement d'une quantité plus importante de carbone organique dans les sédiments. Ainsi, la quantité de carbone disponible dans la partie du cycle du carbone qui peut avoir un rôle à l'échelle de temps caractéristique des variations glaciaires/interglaciaires serait plus faible.

Cependant, actuellement, dans la plupart des zones d'"upwelling", le transfert de CO<sub>2</sub> se fait de l'océan vers l'atmosphère, ce qui indique que la pompe biologique n'est pas assez stimulée, par la concentration élevée de nutriments, pour compenser l'apport de carbone inorganique dissous. Ce phénomène est vraisemblablement lié à une limitation

de la productivité biologique, soit par un élément présent à l'état de traces dans la zone euphotique, comme le fer (Martin and Fitzwater, 1988) ou le zinc (Morel et al., 1991; 1994), soit par le silicium (Egge and Aksenes, 1992; Dugdale et al., 1995; Leynaert et al., 2001).

La plupart des mécanismes proposés pour expliquer une intensification de la pompe biologique et donc une diminution de la concentration atmosphérique du CO<sub>2</sub> impliquent une augmentation des apports de fer, elle-même due à une intensification des apports éoliens.

Dans les zones à forte concentration d'ions nitrate et faible concentration de chlorophylle ("High Nitrate - Low Chlorophyll", HNLC) (Levitus et al., 1993), ce phénomène stimulerait directement la productivité biologique (Martin, 1990) et augmenterait le taux d'utilisation des ions nitrate par le phytoplancton (Altabet, 1996; 2001), ce qui permettrait également une augmentation de la productivité biologique.

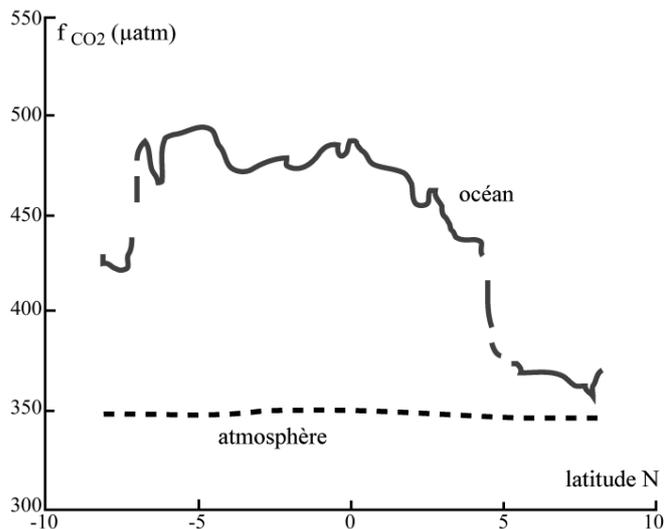
Dans les zones oligotrophes des océans, la concentration des ions nitrate limite la productivité biologique (Redfield et al., 1963; Eppley and Peterson, 1979). Les apports de fer plus importants lors des périodes glaciaires auraient favorisé la fixation de l'azote par les cyanobactéries (Falkowski, 1997) induisant une augmentation de la concentration des ions nitrates. Ainsi, la productivité biologique aurait augmenté dans l'ensemble des océans (Broecker and Henderson, 1998).

Les premières études relatives à une intensification de la pompe biologique concernaient l'océan Antarctique (Knox and McElroy, 1984; Sarmiento and Toggweiler, 1984) dans lequel l'utilisation des nutriments était faible (zone HNLC). D'autres régions océaniques sont caractérisées par des conditions similaires: la mer d'Arabie et les océans Pacifique nord et équatorial.

### **3 - L'océan Pacifique équatorial**

Actuellement, l'océan Pacifique équatorial est une zone de transfert de CO<sub>2</sub> de l'océan vers l'atmosphère (Feely et al., 1999), notamment dans sa partie est (figure 2). La remontée d'eau profonde équatoriale apporte donc plus de carbone dans les eaux de

surface que la pompe biologique ne peut en transférer en sens inverse. Bien que la productivité biologique y soit l'une des plus élevée des océans, l'utilisation relative des nutriments par rapport à la disponibilité est faible.



**Figure 2 - Fugacité du  $CO_2$  dans l'atmosphère et l'océan, à 110 °W, dans l'océan Pacifique équatorial, en mai 1996. Du  $CO_2$  est transféré de l'océan vers l'atmosphère comme le montre la différence de fugacité du  $CO_2$  entre ces deux milieux. (NOAA Underway  $pCO_2$  Measurement Program).**

L'océan Pacifique équatorial ouest, dont la température des eaux de surface est de 28 °C, représente la plus grande masse d'eau chaude de la planète (Yang et al., 1992): "western Pacific warm pool". La productivité biologique est moins forte que dans le reste du Pacifique équatorial, mais avec d'importantes variations locales (Kawahata et al., 2000), notamment, à cause de courants giratoires, comme le dôme de Mindanao (*cf.* annexe A), qui induisent des "upwellings" et réduisent localement la profondeur de la thermocline. De plus, la proximité de l'île de la Nouvelle Guinée permet d'important apports de matériaux terrigènes, en particulier de fer (Milliman, 1995).

L'océan Pacifique équatorial est également le site des oscillations El Niño qui ont une répercussion sur l'ensemble du climat mondial (Ropelewski and Halpert, 1989). Les phases El Niño sont caractérisées par (Cane, 1983; 1986):

- un transfert de la masse d'eau chaude de la partie ouest à la partie est de l'océan Pacifique équatorial,
- une diminution de l'intensité du courant équatorial sud, une inversion de la pente de la surface de l'océan,
- une diminution de l'intensité des alizés (Rasmusson and Wallace, 1983),

- une remontée de la thermocline dans la partie ouest et un approfondissement dans la partie est.

Les phases El Niño engendrent une très forte diminution, voire un arrêt, de la productivité biologique (Barber and Chavez, 1983; Barber et al., 1996). Ainsi, une variation de la fréquence des événements El Niño (Cane, 1998; Clement et al., 1999; 2000) auraient des conséquences importantes sur les cycles des nutriments et du carbone.

L'océan Pacifique équatorial contribue donc de manière notable aux cycles du carbone et des nutriments (Chavez and Barber, 1987; Murray et al., 1994). Du fait de son rôle important dans ces deux cycles, nous l'avons choisi comme région d'étude.

## 4 - Objectifs de notre étude

Le but général de cette thèse est d'étudier les variations de productivité biologique au cours du Quaternaire dans l'océan Pacifique équatorial. Corrélativement, nous avons cherché à déterminer les répercussions de ces variations sur le cycle naturel du carbone.

Un certain nombre d'études ont déjà été réalisées au moyen de divers proxies (tableau 1) de productivité biologique dont le détail est donné dans les chapitres 1 et 3. Cependant, les conclusions dérivées de leur étude sont parfois contradictoires. De plus, la plupart des études ont été effectuées dans les parties centrales et est de l'océan Pacifique équatorial, ainsi que sur le plateau de Ontong Java. Les études relatives à la « western Pacific warm pool » sont peu nombreuses.

Pour remédier à ce manque de données et tenter de résoudre les contradictions entre les proxies de productivité, nous avons choisi d'étudier, dans la première partie de cette thèse, le rapport corrigé de la décroissance radioactive, noté  $(^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th})_{\text{xs},0}$ , entre les activités en excès du  $^{231}\text{Pa}$  et du  $^{230}\text{Th}$ , qui peut être utilisé comme proxy de la productivité biologique dans le Pacifique (Walter et al., 1999). Ce proxy a l'avantage d'être insensible à la dissolution dans la colonne d'eau et à la dilution par d'autres fractions du sédiment, contrairement à la majorité des autres proxies de paléoprodutivité.

Le premier chapitre de ce mémoire expose les comportements du  $^{231}\text{Pa}$  et du  $^{230}\text{Th}$  dans l'eau de mer et les conditions nécessaires l'utilisation du rapport  $(^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th})_{\text{xs},0}$

comme proxy de productivité. Le chapitre 2 est consacré au développement d'une nouvelle technique de mesure du rapport  $(^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th})_{\text{xs},0}$  par ICP-MS à secteur magnétique. Les données obtenues à la suite de l'analyse de trois carottes sédimentaires situées dans l'océan Pacifique équatorial sont présentées et interprétées dans le chapitre 3.

**Tableau 1 - "Proxy", pl. "Proxies"**

"Proxy" est un raccourci pour "proxy variable". Un proxy est donc une variable mesurable qui décrit un paramètre non observable. Par exemple, la température des eaux de surface au dernier maximum glaciaire n'est pas mesurable. Elle est estimée, par exemple, grâce à la composition isotopique de l'oxygène des foraminifères planctoniques, ou au rapport d'insaturation des alkénones ( $U_K'37$ ), trouvés dans les sédiments.

La corrélation entre le proxy et le paramètre n'est jamais parfaite. Généralement, un proxy dépend de plusieurs paramètres qui ne sont pas toujours indépendants. Cette dépendance multiple implique de déterminer le paramètre dominant en fonction des conditions environnementales ou de calibrer le proxy en fonction des différents paramètres auxquels il répond.

Les variations de la composition isotopique du zinc dans les nodules ferromanganésiens semblent liées au développement d'une thermocline saisonnière et à l'isolement de la zone euphotique qui en résulte (Maréchal et al., 2000). L'étude de la position de la thermocline est très importante, car elle contrôle les transferts entre les eaux de surface et les eaux profondes, or ces transferts influencent la productivité biologique et le gradient de  $\text{CO}_2$  entre l'océan et l'atmosphère. Dans l'océan Pacifique équatorial, la thermocline est moins profonde à l'est qu'à l'ouest, mais cet état est inversé lors des phénomènes de type El Niño. Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons donc exploré le potentiel des variations de la composition isotopique du zinc de la fraction carbonatée des carottes sédimentaires marines comme proxy en paléocéanographie.

Le chapitre 4 de ce mémoire décrit l'état des connaissances relatives à l'incorporation du zinc dans les processus biologiques et aux fractionnements isotopiques du zinc induits par ces phénomènes. La mise au point de la méthode utilisée pour l'analyse de la fraction carbonatée des sédiments marins et les résultats relatifs aux variations de la composition isotopique du zinc, dans une carotte sédimentaire de l'océan Pacifique équatorial est, sont exposés dans le chapitre 5.

## Bibliographie

- Adams, J. M., H. Faure, L. Faure-Denard, J. M. McGlade, and F. I. Woodward, Increases in terrestrial carbon storage from the Last Glacial Maximum to the present, *Nature* **348**, 711-714, 1990.
- Altabet, M. A., Nitrogen isotopic evidence for micronutrient control of fractional  $\text{NO}_3^-$  utilization in the Equatorial Pacific:, *Limnol. Oceanogr.* **46**, 368-380, 2001.
- Altabet, M. A., Nitrogen and carbon isotopic tracers of the source and transformation of particles in the deep sea. In *Particle flux in the ocean*, Ittekkot, V., P. Schäfer, S. Honjo, and P. J. Depetris (Eds), J. Wiley & Sons, London, U. K. , 155-184, 1996.
- Archer, D., A. Winguth, D. Lea, and N. Mahowald, What caused the glacial/interglacial atmospheric  $\text{pCO}_2$  cycles ? *Rev. Geophys.* **38**, 159-189, 2000.
- Barnola, J. M., D. Raynaud, Y. S. Korotkevich, and C. Lorius, Vostock ice core provides 160,000-year record of atmospheric  $\text{CO}_2$ , *Nature* **329**, 408-413, 1987.
- Bacastow, R., and E. Maier-Reimer, Dissolved organic carbon in modeling oceanic new production, *Global Biogeochem. Cycles* **5**, 71 - 85, 1991.
- Barber, R. T., M. P. Sanderson, S. T. Lindley, F. Chai, J. Newton, C. C. Trees, D. G. Foley, and F. P. Chavez, Primary productivity and its regulation in the equatorial Pacific during and following the 1991-92 El Niño, *Deep-Sea Research II* **43**, 933-969, 1996.
- Barber, R. T., and F. P. Chavez, Biological consequences of El Niño, *Science* **222**, 1203-1210, 1983.
- Berger, W. H., V. Smetacek, and G. Wefer, Ocean Productivity and Paleoproductivity - An Overview. In *Productivity of the Ocean: Present and Past*, Berger, W. H., V. Smetacek, and G. Wefer (Eds.), Dahlem Workshop Reports, John Wiley & Sons, Chichester, U.S.A., 1-34, 1989.
- Broecker, W. S., and G. M. Henderson, The sequence of events surrounding Termination II and their implications for the cause of glacial-interglacial  $\text{CO}_2$  changes, *Paleoceanography* **13**, 352-364, 1998.
- Broecker, W. S., and T.-H. Peng, *Tracers in the Sea*, Eldigio Press, Lamont-Doherty Geological Observatory of Columbia University, Palisades, New York, 690 pp, 1982.

- Cane, M. A., A role for the tropical Pacific, *Science* **282**, 59-61, 1998.
- Cane, M. A., El Niño, *Ann. Rev. Earth Planet Sci.* **14**, 43-70, 1986.
- Cane, M. A., Oceanographic events during El Niño, *Science* **222**, 1189-1195, 1983.
- Catubig, N. R., D. E. Archer, R. François, P. B. DeMenocal, W. Howard, and E.-F. Yu  
Global deep-sea burial rate of calcium carbonate during the last glacial maximum,  
*Paleoceanography* **13**, 298-310, 1998.
- Chavez, F. P., and R. T. Barber, An estimate of new production in the equatorial Pacific,  
*Deep Sea Res.* **34**, 1229-1243, 1987.
- Clement, A. C., R. Seager, and M. A. Cane, Suppression of El Niño during the mid-  
Holocene by changes in the Earth's orbit, *Paleoceanography* **15**, 731-737, 2000.
- Clement, A. C., R. Seager, and M. A. Cane, Orbital controls on ENSO and the tropical  
climate, *Paleoceanography* **14**, 441-456, 1999.
- Curry, W. B., J. C. Duplessy, L. D. Labeyrie, and N. J. Shackleton, Changes in the  
distribution of  $\delta^{13}\text{C}$  of deep water  $\text{TCO}_2$  between the last glaciation and the Holocene,  
*Paleoceanography* **3**, 317-341, 1988.
- Dugdale, R. C., F. P. Wilkerson, and H. J. Minas, The role of the silicate pump in  
deriving new production, *Deep Sea Res. I* **42**, 697-719, 1995.
- Egge, J. K. and D. L. Aksenes, Silicate as regulating nutrient in phytoplankton  
competition, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **83**, 281-289, 1992.
- Falkowski, P. G., Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological  
sequestration of  $\text{CO}_2$  in the ocean, *Nature* **327**, 242-244, 1997.
- Feely, R. A., R. Wanninkhof, T. Takahashi, and P. Tans, Influence of El Niño on the  
equatorial Pacific contribution to atmospheric  $\text{CO}_2$  accumulation, *Nature* **398**, 597-  
601, 1999.
- François, R. F., M. A. Altabet, E.-F. Yu, D. M. Sigman, M. P. Bacon, M. Frank, G.  
Bohrmann, G. Bareille, and L. D. Labeyrie, Water column stratification in the  
Southern Ocean contributed to the lowering of glacial atmospheric  $\text{CO}_2$ , *Nature* **389**,  
929-935, 1997.
- Hansen, J., D. Johnson, A. Lacis, S. Lebedeff, P. Lee, D. Rind, and G. Russell, Climate  
impact of increasing atmospheric carbon dioxide, *Science* **213**, 957-966, 1981.

- Holmen, K. J., The global carbon cycle. In *Global Biogeochemical Cycles*, Butcher, S. S., R. J. Charlson, G. H. Orians, and G. V. Wolfe (Eds), Academic Press, London, U. K., 239-262, 1992.
- Kawahata, H., A. Suzuki, and H. Ohta, Export fluxes in the Western Pacific Warm Pool, *Deep Sea Res.* **47**, 2061-2091, 2000.
- Knox, F., and M. McElroy, Changes in atmospheric CO<sub>2</sub>: Influence of the marine biota at high latitudes, *J. Geophys. Res.* **89**, 4629-4637, 1984.
- Levitus, S., M. E. Conkwright, J. L. Reid, R. G. Najjar, and A. Mantyla, Distribution of nitrate, phosphate and silicate in the world oceans, *Prog. Oceanogr.* **31**, 245-256, 1993.
- Leynaert, A., P. Treguer, C. Lancelot, and M. Rodier, Silicon limitation of the biogenic silica production in the equatorial Pacific, *Deep-sea Res.* **48**, 639-660, 2001.
- Maier-Reimer, E., and K. Hasselmann, Transport and storage of CO<sub>2</sub> in the ocean - an inorganic ocean - circulation carbon cycle model, *Clim. Dyn.* **2**, 63 - 90, 1987.
- Maréchal, C. N., E. Nicolas, C. Douchet, and F. Albarède, Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer, *Geochem. Geophys. Geosyst.* **1**, 1999GC000029, 2000.
- Martin, J. H., Glacial-Interglacial CO<sub>2</sub> change: The iron hypothesis, *Paleoceanography* **5**, 1-13, 1990.
- Martin, J. H., and S. E. Fitzwater, Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic, *Nature* **331**, 341-343, 1988.
- Milliman, J. D., Sediment discharge to the ocean from small mountainous rivers: The New Guinea example, *Geo Mar. Lett.* **15**, 127-133, 1995.
- Mix, A. C., Influence of productivity variations on long-term atmospheric CO<sub>2</sub>, *Nature* **337**, 541-544, 1989.
- Morel, F. M. M., J. R. Reinfelder, S. B. Roberts, C. P. Chamberlain, J. G. Lee, and D. Yee, Zinc and carbon co-limitation of marine phytoplankton, *Nature* **369**, 740-742, 1994.
- Murray, J. W., R. T. Barber, M. P. Bacon, M. Roman, and R. Feely, Physical and biological controls on carbon cycling in the equatorial Pacific, *Science* **266**, 58-65, 1994.

- Neftel, A., H. Oeschger, J. Schwander, B. Stauffer, and R. Zimbrunn, Ice core measurements give atmospheric CO<sub>2</sub> content during the past 40,000 yr, *Nature* **295**, 220-223, 1982.
- NOAA Underway pCO<sub>2</sub> Measurement Program, <http://www.pmel.noaa.gov/uwpc02/>
- Pedersen, T. F., and P. Bertrand, Influences of oceanic rheostats and amplifiers on atmospheric CO<sub>2</sub> content during the Late Quaternary, *Quat. Sci. Rev.* **19**, 273-283, 2000.
- Petit, J. R., J. Jouzel, D. Raynaud, N. I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V. M. Kotlyakov, M. Legrand, V. Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, and M. Stievenar, Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostock ice core, Antarctica, *Nature* **399**, 429-436, 1999.
- Rasmusson, E. M., and J. M. Wallace, Meteorological aspects of the El Niño/Southern Oscillation, *Science* **222**, 1195-1202, 1983.
- Raynaud, D., J. Jouzel, J. M. Barnola, J. Chappellaz, R. J. Delmas, and C. Lorius, The ice record of Greenhouse gases, *Science* **259**, 926-934, 1993.
- Redfield, A. C., B. H. Ketchum, and F. A. Richards, The influence of organisms on the composition of seawater. In *The Sea. Vol. 2. The Composition of Seawater*, Hill, M. N. (Ed), Wiley Intersci., New York, U.S.A., 26-77, 1963.
- Ropelewski, C. F., and M. S. Halpert, Precipitation patterns associated with the high index phase of the Southern Oscillation, *J. Clim.* **2**, 268-284, 1989.
- Sarmiento, J. L., and J. R. Toggweiler, New model for the role of the oceans in determining atmospheric pCO<sub>2</sub>, *Nature* **308**, 621-624, 1984.
- Shackleton, N. J., Carbon-13 in *Uvigerina*: Tropical rainforest history and the equatorial Pacific carbonate dissolution cycles. In *The Fate of Fossil Fuel CO<sub>2</sub> in the Oceans*, Andersen, N. R., and A. Malahoff (Eds), 401-427, Plenum Press, New York, U.S.A., 1977.
- Siegenthaler, U., and J. L. Sarmiento, Atmospheric CO<sub>2</sub> and the ocean, *Nature* **365**, 119-125, 1993.
- Sigman, D. M., and E. A. Boyle, Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide, *Nature* **407**, 819-928, 2000.

Van Campo, E., J. Guiot, and C. Peng, A data-based re-appraisal of the terrestrial carbon budget at the last glacial maximum, *Global Planet. Change* **8**, 189-201, 1993.

Walter, H. J., M. M. Rutgers van der Loeff, and R. François, Reliability of the  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  activity ratio as a tracer for bioproductivity of the ocean. In *Use of proxies in paleoceanography: Examples from the South Atlantic*, Fischer, G., and G. Wefer (Eds), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 393-408, 1999.

Yang, X.-H., C.-R. Ho, Q. Zheng, and V. Klemas, Temperature and size variabilities of the Western Pacific Warm Pool, *Science* **258**, 1643-1645, 1992.