



HAL
open science

Expressions des grands changements paléoclimatiques au Cénozoïque (transition Eocène-Oligocène "EOT"; Miocène moyen "MMCO, MMCT") en domaine côtier à partir de la géochimie des bivalves

Justine Briard

► **To cite this version:**

Justine Briard. Expressions des grands changements paléoclimatiques au Cénozoïque (transition Eocène-Oligocène "EOT"; Miocène moyen "MMCO, MMCT") en domaine côtier à partir de la géochimie des bivalves. Climatologie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30168 . tel-03162838

HAL Id: tel-03162838

<https://theses.hal.science/tel-03162838>

Submitted on 8 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Justine BRIARD

Le 16 octobre 2020

**Expressions des grands changements paléoclimatiques au
Cénozoïque (Transition Eocène-Oligocène « EOT » ; Miocène
moyen « MMCO, MMCT ») en domaine côtier à partir de la
géochimie des bivalves**

Ecole doctorale : **SDUZE - Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de
l'Espace**

Spécialité : **Sciences de la Terre et des Planètes Solides**

Unité de recherche :

GET - Géosciences Environnement Toulouse

Thèse dirigée par

Marc DE RAFELIS et Emmanuelle PUCEAT

Jury

M. Dominique BLAMART, Rapporteur

Mme Claire ROLLION-BARD, Rapporteur

Mme Emmanuelle VENNIN, Examinatrice

Mme Valérie CHAVAGNAC, Examinatrice

M. Yannick DONNADIEU, Examineur

M. Fabrice MINOLETTI, Examineur

M. Marc DE RAFELIS, Directeur de thèse

Mme Emmanuelle PUCEAT, Co-directrice de thèse

Expressions des grands changements paléoclimatiques au Cénozoïque (Transition Eocène-Oligocène « EOT » ; Miocène moyen « MMCO, MMCT ») en domaine côtier à partir de la géochimie des bivalves

Résumé

L'ère Cénozoïque est caractérisée par le dernier passage d'un mode climatique « *greenhouse* » à un mode climatique « *icehouse* » avec la mise en place de la calotte Antarctique. Les premières traces de glaciations ont pu être mises en évidence à la Transition Éocène-Oligocène (EOT ; ~33.9 Ma) qui est ensuite suivie d'une période d'instabilité de la calotte correspondant à des phases de glaciations et de déglaciations jusqu'à l'établissement de la calotte polaire Antarctique moderne au cours de la Transition Climatique du Miocène Moyen (MMCT ; ~14 Ma). Cependant, les processus à l'origine de ces phases de glaciation-déglaciation restent aujourd'hui mal contraint et la $p\text{CO}_2$ comme facteur principal n'explique pas la fonte de la calotte au cours de l'Optimum Climatique du Miocène Moyen (MMCO ; ~16 Ma) avec des $p\text{CO}_2$ reconstruites comprises entre 380 et 500 ppm. Cette thèse a pour objectif d'apporter de nouvelles informations paléoclimatiques et paléoenvironnementales au cours de cette période charnière par l'acquisition de nouvelles données de température et de salinité en domaine côtier à l'aide d'une combinaison de traceurs géochimiques, $\delta^{18}\text{O}$, Δ_{47} et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, mesurés sur des coquilles de bivalves. Le couplage $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ a tout d'abord été testé dans des différents types d'environnement allant d'environnements restreints tels que des lagunes et baies à des environnements côtiers ouverts. Les salinités calculées sont cohérentes avec les gammes de tolérance des organismes présents dans les différents faciès rencontrés. Les résultats obtenus montrent que ce couplage $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ peut être utilisé avec succès pour déconvoluer l'évolution de la température et du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer locale dans des environnements allant de marin franc à saumâtre. Les résultats en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ont également pu être reliés à l'activité du lessivage continentale et à la salinité lorsque celle-ci est assez basse et correspondant à un environnement saumâtre. Les données acquises montrent une chute de 10°C des températures côtières dans l'est de l'Atlantique Nord (Angleterre) pour l'accident EOT-1 ainsi qu'une baisse de salinité et une modification du réseau de drainage des rivières, davantage affectés par la chute du niveau marin associé à la mise en place de la calotte Antarctique. Une chute de $\sim 8^\circ\text{C}$ a également été mise en évidence dans des environnements marins ouverts dans l'ouest de l'Atlantique Nord (Floride) au cours de l'EOT associée à un contraste saisonnier de température et de salinité plus prononcé. Les données acquises pour le Miocène Moyen a mis en évidence une large gamme d'expression du MMCO, avec un refroidissement de $\sim 10^\circ\text{C}$ en Mer Méditerranée et un réchauffement concomitant de $\sim 6^\circ\text{C}$ dans l'Océan Atlantique Nord pour des sites situés à latitudes similaires mais dans des environnements côtiers et des bassins différents. Ces nouvelles données mettent en évidence la diversité de la réponse locale des environnements côtiers en réponse à un changement climatique global, qui complexifie l'utilisation d'archives provenant de ce type d'environnement pour étudier l'évolution du climat.

Abstract

The Cenozoic era is characterized by the last transition from a "greenhouse" climate mode to an "icehouse" climate mode with the Antarctic ice-sheet build up. The first traces of glaciation are highlighted at the Eocene-Oligocene Transition (EOT; ~ 33.9 Ma) which is followed by a period of instability of the ice-sheet corresponding to glaciation and deglaciation phases until the terminal glaciation of the Antarctic ice cap during the Middle Miocene Climate Transition (MMCT). However, the processes governing these phases of glaciation-deglaciation remain poorly constrained today and $p\text{CO}_2$ fluctuations are not sufficient to explain ice-sheet melting during the Middle Miocene Climate Optimum (MMCO) with $p\text{CO}_2$ ranging from 380 to 500 ppm. The main aim of this PhD is to provide new paleoclimatic and paleoenvironmental information during this key period, from coastal environments using a combination of different geochemical proxies, $\delta^{18}\text{O}$, Δ_{47} and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, measured on bivalve shells. The $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ coupling was tested in a variety of environments ranging from restricted environments such as lagoon and bay to open coastal environments. The calculated salinities are in good agreement with the tolerance of the organisms present in the different facies encountered. The results obtained with $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ coupling can be used successfully to deconvolve the evolution of temperature and local seawater $\delta^{18}\text{O}$ in brackish to marine environments. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ results could also be linked to runoff activity and for low salinities corresponding to a brackish environment. The new data acquiring for the EOT revealed a 10°C drop in temperatures for the EOT-1 accident in the eastern North Atlantic (England) as well as a salinity drop and a river drainage network modification more affected by the sea level fall occurring during the EOT. A drop of $\sim 8^\circ\text{C}$ was also recorded in open marine environments from western North Atlantic (Florida) during the EOT, associated to an increase in seasonal contrast in temperature and salinity. The new data acquired for the Middle Miocene highlight marks differences in the MMCO expression with a $\sim 10^\circ\text{C}$ cooling appearing during this climate optimum in the Mediterranean Sea and a contemporaneous warming of $\sim 6^\circ\text{C}$ in the North Atlantic Ocean for sites located at the same latitude but in different coastal environments and basins. These new data highlight the diversity in the local response of coastal environment in response to global climate change, that impedes the use of archives from this type of environment to study climate evolution.

Sommaire

Remerciements.....	1
Liste des Figures	5
Liste des Tableaux	10
Introduction générale	11
Références.....	17
Chapitre I : État de l'Art	21
I.1. Les grands changements climatiques de l'Éocène au Miocène moyen	26
I.1.1. Évolution des températures océaniques profondes	26
I.1.2. Évolution des températures marines de surface.....	30
I.1.2.1. Évolution des SSTs aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord	31
I.1.2.2. Description des SSTs aux basses latitudes	33
I.1.2.3. Description des SSTs aux hautes latitudes Sud	35
I.1.3. Évolution des températures de l'air en milieu continental	37
I.1.3.1. Description des MATs en hémisphère Nord	39
I.1.3.2. Description des MATs en hémisphère Sud	41
I.2. L'origine des changements climatiques associés à la Transition Éocène-Oligocène et au Miocène moyen.....	44
I.2.1. Variation du cycle du carbone : $p\text{CO}_2$ atmosphérique.....	45
I.2.2. Paléogéographie : Changement de circulation océanique	50
I.2.2.1. Ouverture des passages de Drake et de Tasmanie : Mise en place du courant ACC. 50	
I.2.2.2. Fermeture de la Téthys	51
Références.....	55
Chapitre II : Contextes géologiques des Séries Étudiées	71
II. Les affleurements Éocène-Oligocène	76
II.1.1. L'Ile de Wight (Angleterre).....	76
II.1.1.1. Le Colwell Bay Member	77
II.1.1.2. Le Gurnard Bay Member	80
II.1.2. La Floride (États-Unis).....	83
II.1.2.1. La Upper Ocala Limestone (Éocène supérieur)	84

II.1.2.2. La Formation Bumpnose (Transition Éocène-Oligocène)	86
II.1.2.3. La Marianna Limestone (Oligocène)	87
II.2. Les affleurements Miocène	88
II.2.1. Les bassins Liguro et Rhodano provençaux	88
II.2.1.1. Carry-Le-Rouet	89
II.2.1.2. Castillon-du-Gard.....	91
II.2.2. La Floride (États-Unis) : La Formation de Chipola	92
II.2.3. Les séries miocènes du Bassin Aquitain	94
Références.....	99

Chapitre III : Matériels et Méthodes..... **105**

III.1. Matériels d'étude	107
III.1.1. Les bivalves.....	107
III.1.1.1. La famille des <i>Ostreidae</i>	107
III.1.1.2. La famille des <i>Pectinidae</i>	109
III.1.1.3. La famille des <i>Glycymerididae</i>	109
III.1.1.4. La famille des <i>Veneridae</i>	110
III.1.2. Utilisation des bivalves pour les reconstitutions paléoclimatiques et paléoenvironnementales	111
III.1.2.1. Les marqueurs paleoenvironnementaux isotopiques	111
III.1.2.2. Les marqueurs paleoenvironnementaux élémentaires	112
III.1.3. État de préservation.....	113
III.1.3.1. La microscopie à cathodoluminescence.....	113
III.1.3.2. La diffraction des rayons X.....	115
III.1.3.3. Préservation du signal Δ_{47}	116
III.2. Les Méthodes géochimiques	118
III.2.1. Les isotopes stables de l'oxygène	118
III.2.1.1. Principe de thermodépendance	118
III.2.1.2. Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer	120
III.2.1.3. La salinité.....	122
III.2.1.4. Méthode analytique.....	123
III.2.2 Les « clumped isotopes ».....	123
III.2.2.1. Principe de thermodépendance	123
III.2.2.2. Méthode analytique.....	127

III.2.2.3. Traitement des données « brutes » de Δ_{47}	128
III.2.2.4. Incertitudes sur les valeurs de Δ_{47}	129
III.2.3 Les isotopes stables du strontium	129
III.2.3.1. Double emploi du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	131
III.2.3.2. Protocole de purification du strontium.....	134
III.2.3.3. Mesures isotopiques.....	135
Références.....	139

Chapitre IV : Expression des changements climatiques et paléoenvironnementaux à la Transition Éocène-Oligocène dans les domaines côtiers de l’Océan Atlantique Nord..... 153

IV.1. Résumé étendu 155

IV.2. Article 2: Paleotemperatures and paleosalinities evolution across Eocene - Oligocene Transition in brackish environments on Isle of Wight (UK) deduced from geochemical measurements on bivalves shells. 159

IV.2.1. Abstract.....	160
IV.2.2. Introduction.....	160
IV.2.3. Geological setting	162
IV.2.3.1. Colwell Bay outcrops	163
IV.2.3.2. Gurnard Bay outcrops.....	164
IV.2.4. Materials and geochemical methods.....	165
IV.2.4.1. Preservation of studied material	165
IV.2.4.2. Oxygen isotope analyses.....	166
IV.2.4.3. Clumped-isotope analyses	166
IV.2.4.4. Strontium isotope analyses	167
IV.2.5. Results.....	168
IV.2.5.1. Bivalve oxygen isotope composition.....	168
IV.2.5.2. Clumped isotope analyses.....	168
IV.2.5.3. Strontium isotope analyses	169
IV.2.6. Discussion.....	173
IV.2.6.1. Intra-shell variability of oyster oxygen isotope composition.....	173
IV.2.6.2. Seawater $\delta^{18}\text{O}$ and salinities variations in coastal environments.....	174
IV.2.6.3. Shallow seawater temperature evolution across Eocene-Oligocene Transition	179

IV.2.7. Conclusion	182
Supplementary Materials	185
References.....	187
IV.3. Comparaison du signal paléoclimatique et paléoenvironnementale à la Transition Éocène-Oligocène de part et d'autre de l'Océan Atlantique en domaine côtier	197
IV.3.1. Description des résultats géochimiques des bivalves des carrières de Floride	199
IV.3.1.1. Résultats des mesures de $\delta^{18}\text{O}$	199
IV.3.1.2. Résultats des mesures de Δ_{47}	200
IV.3.1.3. Résultats des mesures de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	200
IV.3.2. Discussion	203
IV.3.2.1. Évolution des températures marines peu profondes au cours de la Transition Éocène-Oligocène.....	203
IV.3.2.2. Expression de la salinité et du cycle hydrologique local autour de la Transition Éocène-Oligocène en Floride	206
IV.3.3. Conclusion	210
IV.4. Conclusion	211
Références.....	215

Chapitre V : Expression des changements climatiques Miocène (MMCO et MMCT) en domaine côtier entre la Mer Méditerranée et l'Océan Atlantique Nord..... 219

V.1. Résumé étendu.....	221
V.2. Article 1 publié dans la revue <i>Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology: Seawater paleotemperature and paleosalinity evolution in neritic environments of the Mediterranean margin: Insights from isotope analysis of bivalve shells</i>.....	223
V.2.1. Résumé étendu Article 1	223
V.2.2. Article 1 publié dans la revue <i>Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology</i>	225
V.3. Comparaison de l'expression du MMCO et MMCT en Mer semi-fermée (Mer Méditerranée) avec son expression dans l'océan ouvert (Océan Atlantique Nord)...	245
V.3.1. Abstract	247

V.3.2. Introduction	247
V.3.3. Geological Setting	249
V.3.3.1. Willacoochee Quarry (Southern Georgia, USA).....	249
V.3.3.2. Aquitaine Basin (South West of France)	250
V.3.4. Materials and geochemical methods	251
V.3.4.1. Materials preservation.....	251
V.3.4.2. Clumped isotope and oxygen isotopes analyses	253
V.3.4.3. Strontium isotope analyses.....	254
V.3.5. Results	255
V.3.5.1. Bivalve clumped isotopes and oxygen isotope composition.....	255
V.3.5.2. Strontium isotope analyses.....	256
V.3.6. Discussion	259
V.3.6.1. Temperature variations inferred from clumped isotope in the open North Atlantic Ocean during the Miocene.....	259
V.3.6.2. Salinities and strontium isotopes evolution during the Miocene between a semi-closed Sea and an Open Ocean.....	261
V.3.6.3. Comparison of the sea surface temperature evolution in the Northern hemisphere during the Miocene according to the thermodependent marker used.....	263
V.3.7. Conclusions	267
References.....	269
V.4. Conclusion.....	279

Chapitre VI : Comparaison modèles – données à la Transition Éocène-Oligocène et au Miocène moyen **285**

VI.1. Les domaines côtiers : zone de transition entre le domaine continental et le domaine marin.....	287
VI.1.1. Comparaison des données de SSTs et des températures côtières	287
VI.1.2. Comparaison des données de MAT et des températures côtières.....	291
VI.2. Comparaison de ces nouvelles données de températures côtières avec les sorties de modèles numériques pour l'EOT et le Miocène	295
VI.2.1. Comparaison modèles-données des températures à la Transition Éocène-Oligocène.....	296
VI.2.2. Comparaison modèles-données des températures au Miocène.....	302

VI.2.2.1. Impact de la diminution de la $p\text{CO}_2$ sur le climat Miocène	303
VI.2.2.2. Impact de la fermeture du passage Est-Téthysien sur le climat Miocène	307
VI.2.3. Conclusion	308
Références.....	311

Chapitre VII : Synthèse et perspectives 317

VII.1. Synthèse des principaux résultats 319

VII.1.1. Utilisation des bivalves pour la reconstitution des températures de l'eau de mer	319
---	-----

VII.1.2. Utilisation des bivalves pour la reconstruction du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer et du volume de glace lors des grandes glaciations	322
--	-----

VII.1.3. Les isotopes du strontium : marqueur géochimique pour retracer les variations de salinité ?.....	325
---	-----

VII.2. Perspectives de recherche 329

VII.2.1. Développement de la technique laser pour les mesures de Δ_{47} : Accès à la saisonnalité.....	329
---	-----

VII.2.2. Utilisation de la cathodoluminescence comme indicateur d'environnements côtiers.....	331
---	-----

VII.2.3. Expression de la Transition Éocène-Oligocène en domaine côtier dans l'hémisphère Sud : Cas de la Patagonie et de la Nouvelle-Zélande.....	336
--	-----

VII.2.4. Application de ce nouveau couplage en domaine continental : Étude des environnements lacustres et rivières	337
---	-----

Références.....	339
-----------------	-----

Remerciements

Que serait une thèse sans les « fameux » remerciements que tout le monde se fait un plaisir de lire avant de se plonger dans les tréfonds de la Science. On ne va pas se le cacher, la réalisation d'une thèse n'est jamais sans embûches qui sont toujours sources d'anecdotes croustillantes. Si l'on m'avait dit il y a trois ans que je parcourrais le globe à la recherche d'huîtres fossiles, que je pataugerais dans la boue anglaise, que je tomberais sur des douaniers américains capricieux, que je perdrais ma valise, que la plupart des spectromètres ne supporteraient pas mes échantillons, et que je rédigerais mon manuscrit confinée (avec mon chat) comme le reste de l'humanité, je ne l'aurais pas cru. Heureusement que j'ai pu compter sur l'aide précieuse de nombreuses personnes pour me tirer de ces mésaventures, j'aimerais les remercier dans ces quelques lignes.

Mais toutes ces aventures scientifiques et humaines n'auraient pu avoir lieu sans mes directeurs de recherche. Un grand merci à Emmanuelle et Marc pour m'avoir donné l'opportunité de pouvoir mener à bien ce projet de recherche et pour votre confiance sans faille tout au long de ces trois années. Emmanuelle, un grand merci pour ton encadrement, nos discussions et ton expertise scientifique autour des données géochimiques. Malgré nos nombreuses parties de cache-cache, tu as su trouver le temps nécessaire pour que ce projet se déroule dans de bonnes conditions, même si j'ai dû soudoyer tes filles avec des bonbons et autres douceurs pour gagner quelques minutes supplémentaires. Marc, merci de m'avoir fait rêver d'une thèse sous le soleil toulousain et qui s'est finalement déroulée sous le brouillard dijonnais, ainsi tu comprends pourquoi tu m'as accompagné en Angleterre plutôt qu'en Floride ;). Trêve de rigolade, je te remercie en premier lieu pour tout ton soutien, surtout dans la dernière ligne droite confinée, mais aussi pour ton expertise en bivalves et pour nos nombreuses discussions sur l'utilisation de nouvelles techniques géochimiques.

Je souhaite bien entendu remercier Claire Rollion-Bard, Dominique Blamart, Yannick Donnadiou, Fabrice Minoletti, Emmanuelle Vennin et Valérie Chavagnac d'avoir acceptés de faire partie de mon jury de thèse et de me faire l'honneur d'évaluer ce travail.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'Agence National de la Recherche, je souhaite donc remercier l'ANR pour avoir financé ce projet porté par Yannick Donnadiou et pour m'avoir permis d'apporter ma pierre à l'édifice sur les reconstitutions modèle-données des climats cénozoïques. Je souhaite également remercier l'École Doctorale SDU2E, et tout particulièrement la directrice Geneviève Soucail pour l'accompagnement des doctorants tout

au long de leur formation professionnelle et scientifique. Si l'on parle d'administration, je dois de remercier Stéphanie Perret et Isabelle Santacroce de l'Université de Bourgogne ainsi que Carine Baritaud de l'Université de Toulouse, pour leur aide précieuse concernant l'organisation des nombreuses missions réalisées durant ces 3 années.

Je souhaite remercier toutes les personnes pour leur implication scientifique dans ce projet de recherche. Concernant les analyses géochimiques, je souhaite remercier Mathieu Daëron pour m'avoir dévoilé tous les rouages de la mesure de « clumped », merci pour le temps que tu as su me consacrer et, pour ton accueil au sein du LSCE. Un grand merci à Valérie Chavagnac, pour m'avoir fait découvrir l'utilité des isotopes du strontium dans les bivalves, m'avoir accordé une totale confiance en salle blanche et pour ces nombreuses discussions autour d'un café à la terrasse du GET. Je souhaite également remercier la plateforme GISMO du laboratoire Biogéosciences qui m'a permis de réaliser la plupart de mes analyses géochimiques. Je me dois également de remercier Stéphanie Mounic du laboratoire GET pour ces conseils sur l'utilisation du Triton, Manuel Henry pour l'utilisation de la salle blanche, Patricia Richard pour avoir passé mes derniers échantillons post-crise sanitaire au LSCE, Ludovic Bruneau pour les analyses sur les argiles d'Angleterre, (je ne me voyais pas quitter le laboratoire Biogéosciences sans avoir fait des argiles une fois dans ma vie !). Je souhaite remercier Christophe Durllet pour toutes ces explications sur le fonctionnement de la cathodoluminescence de la plateforme Morphoptics. Un grand merci aux personnes ayant participées aux missions de terrain : Laurent Emmanuel, Didier Merle, Roger Portell, Guy Means, Adeline Roche, Anthony Bouton, mais surtout Emmanuelle Vennin, merci pour ton soutien sans faille dans toutes les missions de terrain, pour ton expertise sédimentologique, ta curiosité sur les résultats géochimiques, et les nombreuses discussions (très) matinales afin de tirer quelque chose de tout ce Schmilblick sédimento-géochimique. Concernant la partie statistique de cette thèse, je remercie grandement Fabrice Mona et Rémi Laffont pour leurs conseils avisés (pas facile de passer de Matlab à R). Je souhaite également remercier mes petits « poussins » Romuald et Léa pour m'avoir aidée le temps de leur stage pour la préparation des échantillons et les mesures géochimiques, cela a été un réel bonheur de vous encadrer tous les deux.

Viennent ensuite les personnes qui au-delà de l'aspect scientifique ont fait passer ces trois années à la vitesse de la lumière. On va commencer par les très anciens de l'ISTeP, ceux qui m'ont déconseillé (tout en hochant la tête) de faire une thèse, un grand merci à Vincent pour ton écoute et tes nombreux conseils depuis 5 ans, merci à Claire pour ta joie de vivre et ton

coup de pouce final, merci à Chloé pour ton côté Maman-Poule, merci à Maxime, oui je l'ai fait quand même, d'ailleurs merci pour ton manuscrit il m'a été d'une grande aide ! Puis, les anciens qui ont su m'accueillir au sein du laboratoire Biogéosciences ; Cerguet le super co-bureaux, Paulo l'Asticot le jardinier de la bande, Samy le bureau est un « peu » calme sans toi, Aurélie pour m'avoir nourri le dernier week-end avant le rendu en changeant mon régime alimentaire douteux (exclusivement composé de Danette et de pâté en croûte...), Anthony pour ta sagesse, et Nicolas pour ces nombreuses soirées où tu m'as écouté me plaindre à propos de mon karma légendaire. Un grand merci aux nouveaux pour leur fraîcheur (cela ne va pas durer), Paulette et La Grande Morgane, je me sens moins seule en tant que mémère à chat, Loulou, Chris, Pierre et Robin alias les pieds de bar, merci pour ces soirées improvisées qui m'ont permis de décompresser. Merci également à Thierry pour avoir instauré le Coffee Time des doc-confinés dans notre jardin partagé, cela m'a été d'une grande aide. Viennent maintenant la crème de la crème, les supers nanas qui ont su me tendre des mouchoirs, me faire rire aux éclats (et vomir par le nez ;)) et me pousser toujours plus loin dans mes bêtises, un immense merci à Didine, Margotta et la petite Momo pour ces trois années passées à vos côtés. Je vous love pour l'éternité.

De façon plus personnelle, je souhaite remercier ma famille qui m'a toujours soutenue dans mon choix de ne jamais quitter la fac, c'est bientôt fini promis. Un grand merci à la South-Family pour m'avoir accueilli cet été pour que je puisse finir de rédiger sans me soucier de rien d'autre. Mommy, je te remercie de t'être trompée de filière à l'Université en m'inscrivant en Sciences de la Terre au lieu des Sciences du Vivant, je n'ai jamais osé te contredire de peur de représailles. Un grand merci à la Tony-Family pour leur accueil lors des missions sur Paris qui se faisaient souvent au dernier moment. À mon Padre, qui essaye toujours de comprendre l'intitulé de mon sujet de thèse, cela sera sûrement plus parlant (ou pas) lors de la soutenance. Merci à la Boucher-Family pour leur soutien inconditionnel et leur foi en moi, je vous ai écouté ; je n'ai rien lâché. Voici le meilleur pour la fin, merci à Guillaume, pour tes nombreuses relectures, pour ta confiance, ta patience dont tu as su faire preuve pendant ces trois années, merci pour tout.

Liste des Figures

Introduction générale

Figure I : Représentation des concentrations atmosphériques de CO₂ observées (Keeling et al., 1976) et reconstruites (Bereiter et al., 2015), ainsi que les projections futures de concentration de CO₂ avec un scénario d'émission optimiste RCP2.6 et un scénario d'émission pessimiste RCP8.5 (van Vuuren et al., 2011).

Chapitre I

Figure I.1 : Évolution du $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques au Cénozoïque et représentation des différents changements climatiques (Modifié d'après Zachos et al., 2001 ; 2008).

Figure I.2 : Détail de la transition Éocène-Oligocène (modifié d'après Katz et al., 2008).

Figure I.3 : Détail des accidents isotopiques MMCO et MMCT à partir du $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques.

Figure I.4 : Localisation des différents affleurements et forages couvrant la limite Éocène-Oligocène et le miocène moyen à la surface du globe et les marqueurs paléoclimatiques utilisés pour la reconstitution des SSTs.

Figure I.5 : Compilation des SSTs proposées dans la littérature entre 10 et 55 Ma classée en fonction de la latitude des différents forages sélectionnés pour cette étude.

Figure I.6 : Localisation des principaux affleurements sélectionnés pour des études paléoclimatiques de la transition Éocène-Oligocène et du Miocène moyen en milieu continental.

Figure I.7 : Compilation des MATs proposées dans la littérature entre 10 et 55 Ma classées en fonction de la latitude des différents affleurements sélectionnés pour cette étude.

Figure I.8 : Reconstitution des valeurs de CO₂ atmosphérique à partir de marqueurs terrestres et marins dont les valeurs moyennes sont représentées par la courbe noire corrélées à la chute des températures des eaux de fonds (BWTs) au cours des 60 derniers millions d'années.

Figure I.9 : Le cycle exosphérique du carbone à l'échelle du million d'années (Duplessy et Ramstein, 2014).

Figure I.10 : Évolution du courant circumpolaire Antarctique (ACC) entre Éocène inférieur et le Miocène supérieur dont l'intensité correspond à l'épaisseur des flèches noires (Lawver et Gahagan, 2003).

Figure I.11 : Évolution des grands courants océaniques de part et d'autre de la limite Éocène-Oligocène (Scotese et Golonka, 1997 ; Allen et Armstrong, 2008). Les courants de surfaces sont représentés par les flèches blanches et les courants de fonds par les flèches rouges.

Chapitre II

Figure II.1 : Cartes paléogéographiques représentant les localités des potentielles affleurements couvrant la Transition Éocène-Oligocène (36-32 Ma) et le Miocène moyen (15-12 Ma) riches en bivalves (Données provenant de la database PBDB).

Figure II.2 : Carte paléogéographique du Nord-Ouest de l'Europe du Nord-Ouest au cours du Rupélien (~ 30 Ma ; modifiée d'après Ziegler, 1990 ; Sissingh, 2003). Carte géologique de l'île de Wight (modifiée à partir de Jenkins et al., 2011), principales Formations rencontrées et positions des affleurements (cercles noirs) associées à la colonne stratigraphique proposée par Hooker et al., (2009) et Sheldon et al., (2016).

Figure II.3 : Affleurement de la Baie de Colwell (Ile de Wight).

Figure II.4 : Log stratigraphique de la coupe de la baie de Colwell et représentation microscopique des différents environnements de dépôts rencontrés.

Figure II.5 : A. Affleurement de la Baie de Gurnard (Ile de Wight). B. Représentation du Membre inférieur de l'Hamstead et C. du niveau calcaire intercalé dans la partie supérieure des marnes de Bembridge.

Figure II.6 : Log stratigraphique de la coupe de la baie de Gurnard et représentation microscopique des différents environnements de dépôts rencontrés.

Figure II.7 : Présentation de la carte géologique de l'État de Floride (États-Unis).

Figure II.8 : Affleurement de la Carrière de Limestone Products (Floride).

Figure II.9 : Affleurement de la Carrière de Marianna (Floride).

Figure II.10 : Localisation des affleurements Miocène étudiés en Mer Méditerranée.

Figure II.11 : Affleurements à proximité de Carry-Le-Rouet couvrant l'Oligocène terminal et le Miocène inférieur.

Figure II.12 : A. Affleurement de Castillon-Du-Gard couvrant le Miocène moyen. B. Représentation de la molasse de Castillon et C. des marnes bleues Formations caractéristiques de l'étage « Helvétien ».

Figure II.13 : Affleurement de la Carrière de Willacoochee (Floride).

Figure II.14 : Carte paléogéographique du Bassin Aquitain au cours du Miocène (modifiée d'après Desegaulx et Brunet, 1990 ; Nolf et al., 2002 ; Cahuzac et Janssen, 2010) et emplacements des différents lieux de provenance des bivalves utilisés dans le cadre de ce projet en collaboration avec Thierry Correge et Laurent Londeix du Laboratoire EPOC (Université de Bordeaux).

Chapitre III

Figure III.1 : A. Section radiale dans la coquille d'une huitre montrant la distribution des différentes formes microstructurales, la dissymétrie des valves et l'important

développement du crochet (d'après Langlet, 2002). B. Photographies MEB des deux principales microstructures d'une huitre. 1 : Association de calcite foliée et calcite crayeuse ; 2 : Détail à plus fort grossissement ; 3 : Calcite foliée ; 4 : Calcite crayeuse (Clichés : Franck Lartaud).

Figure III.2 : Illustration des différentes espèces de bivalves sélectionnés.

Figure III.3 : Étude de la préservation des coquilles selon leur minéralogie.

Figure III.4 : Représentation des équations de thermodépendances proposées pour l'aragonite et la calcite les plus utilisées dans la littérature.

Figure III.5 : Représentation de la variation en $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer (‰ SMOW) actuelle à la surface du globe (d'après La grande et Schmidt, 2006).

Figure III.6 : A : Variation de la quantité relative de la composition isotopique des précipitations et de l'évaporation avec l'altitude (Renard et al., 2018) ; B : Variation de la quantité relative et de la composition isotopique des précipitations atmosphériques avec la latitude (d'après Craig et Gordon, 1965).

Figure III.7 : Variation du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ en fonction de la salinité par océan pour les eaux de surface et les eaux de fond (modifiée d'après Railsback et Anderson, 1989).

Figure III.8 : Représentation des courbes de calibrations, les plus récentes et connues dans la littérature, réalisées sur les coraux (grands tirets), mollusques et brachiopodes (petits tirets) et sur les foraminifères, coccolithes et calcite inorganique (trait pleins).

Figure III.9 : Schéma simplifié du cycle géochimique marin du strontium (d'après Elderfield, 1986).

Figure III.10 : Variations du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer phanérozoïque (ligne blanche) lissé avec un filtre gaussien (Prokoph et al., 2013) et précision de datation attendue correspondante (gris) calculées à partir des données de Veizer et al. (1999).

Figure III.11: Calcul des courbes de mélange et mesure $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pour les mollusques du Mississippi (Modifié d'après Bryant et al., 1995).

Chapitre IV

Figure IV.1: Location of studied outcrops. A. Palaeogeography map of the Northwestern Europe during the Rupelian stage (~30 Ma; Modified after Ziegler, 1990; Sissingh, 2003). B. Geological map of the Isle of Wight (modified from Jenkins et al., 2011), main Formations encountered and outcrops positions (black circles). C. Stratigraphic column of Hooker et al., (2009) and Sheldon et al., (2015).

Figure IV.S1: A. Picture representing the location of ligamental area on an oyster shell (modified from Stenzel, 1971). B. Sections of oyster shells under natural light (LN) and cathodoluminescence (CL), showing luminescent part in orange (mainly chalky areas) and non-luminescent to weakly luminescent parts with identifiable seasonal patterns of growths.

Figure IV.2: Evolution of bivalve $\delta^{18}\text{O}$ throughout the sections of Isle of Wight per stratigraphic levels (black star) and intra-shells $\delta^{18}\text{O}$ variability from the Colwell Bay outcrop.

Figure IV.3: A. Evolution of local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculated from $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ and Δ_{47} -derived temperatures. B. Bivalve $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ evolution (Red squares) compared to the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the global ocean (Grey circles; Veizer et al., 1999). C. Evolution of annual shallow seawater temperature (Red square) estimated from clumped isotope analyses bulk shells using equation of Peral et al., (2018).

Figure IV.4: Compilation of temperature reconstructed from inorganic and organic proxies across Eocene-Oligocene Transition between 30° and 60°N of latitude.

Figure IV.5 : Carte géologique de l'État de Floride au Sud-Est des États-Unis (modifiée d'après Vernon et Puri, 1965) et les différentes Formations rencontrées.

Figure IV.6 : Évolution des températures marines peu profondes déduites de mesures de Δ_{47} sur des coquilles de bivalves (triangle) et des températures de surface déduites des marqueurs organiques (losanges pour les mesures U^{k}_{37} et ronds pour les mesures de Tex_{86}) et élémentaires (carrés) réalisées sur des foraminifères planctoniques autour de la Transition Éocène-Oligocène dans l'Océan Atlantique Nord.

Figure IV.7 : Variations paléoclimatiques et paléoenvironnementales dans la marge Ouest de l'Océan Atlantique Nord pendant la Transition Éocène-Oligocène.

Chapitre V

Figure V.1: Geological setting of the two sites from which bivalve shells have been recovered for isotopic analyses in this study. A. Geological map of Florida (USA) and Willacoochee Quarry position. B. Palaeogeography map of Aquitaine Basin and sampling site locations within this basin.

Figure V.2: Materials preservation.

Figure V.3: Paleoclimatic and paleoenvironmental variations in North Atlantic Ocean and Mediterranean Sea during the Miocene in coastal environments.

Figure V.4: Shallow surface temperature variation come from clumped isotope data (triangle), Tex_{86} data (circle) and U^{k}_{37} data (diamond) during the Miocene in North Atlantic Ocean and highlighting major climate changes (MMCO and MMCT).

Chapitre VI

Figure VI.1 : Comparaison des températures côtières reconstruites avec les températures marines de surface (SSTs) dans la littérature entre la Transition Éocène-Oligocène et le Miocène moyen de l'Hémisphère Nord.

Figure VI.2 : Comparaison des températures côtières reconstruites avec les températures atmosphériques moyennes (MATs) présentes dans la littérature entre la Transition Éocène-Oligocène et le Miocène moyen de l’Hémisphère Nord.

Figure VI.3 : Représentation des différentes composantes du modèles IPSL-CM5A (simplifiée d’après Dufresne et al., 2013 et Sarr, 2018).

Figure VI.4 : Modélisation des SSTs de part et d’autre de la Transition Éocène-Oligocène ainsi que les anomalies en températures associées obtenues à partir de simulations réalisées par Agathe Toumoulin encadrée par Yannick Donnadiou (Laboratoire CEREGE, France).

Figure VI.5 : Modélisation des températures marines de surface absolues pour le Burdigalien (Miocène inférieur) et le Langhien-Serravallien (Miocène moyen) et les anomalies de températures obtenues grâce à une collaboration avec Anta-Clarisse Sarr encadrée par Yannick Donnadiou (Laboratoire CEREGE, France).

Chapitre VII

Figure VII.1 : Comparaison des $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ locaux reconstruit à partir du couplage géochimique $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ des bivalves côtiers et des $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ globaux reconstruit à partir de mesures géochimiques sur des foraminifères benthiques provenant de plusieurs forages entre la Transition Éocène-Oligocène et le Miocène moyen.

Figure VII.2 : Évolution du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l’eau de mer au Cénozoïque (Veizer et al., 1999, ronds gris) et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés sur des bivalves d’environnements côtiers au cours de la transition Éocène-Oligocène et du Miocène moyen.

Figure VII.3 : Relations entre les salinités reconstruites en fonction de la différence entre les rapports isotopiques du strontium de l’eau de mer (Veizer et al., 1999) et des rapports isotopiques du strontium des bivalves mesurées pour les sites Éocène-Oligocène de l’Ile de Wight.

Figure VII.4 : Lien entre les paléosalinités reconstruites à partir du couplage géochimique $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ et des « pattern de saisonnalité » mis en évidence à partir de la microscopie à cathodoluminescence des coquilles d’Ostréidae en fonction des différentes localités étudiées.

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Compilation des refroidissements enregistrés par les eaux de fonds dans la plupart des grands océans à la transition Éocène-Oligocène.

Chapitre III

Tableau III.1 : Rapports isotopiques utilisés pour les reconstitutions paléoenvironnementales.

Tableau III.2 : Rapports élémentaires utilisés pour les reconstitutions paléoenvironnementales.

Tableau III.3 : Abondance stochastique des isotopologues du dioxyde de carbone dans l'atmosphère à 25°C (Eiler, 2007).

Chapitre IV

Table IV.1: Δ_{47} data for all analyzed samples and conversion to temperature according to Peral et al. (2018) equation.

Table IV.S1: Facies and depositional environments of Colwell Bay and Gurnard Bay sections.

Table IV.2: $\delta^{18}\text{O}$ results in micro-sampling and clumped isotopes session and difference between means of $\delta^{18}\text{O}$ microsampling and $\delta^{18}\text{O}$ bulk shell.

Table IV.3: Statistical treatment from a student's Test realized on microsampling $\delta^{18}\text{O}$ proposed on Figure IV.2 to highlight no significant difference between two successive stratigraphic levels.

Tableau IV.4 : Résultats isotopiques des échantillons collectés issues des différents sites de Floride (États-Unis).

Chapitre V

Table V.1: Results of isotopic measurements in $\delta^{18}\text{O}$, Δ_{47} and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ realized on bivalve shells come from Willacoochee Quarry (Florida, USA) and Aquitaine basin (France).

Chapitre VI

Tableau VI.1 : Valeurs absolues et anomalies de températures marines de surface autour de la Transition Éocène-Oligocène au niveau des sites proposant des SSTs dans la littérature

Tableau VI.2 : Valeurs absolues et anomalies des SSTs modélisées entre le Burdigalien ($p\text{CO}_2 = 560$ ppm) et le Langhien-Serravallien ($p\text{CO}_2 = 420$ ppm).

Tableau VI.3 : Valeurs absolues et anomalies des SSTs modélisées entre un passage Est-Téthysien ouvert (120 mètres de profondeur) et le passage Est-Téthysien fermé avec une $p\text{CO}_2$ fixée (560 ppm).

Introduction générale

Comprendre le fonctionnement du système climatique terrestre est devenu un enjeu sociétal majeur pour estimer au mieux les conséquences du réchauffement climatique actuel associé à l'augmentation du CO₂ atmosphérique qui intervient depuis plus d'un siècle. Selon les estimations du dernier rapport de l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) de 2019, les activités humaines ont provoqué un réchauffement planétaire d'environ 1°C entre l'ère préindustrielle et aujourd'hui. D'après les projections les plus pessimistes, les estimations de CO₂ atmosphérique pourraient doubler d'ici la fin du siècle et atteindre des valeurs autour de 900 ppm occasionnant une intensification du réchauffement climatique actuel (Figure I). Cette quantité de CO₂ atmosphérique estimée, qui n'a pour l'heure jamais été enregistrée depuis l'apparition des instruments de mesures, n'est cependant pas inconnue dans l'histoire de la Terre. Le réchauffement climatique actuel pousse en effet notre planète vers des conditions atmosphériques datant de plusieurs millions d'années, avec des conséquences majeures pour le domaine marin comme une acidification possible des eaux océaniques (Orr et al., 2005 ; McNeil et Matear, 2008 ; Blackford, 2010), le développement de zones anoxiques (Falkowski et al., 2011 ; Bijma et al., 2013 ; Oschlies et al., 2018), ou encore la fonte des calottes polaires occasionnant une hausse du niveau marin globale (Kopp et al., 2014, 2017 ; Jevrejeva et al., 2019).

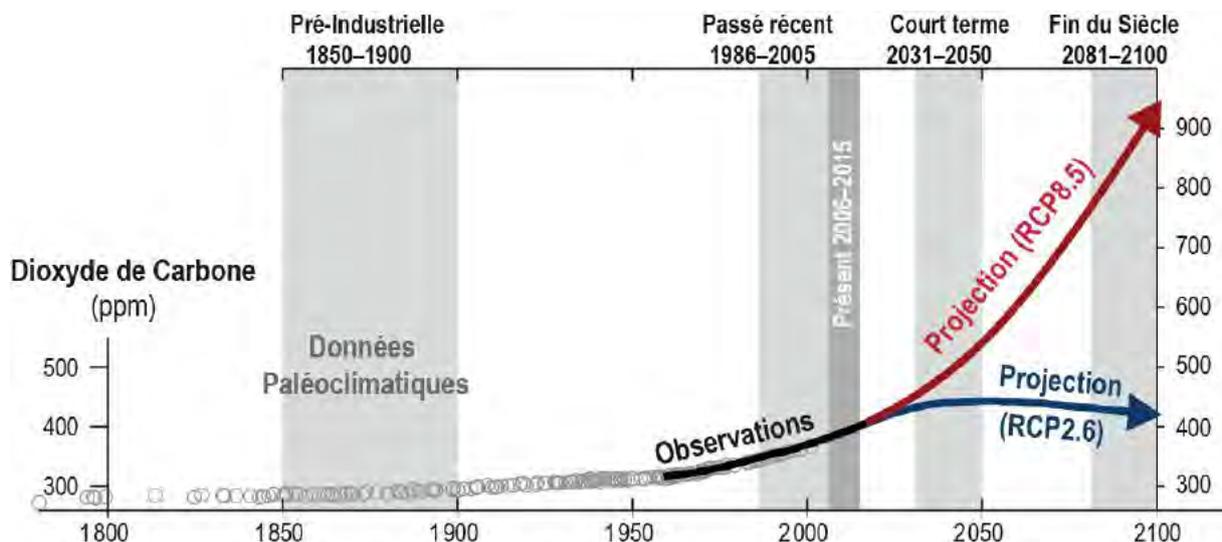


Figure I : Représentation des concentrations atmosphériques de CO₂ observées (Keeling et al., 1976) et reconstruites (Bereiter et al., 2015), ainsi que les projections futures de concentration de CO₂ avec un scénario d'émission optimiste RCP2.6 et un scénario d'émission pessimiste RCP8.5 (van Vuuren et al., 2011).

Afin de retrouver des variations de CO₂ atmosphérique comparables à celles estimées par les projections de l'IPCC pour la fin du siècle il est nécessaire de s'intéresser au climat Paléogène, d'il y a plus de 34 millions d'années, pour mieux cerner le comportement du système climatique terrestre. Cette période géologique enregistrant le dernier passage d'un mode climatique chaud dit de « greenhouse » caractérisé par des concentrations élevées de CO₂ atmosphérique à un mode climatique froid dit de « icehouse » marqué par une diminution drastique de la concentration de ce gaz à effet de serre permettant la mise en place de calotte polaire Antarctique présente ainsi un intérêt particulier pour notre compréhension du système climatique. Le dernier passage « greenhouse - icehouse » débutant à la Transition Éocène-Oligocène et se terminant au Miocène moyen a conduit à l'établissement de notre système climatique actuel. La mise en place de la calotte Antarctique, dont les premières traces géologiques apparaissent à la Transition Éocène-Oligocène (EOT ; ~33.9 Ma), ne s'est pas réalisée au cours d'une seule phase de refroidissement global mais de façon progressive. Une alternance de phases de glaciation et de fonte se sont produites jusqu'à la Transition Climatique du Miocène Moyen (MMCT ; ~14 Ma) qui a vu l'Antarctique obtenir son volume de glace qu'on lui connaît au cours du Quaternaire. Les mécanismes responsables des instabilités climatiques, tels que les variations de CO₂ atmosphérique mais aussi les changements paléogéographiques induisant des modifications des circulations océaniques et atmosphériques globales sont encore mal contraints. De nombreuses zones d'ombres existent encore pour expliquer une éventuelle glaciation partielle de l'Antarctique caractérisée par des valeurs de CO₂ atmosphérique comprises entre 840 et 700 ppm, puis une fonte de cette dernière alors que le CO₂ atmosphérique ne dépassait pas les 500 ppm, en particulier lors du dernier optimum climatique majeur enregistré au cours du Cénozoïque, appelé Optimum Climatique du Miocène Moyen (MMCO ; ~16 Ma). Ainsi, affiner la compréhension de ce passage, notamment au niveau de ces différentes phases d'instabilités climatiques permettrait de mieux contraindre les mécanismes impliqués dans cette transition climatique et améliorer notre compréhension du système climatique et notre capacité à prédire l'évolution du climat futur.

L'objectif général de cette thèse est ainsi d'apporter des contraintes supplémentaires sur l'évolution du climat au cours de cette période clé de l'histoire de la Terre et d'explorer les mécanismes des changements climatiques identifiés. Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR (Agence Nationale de Recherche) de plus grande envergure autour de cette période cruciale, qui associe une approche géochimique avec l'acquisition de nouvelles données de température et de salinité à une approche de modélisation

du climat. Cette thèse fait partie du premier volet de ce projet, dédié à l'acquisition de nouvelles données de température et de salinité à partir d'analyses géochimiques sur la Transition Éocène-Oligocène qui enregistre les premières traces de glaciation au pôle Sud, mais aussi sur la phase d'instabilité climatique marquée en particulier par le MMCO suivie de la construction finale de la calotte Antarctique jusqu'à son volume actuel au cours du MMCT. Beaucoup de données du rapport isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) réalisées sur les foraminifères benthiques existent dans la littérature et permettent de retracer l'évolution climatique de ce passage « greenhouse - icehouse » dans le domaine marin profond (Zachos et al., 1996 ; Lear et al., 2000 ; Zachos et al., 2001 ; Billups et Schrag, 2002 ; Katz et al., 2008 ; Lear et al., 2008 ; Shevenell et al., 2008 ; Bohaty et al., 2012). Cependant, la signature climatique enregistrée dans les eaux de fond des grands océans n'est pas représentative de celle correspondant aux eaux océaniques de surface au cours de ces grands changements climatiques. Malgré l'apparition de nouveaux marqueurs paléoclimatiques comme certains rapports élémentaires utilisés sur des biocarbonates marins ou marqueurs organiques permettant de proposer des températures marines de surface, celles-ci restent relativement disparates et ne couvrent pas la totalité des grands océans, notamment pour la période charnière du Miocène moyen (Liu et al., 2009, 2018 ; Wade et al., 2012 ; Super et al., 2018, 2020 ; Guitián et al., 2019 ; Śliwińska et al., 2019). Par ailleurs, au-delà de la signature océanique de surface et des données de températures atmosphériques obtenues en domaine continental, la signature climatique des domaines littoraux reste à l'heure actuelle encore sous-étudiée par l'absence de marqueur efficace pour retracer l'évolution des températures côtières. La plupart des études paléoclimatiques proposant d'examiner l'impact des changements climatiques en domaine littoral sont basées sur la composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) de coquilles ou de squelettes d'organismes marins, carbonatées ou phosphatées (Kolodny et Raab, 1988 ; Kirby et al., 1998 ; Pucéat et al., 2007 ; Huyghe et al., 2012). Cependant le rapport isotopique de l'oxygène de ces restes minéralisés fluctue avec la température mais aussi avec le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) en lien avec la salinité pouvant varier fortement dans de tels environnements sous l'influence continentale. Depuis une dizaine d'années, le développement d'un nouveau marqueur uniquement thermodépendant appelé « isotopologues multi-substitués », ou Δ_{47} , appliqué aux carbonates permet d'avoir accès à des températures indépendamment de la composition isotopique de l'eau de mer. L'association de ce nouveau marqueur à des mesures de $\delta^{18}\text{O}$ permet d'avoir accès à la fois à la température mais aussi au $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ lié à la salinité (Adkins et al., 2002 ; Petersen et al., 2016 ; Wierzbowski et al., 2018 ; Jimenez et al., 2019). L'utilisation de ce nouveau couplage isotopique Δ_{47} - $\delta^{18}\text{O}$ est donc particulièrement intéressant pour mieux cerner la réponse climatique et

environnementale du domaine littoral aux cours de grands changements climatiques. Les mesures de Δ_{47} nécessitant une grande quantité de carbonate, les bivalves de grande taille très abondants en domaine côtier représentent un matériel de choix pour proposer de nouvelles températures aux périodes caractéristiques de la mise en place de la calotte Antarctique. De plus, contrairement aux foraminifères, les bivalves pouvant vivre plusieurs années permettraient aussi de reconstruire l'évolution du gradient saisonnier au cours de cette période clé du climat de la Terre.

L'objectif premier de cette thèse est donc d'explorer l'application du couplage Δ_{47} - $\delta^{18}\text{O}$ sur des coquilles de bivalves provenant d'environnements côtiers très différents (lagune, baie, et marin ouvert) afin de pouvoir découpler le signal de température et le signal du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ lui-même lié à la salinité de l'environnement. Ainsi les salinités calculées à partir de ce couplage géochimique pourront être comparées aux gammes de salinité découlant des environnements de dépôts prédéfinis à partir d'études sédimentologiques réalisées sur chacun des sites d'étude. **Après validation de ce couplage, le second objectif de cette thèse sera d'utiliser cet outil géochimique afin d'acquérir de nouvelles températures en milieu côtier pour compléter les données préexistantes autour de la Transition Éocène-Oligocène et du Miocène moyen. A la lumière des températures marines de surface, atmosphériques et côtières, le troisième objectif de cette thèse aura pour intention d'explorer l'origine des changements climatiques apparaissant à la Transition Éocène-Oligocène, au MMCO et MMCT et de comprendre comment s'intègrent ces nouvelles températures côtières au niveau d'un transect océan-continent.**

Pour répondre à ces objectifs, plusieurs sites ont été choisis pour la Transition Éocène-Oligocène, le MMCO et le MMCT dans différents types d'environnements côtiers (de restreint à ouvert) afin de reconnaître les limites éventuelles du couplage Δ_{47} - $\delta^{18}\text{O}$, sur des marges opposées d'un grand océan, à différentes latitudes et à des localités clés où les changements de paléogéographie peuvent influencer le climat. Par volonté de cohérence dans cette étude, tous les sites sont localisés dans l'Océan Atlantique Nord et au Nord-Ouest de la Mer Méditerranée. Pour la Transition Éocène-Oligocène, deux affleurements ont été sélectionnés de part et d'autre de l'Océan Atlantique Nord. Ils correspondent à des environnements côtiers plus ou moins restreints. Le premier site d'étude correspond à un environnement de baie plus ou moins fermé sur l'Ile de Wight (Sud de l'Angleterre) et le second est caractérisé par un environnement marin ouvert situé au Nord de la Floride aux États-Unis. Trois autres sites d'études ont par ailleurs été sélectionnés pour étudier le climat Miocène : deux sites situés de part et d'autre de l'Océan

Atlantique Nord au Nord de la Floride (États-Unis) et au Sud-Ouest de la France dans le Bassin Aquitain et un troisième site localisé dans le Nord-Ouest de la Mer Méditerranée à proximité de Marseille (France).

Ce manuscrit s'articulera autour d'un premier chapitre portant sur l'État de l'Art du climat cénozoïque et les différents processus impliqués dans le dernier passage « greenhouse - icehouse ». Un deuxième chapitre détaillera les différents contextes géologiques rencontrés au cours de ce projet et un troisième chapitre présentera les différentes techniques géochimiques employées au cours de cette thèse. Ces trois premiers chapitres bibliographiques seront suivis par la description de l'expression des changements climatiques enregistrée en domaine côtier à la Transition Éocène-Oligocène (chapitre IV) et au cours du Miocène moyen (chapitre V). Le chapitre VI aura pour objectif de discuter ces nouveaux éléments au regard des données de températures marines de surfaces et atmosphériques publiées et présentées dans l'État de l'Art, mais aussi par rapport aux données produites par les modèles couplés Océan-Atmosphère pour ces périodes caractéristiques du climat cénozoïque. Des conclusions et des perspectives de recherche seront également proposées dans le chapitre VII au regard des données obtenues dans le cadre de ce projet.

Références

- Adkins, J. F., McIntyre, K., et Schrag, D. P. (2002). The salinity, temperature, and $\delta^{18}\text{O}$ of the glacial deep ocean. *Science*, 298(5599), 1769-1773.
- Bereiter, B., Eggleston, S., Schmitt, J., Nehrbass-Ahles, C., Stocker, T. F., Fischer, H., Kipfstuhl, S., et Chappellaz, J. (2015). Revision of the EPICA Dome C CO₂ record from 800 to 600 kyr before present. *Geophysical Research Letters*, 42(2), 542-549.
- Bijma, J., Pörtner, H. O., Yesson, C., et Rogers, A. D. (2013). Climate change and the oceans—What does the future hold?. *Marine pollution bulletin*, 74(2), 495-505.
- Billups, K., et Schrag, D. P. (2002). Paleotemperatures and ice volume of the past 27 Myr revisited with paired Mg/Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements on benthic foraminifera. *Paleoceanography*, 17(1), 3-1.
- Blackford, J. C. (2010). Predicting the impacts of ocean acidification: Challenges from an ecosystem perspective. *Journal of Marine Systems*, 81(1-2), 12-18.
- Bohaty, S. M., Zachos, J. C., et Delaney, M. L. (2012). Foraminiferal Mg/Ca evidence for southern ocean cooling across the eocene–oligocene transition. *Earth and Planetary Science Letters*, 317, 251-261.
- Falkowski, P. G., Algeo, T., Codispoti, L., Deutsch, C., Emerson, S., Hales, B., Huey, R. B., Jenkins, W. J., Kump, L. R., Levin, L. A., Lyons, T. W., Nelson, N. B., Schofield, O. S., Summons, R., Talley, L. D., Thomas, E., Whitney, F., et Pilcher, C. B. (2011). Ocean deoxygenation: past, present, and future. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 92(46), 409-410.
- Gutián, J., Phelps, S., Polissar, P. J., Ausín, B., Eglinton, T. I., et Stoll, H. M. (2019). Midlatitude Temperature Variations in the Oligocene to Early Miocene. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 34(8), 1328-1343.
- Huyghe, D., Mouthereau, F., et Emmanuel, L. (2012). Oxygen isotopes of marine mollusc shells record Eocene elevation change in the Pyrenees. *Earth and Planetary Science Letters*, 345, 131-141.
- Jevrejeva, S., Frederikse, T., Kopp, R. E., Le Cozannet, G., Jackson, L. P., et van de Wal, R. S. W. (2019). Probabilistic sea level projections at the coast by 2100. *Surveys in Geophysics*, 40(6), 1673-1696.
- Jimenez, M. Y., Ivany, L. C., Judd, E. J., et Henkes, G. (2019). Low and seasonally variable salinity in the Pennsylvanian equatorial Appalachian Basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 519, 182-191.
- Katz, M. E., Miller, K. G., Wright, J. D., Wade, B. S., Browning, J. V., Cramer, B. S., et Rosenthal, Y. (2008). Stepwise transition from the Eocene greenhouse to the Oligocene icehouse. *Nature Geoscience*, 1(5), 329-334.

- Keeling, C. D., Bacastow, R. B., Bainbridge, A. E., Ekdahl Jr, C. A., Guenther, P. R., Waterman, L. S., et Chin, J. F. (1976). Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa observatory, Hawaii. *Tellus*, 28(6), 538-551.
- Kirby, M. X., Soniat, T. M., et Spero, H. J. (1998). Stable isotope sclerochronology of Pleistocene and Recent oyster shells (*Crassostrea virginica*). *Palaios*, 13(6), 560-569.
- Kolodny, Y., et Raab, M. (1988). Oxygen isotopes in phosphatic fish remains from Israel: paleothermometry of tropical Cretaceous and Tertiary shelf waters. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 64(1-2), 59-67.
- Kopp, R. E., Horton, R. M., Little, C. M., Mitrovica, J. X., Oppenheimer, M., Rasmussen, D. J., Strauss, B. H., et Tebaldi, C. (2014). Probabilistic 21st and 22nd century sea-level projections at a global network of tide-gauge sites. *Earth's future*, 2(8), 383-406.
- Kopp, R. E., DeConto, R. M., Bader, D. A., Hay, C. C., Horton, R. M., Kulp, S., Oppenheimer, M., Pollard, D., et Strauss, B. H. (2017). Evolving understanding of Antarctic ice-sheet physics and ambiguity in probabilistic sea-level projections. *Earth's Future*, 5(12), 1217-1233.
- Lear, C. H., Elderfield, H., et Wilson, P. A. (2000). Cenozoic deep-sea temperatures and global ice volumes from Mg/Ca in benthic foraminiferal calcite. *Science*, 287(5451), 269-272.
- Lear, C. H., Bailey, T. R., Pearson, P. N., Coxall, H. K., et Rosenthal, Y. (2008). Cooling and ice growth across the Eocene-Oligocene transition. *Geology*, 36(3), 251-254.
- Liu, Z., Pagani, M., Zinniker, D., DeConto, R., Huber, M., Brinkhuis, H., Shah, S.R., Leckie, M., and Pearson, A. (2009). Global cooling during the Eocene-Oligocene climate transition. *Science*, 323(5918), 1187-1190.
- Liu, Z., He, Y., Jiang, Y., Wang, H., Liu, W., Bohaty, S. M., and Wilson, P. A. (2018). Transient temperature asymmetry between hemispheres in the Palaeogene Atlantic Ocean. *Nature Geoscience*, 11(9), 656-660.
- McNeil, B. I., et Matear, R. J. (2008). Southern Ocean acidification: A tipping point at 450-ppm atmospheric CO₂. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(48), 18860-18864.
- Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Key, R. M., Lindsay, K., Maier-Reimer, E., Matear, R., Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R. G., Plattner, G., Rodgers, K. B., Sabine, C. L., Sarmiento, J. L., Schlitzer, R., Slater, R. D., Totterdell, I. J., Weirig, M., Yamanaka, Y., et Yool, A. (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437(7059), 681-686.
- Oschlies, A., Brandt, P., Stramma, L., et Schmidtko, S. (2018). Drivers and mechanisms of ocean deoxygenation. *Nature Geoscience*, 11(7), 467-473.

- Petersen, S. V., Tabor, C. R., Lohmann, K. C., Poulsen, C. J., Meyer, K. W., Carpenter, S. J., Erickson, J. M., Matsunaga, K. K., Smith, S. Y., et Sheldon, N. D. (2016). Temperature and salinity of the Late Cretaceous western interior seaway. *Geology*, 44(11), 903-906.
- Pucéat, E., Lécuyer, C., Donnadiou, Y., Naveau, P., Cappetta, H., Ramstein, G., Huber, B. T., et Kriwet, J. (2007). Fish tooth $\delta^{18}\text{O}$ revising Late Cretaceous meridional upper ocean water temperature gradients. *Geology*, 35(2), 107-110.
- Shevenell, A. E., Kennett, J. P., et Lea, D. W. (2008). Middle Miocene ice sheet dynamics, deep-sea temperatures, and carbon cycling: A Southern Ocean perspective. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(2).
- Śliwińska, K. K., Thomsen, E., Schouten, S., Schoon, P. L., et Heilmann-Clausen, C. (2019). Climate-and gateway-driven cooling of Late Eocene to earliest Oligocene sea surface temperatures in the North Sea Basin. *Scientific reports*, 9(1), 1-11.
- Super, J. R., Thomas, E., Pagani, M., Huber, M., O'Brien, C., and Hull, P. M. (2018). North Atlantic temperature and $p\text{CO}_2$ coupling in the early-middle Miocene. *Geology*, 46(6), 519-522.
- Super, J. R., Thomas, E., Pagani, M., Huber, M., O'Brien, C. L., et Hull, P. M. (2020). Miocene Evolution of North Atlantic Sea Surface Temperature. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 35(5), e2019PA003748.
- van Vuuren, D. P., Edmonds, J., Kainuma, M., Riahi, K., Thomson, A., Hibbard, K., Hurtt, G. C., Kram, T., Krey, V., Lamarque, J., Masui, T., Meinshausen, M., Nakicenovic, N., Smith, S. J., et Rose, S. K. (2011). The representative concentration pathways: an overview. *Climatic change*, 109(1-2), 5.
- Wade, B. S., Houben, A. J., Quaijtaal, W., Schouten, S., Rosenthal, Y., Miller, K. G., Katz, M. E., Wright, J. D., et Brinkhuis, H. (2012). Multiproxy record of abrupt sea-surface cooling across the Eocene-Oligocene transition in the Gulf of Mexico. *Geology*, 40(2), 159-162.
- Wierzbowski, H., Bajnai, D., Wacker, U., Rogov, M. A., Fiebig, J., et Tesakova, E. M. (2018). Clumped isotope record of salinity variations in the Subboreal Province at the Middle–Late Jurassic transition. *Global and planetary change*, 167, 172-189.
- Zachos, J. C., Quinn, T. M., et Salamy, K. A. (1996). High-resolution (104 years) deep-sea foraminiferal stable isotope records of the Eocene-Oligocene climate transition. *Paleoceanography*, 11(3), 251-266.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., et Billups, K. (2001). Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*, 292(5517), 686-693.

Chapitre I

État de l'Art

L'ère Cénozoïque, qui représente les derniers 66 millions d'années est la troisième ère géologique du Phanérozoïque et la plus récente sur l'échelle des temps géologiques. Elle est divisée en trois périodes : le Paléogène (de 66 à 23.03 Ma), le Néogène (de 23.03 à 2.58 Ma) et le Quaternaire (2.58 Ma à 2009) selon l'échelle stratigraphique internationale établie en 2020 (www.stratigraphy.org). Le Paléogène regroupe 3 époques : le Paléocène (littéralement « vieux récent »), l'Éocène (« aurore du récent ») et l'Oligocène (« peu récent »). La série paléocène est subdivisée en 3 étages, le Danien, le Sélandien et le Thanétien ; la série éocène en 4 étages, l'Yprésien, le Lutétien, le Bartonien et le Priabonien et la série oligocène en 2 étages, le Rupélien et le Chattien, tous les étages étant successivement répertoriés du plus ancien au plus jeune. Le Néogène regroupe 2 époques : le Miocène (« moins récent ») et le Pliocène (« plus récent »). La série miocène est subdivisée en 6 étages, l'Aquitainien, le Burdigalien, le Langhien, le Serravallien, le Tortonien et le Messinien. La série pliocène est subdivisée en 2 étages, le Zancéen et le Plaisancien.

Au cours du Cénozoïque, la Terre enregistre plusieurs épisodes de réchauffements et refroidissements globaux (Figure I.1 ; Zachos et al., 2001 ; Vandenberghe et al., 2012). Le plus important refroidissement, appelé « EOT » (Zachos et al., 2001) apparaissant à la limite Éocène-Oligocène (~33.9 Ma) est marqué par une réorganisation considérable du climat et des circulations océaniques (Martin et al., 2010 ; Scher et Martin, 2008). Il est associé à une chute drastique du CO₂ atmosphérique (Pearson et al., 2009 ; Pagani et al., 2011), un refroidissement aux hautes latitudes (Liu et al., 2009), une glaciation rapide de l'Antarctique, un approfondissement du niveau de compensation de la calcite (CCD ; Coxall et al., 2005), une migration vers le Nord de la Zone de Convergence Intertropicale dans l'Océan Pacifique (Hyeong et al., 2016) et l'initiation de la circulation méridionale de retournement de l'Océan Atlantique (AMOC ; Elsworth et al., 2017 ; Abelson et Erez, 2017 ; Coxall et al., 2018). Ce refroidissement survenant après le dernier réchauffement majeur du Paléogène appelé « Paleocene Eocene Thermal Maximum, PETM » marque le passage d'un climat dit de « greenhouse » vers un climat dit de « icehouse » avec l'apparition d'une calotte polaire permanente en Antarctique, et une rupture avec le climat globalement chaud de l'ère Mésozoïque.

Si le développement d'une calotte polaire pérenne se met en place dès le début du Néogène au pôle Sud, de nombreuses interrogations subsistent autour de la période de mise en place d'une calotte continentale pour les hautes latitudes Nord. Il y a une trentaine d'années, les premières traces de glaciation permanente ou non au Groenland d'après la présence d'« *ice*

rafted debris » (IRD) n'étaient observables qu'à partir de 5.5 Ma (Jansen et Sjøholm, 1991). De plus, ce n'est qu'à partir de 3.2 Ma que le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques augmente suffisamment pour témoigner de l'initiation d'une glaciation permanente aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord. Cette glaciation s'intensifie vers 2.6 Ma et est associée à une augmentation massive des IRD en Mer de Norvège (Jansen et Sjøholm, 1991). Cependant, au cours des 15 dernières années, de nouvelles études ont montré la présence d'IRD à l'Est du Groenland témoignant d'une potentielle glaciation plus précoce antérieure à 5.5 Ma. Toutefois, les datations de ces objets sédimentaires restent pour le moins incertaines. Ainsi, certains auteurs s'accordent à dire que l'initiation de cette glaciation de l'hémisphère Nord débute dès 45 Ma, précédant ainsi la glaciation de l'hémisphère Sud (Moran et al., 2006 ; Tripathi et al., 2008 ; Tripathi et Darby, 2018) alors que d'autres études proposent une synchronisation entre les glaciations des deux hémisphères avec un âge estimé entre 38 et 30 Ma (Eldrett et al., 2007, 2009 ; Bernard et al., 2016). Toutefois, ces IRD n'étant présents qu'en domaine côtier à l'Est du Groenland et aucune autre preuve géologique n'ayant été mise en évidence dans l'Ouest et le Sud du Groenland à part des sables détritiques pouvant provenir de processus fluviaux et marins, le développement d'une calotte permanente de taille suffisante en hémisphère Nord comme pour l'hémisphère Sud reste encore très controversée (Spray et al., 2019). Les modèles numériques suggèrent également qu'une certaine élévation du Groenland est nécessaire pour former suffisamment de glace continentale afin que celle-ci devienne permanente. La formation d'une calotte dans l'hémisphère Nord ne pourrait ainsi être obtenue qu'entre 7 et 2 Ma, lors de la seconde phase de soulèvement du Groenland (Solgaard et al., 2013).

À la suite de la Transition Éocène-Oligocène, une longue phase d'instabilité climatique (~ 10 Ma) se met en place s'étendant de cette transition au Miocène moyen. Au cours de cette phase, le climat oscille entre des périodes plus chaudes et des périodes plus froides. Un bref refroidissement global survient à la limite Oligocène-Miocène (OMB ; 23.03 Ma) suivi de peu par un réchauffement brutal appelé « Optimum Climatique du Miocène Moyen » (MMCO ; entre 17 et 14.5 Ma). La calotte Antarctique, telle que nous la connaissons aujourd'hui, s'établit au cours du refroidissement terminal apparaissant au cours de la « Transition Climatique du Miocène Moyen » (MMCT ; entre 14.5 et 13.5 Ma ; Flower et Kennett, 1994 ; Zhao et al., 2001 ; Billups et Schrag, 2002 ; Shevenell et al., 2004 ; Lear et al., 2000, 2015). Ce dernier refroidissement majeur est également associé à un changement majeur des assemblages flo-fauniques principalement en Europe et en Asie (Wei et Kennett, 1986 ; Barron, 2003 ; Thomas et Via, 2007 ; Pound et al., 2012). La caractéristique la plus frappante de cet intervalle reste la

longue excursion positive en isotopes du carbone en domaine marin profond ("*Excursion Monterey*" ; Vincent et Berger, 1985) mise en évidence à partir de mesure de $\delta^{13}\text{C}$ sur des foraminifères benthiques. Elle a débuté autour de 16.9 Ma et s'est terminée 400 000 ans après l'expansion majeure de la calotte Antarctique. Les analyses isotopiques sur des foraminifères benthiques et planctoniques ont révélé une covariance apparente entre les mesures de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$, permettant d'étayer l'hypothèse selon laquelle l'enfouissement périodique accru de carbone organique entraînerait la consommation du CO_2 atmosphérique, stimulant ainsi le refroidissement global au cours du Miocène moyen (Vincent et Berger, 1985 ; Woodruff et Savin, 1991 ; Flower et Kennett, 1993, 1994).

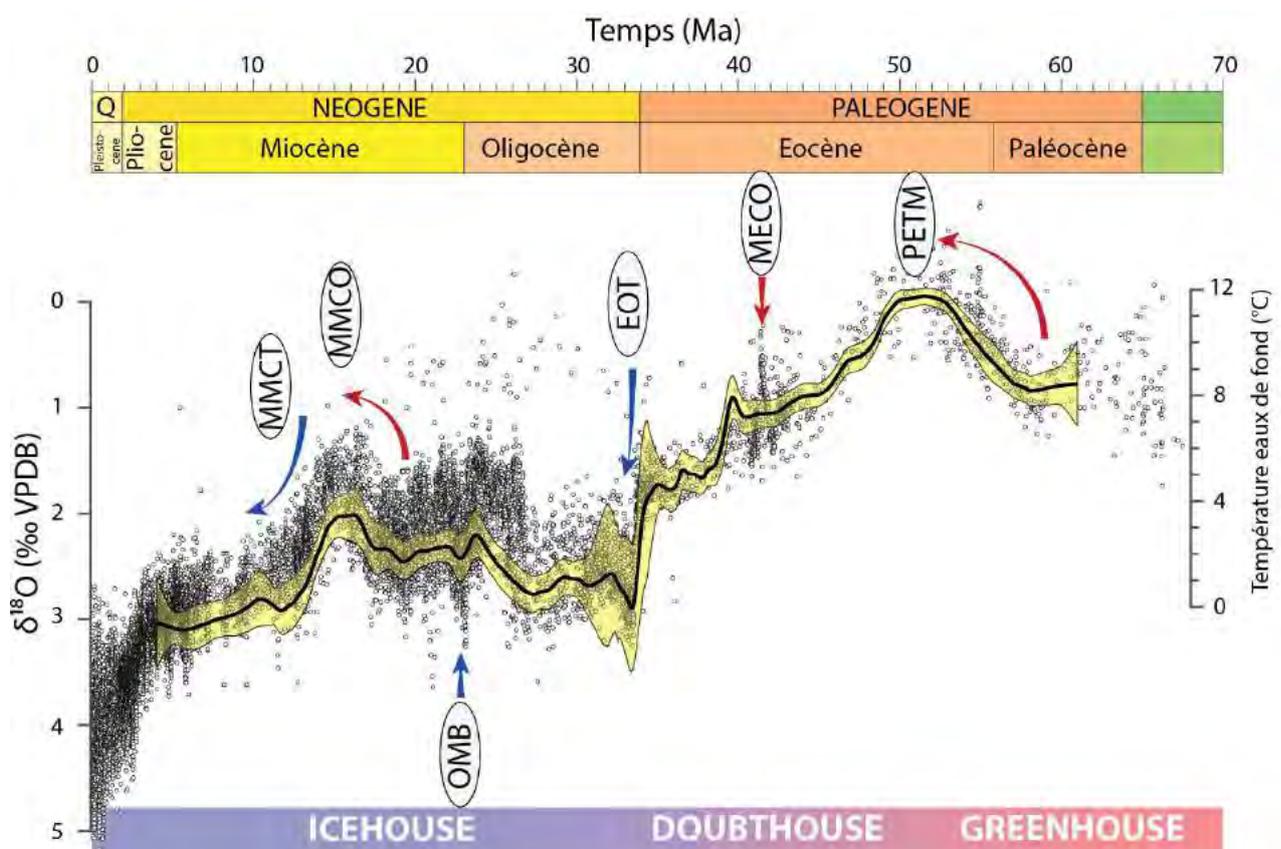


Figure I.1 : Évolution du $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques au Cénozoïque (Modifiée d'après Zachos et al., 2001, 2008) et représentation des différents changements climatiques : PETM (Paleocene-Eocene Thermal Maximum), MECO (Middle Eocene Climatic Optimum), EOT (Eocene-Oligocene Transition), OMB (Oligocene-Miocene Boundary), MMCO (Middle Miocene Climatic Optimum) et MMCT (Middle Miocene Climatic Transition). Les températures reconstruites à partir du $\delta^{18}\text{O}$ ne sont valables qu'entre le Crétacé supérieur et la Transition Éocène-Oligocène. L'enveloppe jaune est proposée par Mudelsee et al., (2014) comprenant la valeur moyenne en noir et l'incertitude en jaune à partir de traitements statistiques réalisés par segments pour chacun des deux hémisphères (ici représentation du lissage pour l'hémisphère Nord).

I.1. Les grands changements climatiques de l'Éocène au Miocène moyen

I.1.1. Évolution des températures océaniques profondes

La transition depuis un climat globalement chaud vers des conditions climatiques plus tempérées avec présence de calotte glaciaire à la Transition Éocène-Oligocène a été mise en évidence par Kennett et Shackleton (1976) à partir des variations du rapport isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) de foraminifères benthiques ($\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$) provenant d'un forage proche de la Nouvelle-Zélande. Cette découverte a été le précurseur de milliers d'autres analyses réalisées sur des dizaines de forages provenant de campagnes DSDP (Deep Sea Drilling Project ; 1966 – 1983) / ODP (Ocean Drilling Program ; 1983 – 2003) et IOPD (Integrated Ocean Drilling Program ; depuis 2003). Une excursion positive du $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ de l'ordre de 1 à 1.5 ‰ est observable à toutes les latitudes et dans tous les grands océans (Océans Atlantique, Pacifique, Indien et Australe). Cet accident isotopique synchrone à tous les océans témoigne d'un événement climatique global (Kennett et Shackleton, 1976 ; Miller et al., 1991 ; Zachos et al., 2001). Cette excursion, si elle est directement traduite en température de fond aussi appelée « Bottom Water Temperature » (BWTs) en supposant un $\delta^{18}\text{O}$ de l'océan, ne représente qu'une chute des BWTs de l'ordre de 1 à 4°C (Tableau I.1 ; Zachos et al., 1996 ; Katz et al., 2008 ; Miller et al., 2008 ; Lear et al., 2008 ; Pusz et al., 2011 ; Bohaty et al., 2012). Une chute légèrement plus importante des BWTs peut être observée pour l'Océan Austral et l'Océan Atlantique Sud, à l'exception des sites 744 et 522, et est probablement liée à la proximité du continent Antarctique, occasionnant des eaux de fond plus froides causées par la glaciation de la calotte, contrairement aux sites de l'Océan Indien et de l'Océan Atlantique Nord où la chute des BWTs semble plus faible. Cependant, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ fluctue avec la température mais aussi avec le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) qui est étroitement lié à la croissance de la calotte polaire Antarctique. L'utilisation d'un second marqueur uniquement thermodépendant est donc nécessaire afin de découpler le signal de température et le signal du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$. L'utilisation du marqueur élémentaire Mg/Ca couplé aux mesures de $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ permet ainsi de proposer des températures de fond mais aussi des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ permettant d'estimer le volume de calotte. La plupart des études multi-marqueurs observent donc une augmentation du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ comprise entre 0.4 et 1.2 ‰ à la Transition Éocène-Oligocène. Ces variations de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ que l'on retrouve dans la littérature sont principalement causées par la variabilité latitudinale des sites d'études et par les paléothermomètres utilisés (Lear et al., 2008 ; Katz et al., 2008 ; Liu et al., 2009 ; Peck et al., 2010 ; Pusz et al., 2011 ; Cramer et al., 2011 ; Bohaty et al., 2012 ; Petersen et Schrag, 2015).

Article	Océan	Localité	Chute BWTs (°C)
Katz et al., 2008	Atlantique Nord	Saint Stephens Quarry	2.5
Miller et al., 2008	Atlantique Nord	Saint Stephens Quarry	2
Puzc et al., 2011	Atlantique Sud	Sites 1090 / 1265	1.5
Zachos et al., 1996	Océan Australe/ Atlantique Sud	Sites 744 / 522	3 - 4
Bohaty et al., 2012	Océan Austral	Sites 689 / 738 / 744 / 748	2 - 3
Lear et al., 2008	Océan Indien	Tanzanian Drilling Project	2.5

Tableau I.1 : Compilation des refroidissements enregistrés par les eaux de fonds dans la plupart des grands océans à la Transition Éocène-Oligocène estimés à partir du rapport Mg/Ca des foraminifères benthiques (Katz et al., 2008 ; Lear et al., 2008 ; Miller et al., 2008 ; Puzc et al., 2011 ; Bohaty et al., 2012) et du $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ (Zachos et al., 1996).

De nouvelles études à haute résolution temporelle ont permis de mieux comprendre le déroulement de la Transition Éocène-Oligocène (Figure I.2A) et de mettre en évidence la succession de plusieurs événements isotopiques brefs appelés EOT-1 (33.8 Ma), EOT-2 (33.63 Ma) et Oi-1 (33.545 Ma ; Katz et al., 2008). Pour chacune de ces trois excursions positives, la part liée aux variations de température des eaux de fond et celle liée aux variations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ont pu être dissociées grâce au couplage des mesures de $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ avec le rapport Mg/Ca (Katz et al., 2008 ; Lear et al., 2008 ; Miller et al., 2008 ; Puzc et al., 2011 ; Bohaty et al., 2012). Ces études multi-marqueurs ont pu mettre en évidence une baisse des BWTs globales lors de l'évènement EOT-1 sans formation majeure de glace, puis à l'inverse, peu de changements significatifs en termes de température des eaux de fond pour l'évènement Oi-1 mais avec la formation pérenne d'une calotte polaire au pôle Sud (Figure I.2B). Cette hypothèse d'une Transition Éocène-Oligocène en plusieurs étapes est également soutenue par les données de $p\text{CO}_2$ pour cet intervalle qui montrent une augmentation de la concentration en CO_2 atmosphérique vers des valeurs proches des conditions pré-EOT enregistrées, en parallèle de la diminution du $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ entre les événements EOT-1 et Oi-1 (Pearson et al., 2009 ; Katz et al., 2008).

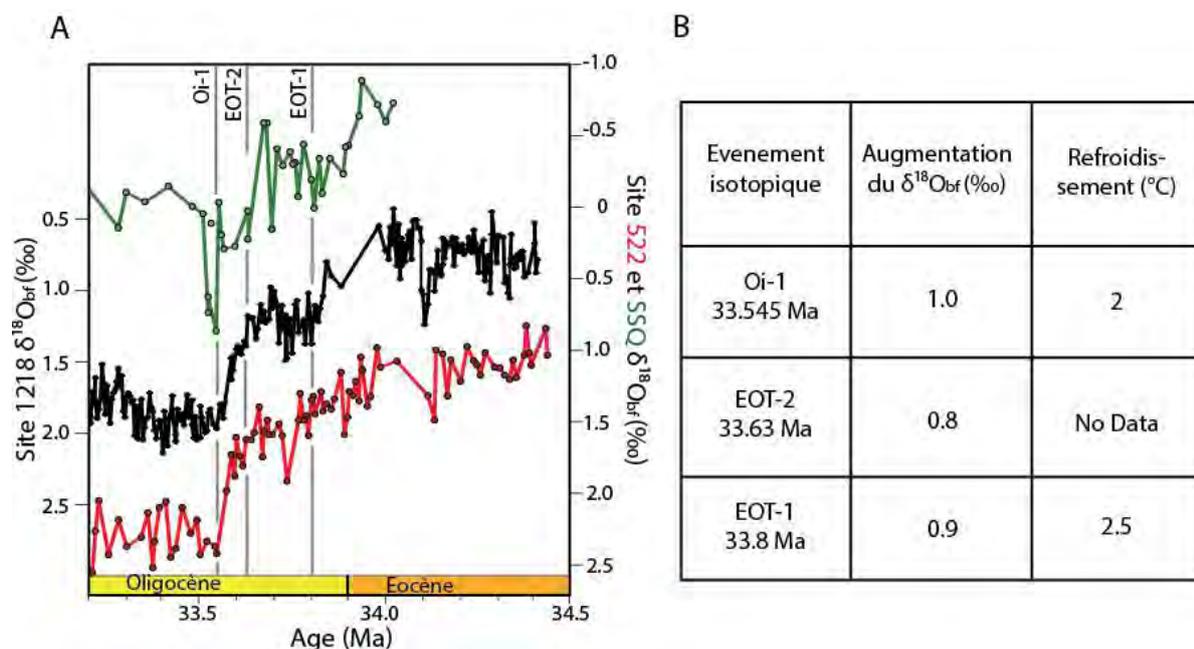


Figure I.2 : Détail de la Transition Éocène-Oligocène (modifié d'après Katz et al., 2008). A. Comparaison des signaux de $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ des sites 1218 ($\sim 0^{\circ}\text{N}$), 522 ($\sim 25^{\circ}\text{S}$) et Saint Stephen Quarry ($\sim 32^{\circ}\text{N}$) et identifications des différents évènements isotopiques EOT-1, EOT-2 et Oi-1. B. Utilisation du couplage $\delta^{18}\text{O}$ et Mg/Ca sur les foraminifères benthiques afin de déterminer la chute des températures de fond pour chacun des accidents isotopiques.

Contrairement à la Transition Éocène-Oligocène, le Miocène moyen n'est étudié que depuis peu. Deux changements climatiques importants marquent l'époque du Miocène (Wright et al., 1992 ; Holbourn et al., 2007, 2014, 2015 ; Herbert et al., 2016), et sont mis en évidence par une excursion négative du $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ appelée MMCO (entre 17 et 14.5 Ma) traduisant un réchauffement des eaux profondes, suivi par une excursion positive du $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ appelé MMCT (entre 14.5 et 13.5 Ma) correspondant à un refroidissement des eaux profondes (Figure I.3). Le MMCO fait aujourd'hui l'objet de nombreuses études notamment en ce qui concerne la co-évolution de la $p\text{CO}_2$ et des températures au cours de cette période du fait d'importantes analogies climatiques entre cet épisode et le réchauffement climatique actuel. En effet, les valeurs de $p\text{CO}_2$ reconstruites (500-600 ppm) se rapprochent fortement des données de $p\text{CO}_2$ proposées par les modèles prédictifs pour la fin du siècle. Le refroidissement MMCT est quant à lui tout autant étudié pour comprendre les processus à l'origine de la chute des températures globales et de la formation de la calotte Antarctique Ouest. En effet, contrairement au refroidissement apparaissant à la Transition Éocène-Oligocène dont l'origine est largement attribuée à une importante chute de la $p\text{CO}_2$ (chute supérieure à 500 ppm), le MMCT ne coïncide qu'avec une diminution beaucoup plus limitée de la $p\text{CO}_2$, de l'ordre de 200 ppm, qui semble

insuffisante pour expliquer l'englacement total de la calotte Antarctique de façon pérenne à elle seule (Pekar et DeConto, 2006 ; Beerling et Royer, 2011).

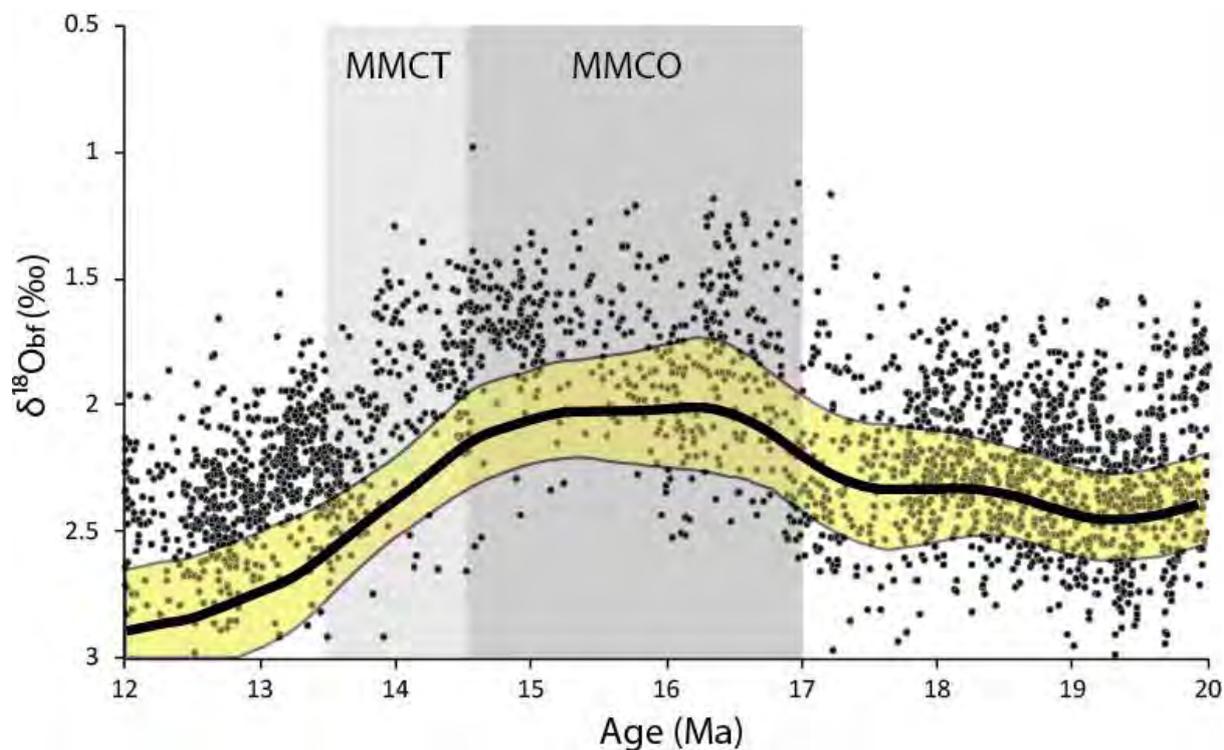


Figure I.3 : Détail des accidents isotopiques MMCO et MMCT à partir du $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques provenant de la compilation mondiale proposée par Zachos et al., (2001) complété de l'enveloppe jaune proposée par Mudelsee et al., (2014) comprenant la valeur moyenne en noir et l'incertitude en jaune à partir de traitements statistiques réalisés par segments pour l'hémisphère Nord.

Pour la plupart des forages étudiés, le MMCO est caractérisé par une excursion négative du $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ de l'ordre de 1 ‰ (Zachos et al., 2001 ; Billups et Schrag, 2002 ; Holbourn et al., 2013, 2014, 2015 ; Voigt et al., 2016). Comme pour la limite Éocène-Oligocène, certaines études couplant le $\delta^{18}\text{O}$ et le Mg/Ca mesurés sur des foraminifères benthiques ont permis de découpler la part liée aux variations de température des eaux de fond et celle liée aux variations du volume de glace. Au cours de cette période de réchauffement, une augmentation de l'ordre de 5°C des eaux de fonds a pu être mise en évidence (Holbourn et al., 2013) couplée à une réduction du volume de glace de 25 à 70 % du volume actuel de la calotte Antarctique Est (Wright et al., 1992 ; Flower et Kennett 1994 ; Pekar et DeConto, 2006) et à une augmentation du niveau marin estimée entre 20 et 40 m (Miller et al., 2005). À l'inverse, le MMCT est associé à une augmentation de l'ordre de 1 ‰ du $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$. Cette variation isotopique correspondrait à une faible diminution des BWTs entre 1 et 4°C (Lear et al., 2000, 2010 ; Billups et Schrag, 2002 ;

Shevenell et al., 2008). En effet, près de 85 % de cette excursion isotopique découlerait de la formation de la calotte Antarctique associée à une baisse du niveau marin, contre 15 % associée à la diminution des températures globales (Lear et al., 2000). Une étude récente suggère même un volume de la calotte Antarctique supérieur à l'actuel, à partir de mesures de $\delta^{18}\text{O}$ et de Mg/Ca de foraminifères benthiques (Lear et al., 2015).

1.1.2. Évolution des températures marines de surface

A l'inverse des BWTs, les températures marines de surfaces aussi appelées « Sea Surface Temperatures » (SSTs) enregistrent les changements climatiques de façon plus contrastées. Leur étude peut également permettre de reconstruire l'évolution des gradients latitudinaux lors des grands changements climatiques globaux. Les données de SSTs présentées dans la littérature pour la Transition Éocène-Oligocène couvrent la plupart des latitudes des grands océans alors que les forages d'âge Miocène moyen sont assez dispersés dans l'Océan Atlantique Nord et sont absents dans l'Océan Pacifique Nord et Sud, l'Océan Atlantique Sud ou encore l'Océan Indien (Figure I.4). Pour cette compilation, nous avons sélectionné uniquement les paléothermomètres dépendant de la seule température, comme les marqueurs organiques U^{k}_{37} et Tex_{86} , les marqueurs élémentaires Mg/Ca et B/Ca et le marqueur isotopique Δ_{47} (ou « isotopologues multi-substitués »). Les données de $\delta^{18}\text{O}$ réalisées sur les foraminifères planctoniques, ou autres organismes carbonatés vivants dans la zone photique (e.g. bivalves, brachiopodes, bryozoaires, coraux) ont été exclus de cette compilation car les eaux de surface sont sujettes à d'importantes variations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, contrairement aux eaux de fond des océans uniquement impactés par la formation de calottes glaciaires. Ses variations (détaillées dans le chapitre III) sont notamment liées au rapport évaporation/précipitation et aux potentiels apports d'eaux douces des continents par les rivières, les fleuves et les nappes d'eaux souterraines.

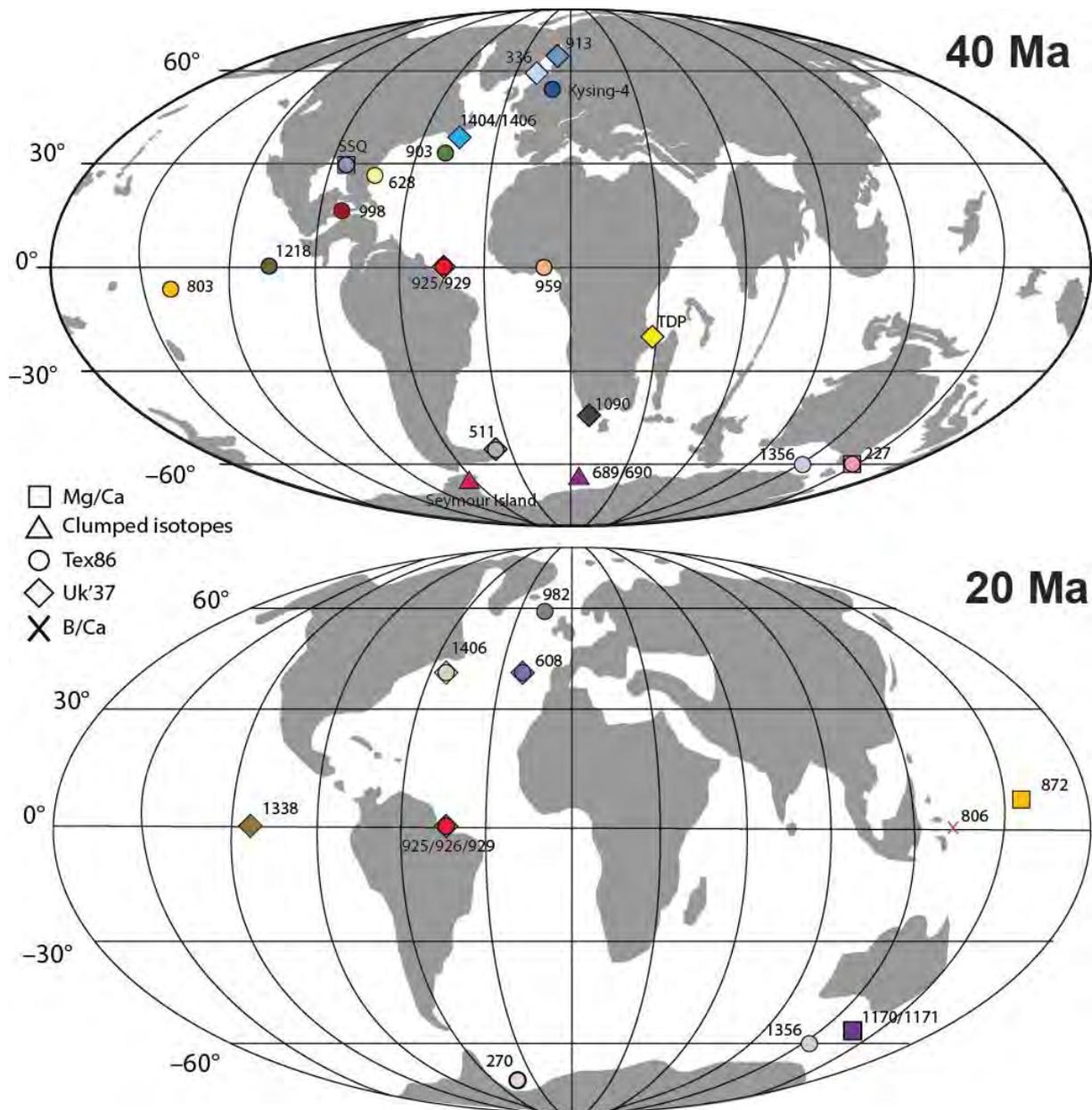


Figure I.4 : Localisation des différents affleurements et forages couvrant la limite Éocène-Oligocène et le miocène moyen à la surface du globe et les marqueurs paléoclimatiques utilisés pour la reconstitution des SSTs.

I.1.2.1. Évolution des SSTs aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord

Les températures de surface aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord, toutes concentrées dans l'Océan Atlantique, sont comprises entre 10 et 35°C pour l'intervalle couvrant la Transition Éocène-Oligocène et le Miocène moyen (Figure I.5A). Une diminution progressive des SSTs peut être observée, de l'ordre de 10°C, pour les sites 903, 336, 913 et Kysing-4 qui débute bien avant le refroidissement EOT (Liu et al., 2009 ; Brassell, 2014 ; Śliwińska et al., 2019). Cette diminution des températures est également visible pour le site

SSQ mais l'amplitude du refroidissement varie en fonction du paléothermomètre utilisé. En effet, celui-ci est estimé à $10 \pm 2.2^\circ\text{C}$ pour les températures calculées à partir du Mg/Ca et à $5 \pm 2.5^\circ\text{C}$ pour les températures déduites du marqueur organique Tex_{86} (Wade et al., 2012).

Cette différence entre les températures déduites de deux paléothermomètres différents pour un même site met en lumière l'existence de biais de certains marqueurs pour les reconstitutions paléoclimatiques. Les mesures de Mg/Ca sur les organismes carbonatés peuvent être impactées par la diagénèse (Rosenthal et Boyle, 1993 ; Brown et Elderfield, 1996 ; Lea, 2014), par la salinité et le pH (Ferguson et al., 2008 ; Dueñas-Bohórquez et al., 2009 ; Dissard et al., 2010 ; Hönisch et al., 2013) et il est nécessaire de connaître le rapport Mg/Ca de l'eau de mer dans lequel l'organisme a calcifié, ce qui n'est pas forcément trivial pour les temps passés (Dickson, 2002, 2004 ; Coggon et al., 2010 ; Rausch et al., 2013 ; Gothmann et al., 2015). Ces différents biais sur ce marqueur peuvent donc impacter les valeurs de Mg/Ca et donnent généralement des températures surestimées par rapport à ce qu'elles étaient en réalité. C'est notamment le cas au niveau du site SSQ qui présente les températures les plus élevées autour de la Transition Éocène-Oligocène avec le marqueur élémentaire Mg/Ca par rapport au marqueur organique Tex_{86} qui propose des températures du même ordre de grandeur que les localités à proximité (Wade et al., 2012). Cependant, en écartant les possibles biais éventuels de ce marqueur, cette surestimation pourrait également être amplifiée par la localité du site qui se trouve à une paléolatititude proche des 30°N mais il se trouve que le site 903 se trouvant à cette même latitude montre des SSTs déduites du Tex_{86} plus basses de près de 10°C . Cette différence de température entre ces sites très proches peut être causée par la différence d'environnement. En effet, le site SSQ ne dépasse pas les 100 mètres de profondeur d'après les modèles de paléobathymétrie ce qui correspond à un environnement marin proximal de plateau continental (Miller et al., 2008). Il n'est pas rare que ce genre d'environnement enregistre des températures marines de surface plus chaudes que dans des environnements marins de surface plus au large, en basse et moyenne latitude.

Le site U1404 possède l'enregistrement le plus long pour les latitudes Nord en couvrant près de 25 Ma autour de la Transition Éocène-Oligocène. Les SSTs déduites de ce site restent relativement élevées et oscillent entre 25 et 30°C (Liu et al., 2018). Un léger refroidissement est également présent mais avec une amplitude inférieure à 5°C avant une remontée des températures vers 32 Ma proche des conditions pré-EOT. Les SSTs du site U1404 peuvent être comparées au site 903 lié à leur proximité géographique et il est possible de mettre en évidence une différence de température comprise entre 5 et 10°C pour un même âge. Cette différence de

température mise en évidence pour des localités relativement proches peut également être causée par les biais liés au marqueur utilisé, comme pour le rapport Mg/Ca décrit précédemment mais cette fois-ci sur le marqueur organique $U^{k'}_{37}$. Plusieurs études ont montré que l'utilisation de ce paléothermomètre pouvait poser problème pour les périodes dites « chaudes ». En effet, arrivant à un seuil d'environ 26 ou 27°C (Bentaleb et al., 2002 ; Herbert, 2003 ; Brassell, 2014) la relation entre l' $U^{k'}_{37}$ et la température perd en sensibilité jusqu'à une saturation de l'indice à 28°C (Brassell, 2014). D'après cette constatation, les SSTs proposées pour le site U1404 pourraient donc être sous-estimées, mais pas surestimées, ce qui ne permet pas d'expliquer la différence de température entre ce forage et le site 903. Contrairement aux températures des eaux de fonds, les températures de surface sont influencées localement par les courants océaniques et/ou atmosphériques. Cette différence de température entre les sites U1404 et 903 pourrait être induite par la présence de courants océaniques ou atmosphériques différents baignant ces deux localités relativement proches.

Les seuls forages couvrant la totalité du Miocène moyen aux hautes latitudes Nord sont les sites 608 et 982 (Figure I.5A). Les SSTs reconstruites à partir de mesure de Tex_{86} mettent en évidence un réchauffement de l'ordre de 7°C au cours du MMCO suivi d'un refroidissement brutal supérieur à 15°C au cours du MMCT avant une remontée et une stabilisation des SSTs autour de 25°C au Miocène supérieur pour le site 608 (Super et al., 2018). Cette étude met également en évidence le biais lié à la saturation du marqueur $U^{k'}_{37}$ contrairement aux mesures de Tex_{86} qui donnent des températures proches de 35°C contemporaines de l'optimum climatique. Une diminution des SSTs découlant de mesure de Tex_{86} de l'ordre de 7°C peut également être mise en évidence pour le site 982 au cours du MMCT avant une stabilisation de ces dernières également autour de 25°C au Miocène supérieur (Super et al., 2020). Cette différence entre ces deux sites met en évidence un impact plus prononcé du refroidissement MMCT pour les eaux de surface de moyenne latitude (~40°N) par rapport aux eaux de surface de plus hautes latitudes (~60°N) induisant une absence de gradient latitudinale entre 40 et 60°N au cours du Miocène supérieur.

I.1.2.2. Description des SSTs aux basses latitudes

Les températures de surface des basses latitudes Nord et Sud sont comprises entre 15 et 40°C pour l'intervalle entre 10 et 55 Ma (Figure I.5B). D'un point de vue global, ces températures équatoriales sont plus chaudes de 5°C par rapport aux températures globales des hautes latitudes Nord pour le même intervalle de temps. Certains forages, notamment ceux présents en Atlantique équatorial comme les sites 959, 929, et 925 montrent un refroidissement

à long terme autour de la Transition Éocène-Oligocène de l'ordre de 5°C pour les températures déduites du Tex_{86} (Liu et al., 2009 ; Zhang et al., 2013 ; Cramwinckel et al., 2018). En effet, les SSTs découlant des mesures d' $U^{k'}_{37}$ pour le site 925 ne montrent aucune variation au cours du temps, qui pourrait provenir de la saturation de ce marqueur au-delà de 28°C comme vu précédemment pour le site U1404 aux hautes latitudes Nord. A l'inverse, d'autres localités comme les sites 998 et 803 montrent une chute brutale des SSTs estimées à partir de mesures de Tex_{86} au cours de l'EOT avec des températures inférieures à 20°C pendant le refroidissement. C'est aussi le cas pour le site 628 qui témoigne d'une diminution des SSTs de l'ordre de 10°C suivie d'un retour à des conditions pré-EOT (Liu et al., 2009). Seul le site 1218 situé dans l'Océan Pacifique montre une diminution des SSTs relativement faible de l'ordre de 3°C à l'inverse du site 803 qui témoigne d'une chute de 10°C lui aussi localisé dans le Pacifique équatorial (Liu et al., 2009). Comme les mesures de SSTs proviennent de mesure de Tex_{86} pour ces deux forages la seule hypothèse expliquant ces différences de températures pourrait être un effet local liés aux variations de circulations océaniques et atmosphériques. L'explication la plus plausible pour justifier ces différences de températures entre ces deux localités est la mise en place de la circulation Est-Ouest dans l'Océan Pacifique équatorial avec l'installation des deux courants : « Le North Equatorial Current » et le « South Equatorial Current » daté autour de 37 Ma à partir de mesure de ϵNd (traceur paléocéanographique, Thomas et al., 2003, 2008, 2014). Cette modification de la circulation de l'Océan Pacifique impacte fortement la température des eaux de surface avec une différence actuelle entre les SSTs des basses latitudes Nord Pacifique (entre 0 et 10°N) comprises entre 25 et 30°C et les SSTs des basses latitudes Sud Pacifique (entre 0 et 10°S) comprises entre 18 et 25°C car impactées par un courant d'eaux froides longeant la côte Ouest de l'Amérique du Sud appelé courant de Humboldt ou courant du Pérou (Levitus et Boyer, 1994 ; Pisias et al., 1995 ; Rouselle et al., 2013 ; Beltran et al., 2019).

A l'inverse des hautes latitudes Nord, trois sites couvrent le Miocène moyen représentant les variations de SSTs pour l'Océan Atlantique et pour l'Océan Pacifique basées sur trois paléothermomètres différents : l' $U^{k'}_{37}$, le Tex_{86} et le rapport élémentaire B/Ca. D'après les données de la littérature aucun réchauffement au cours du MMCO n'est mis en évidence aux basses latitudes pour les sites 925 et 806 (Liu et al., 2009 ; Tripathi et al., 2012 ; Zhang et al., 2013). En ce qui concerne le refroidissement apparaissant au cours du MMCT, celui-ci est relativement ténu pour la plupart des sites, de l'ordre de 1°C pour le site Pacifique 1338 et de

l'ordre de 3°C pour le site Atlantique 925 (Liu et al., 2009 ; Zhang et al., 2013 ; Rousselle et al., 2013).

I.1.2.3. Description des SSTs aux hautes latitudes Sud

Les températures de surface provenant des hautes latitudes Sud comprises entre 0 et 50°S oscillent entre 0 et 28°C pour l'intervalle étudié entre 10 et 45 Ma (Figure I.5C). Ces températures sont globalement inférieures de près de 10°C par rapport aux hautes latitudes Nord, d'où une certaine dissymétrie des SSTs entre ces deux hémisphères en réponse au refroidissement au cours du Cénozoïque.

Deux groupes de données de SSTs peuvent être identifiés autour de la Transition Éocène-Oligocène dans cette gamme de latitude Sud. Les sites 511 et 1090 de plus basses latitudes (inférieures à 60°S) donnent des températures plus élevées comprises entre 15 et 25°C à l'Éocène supérieur contrairement aux sites 689 et Saymond Island ayant des latitudes plus élevées (supérieures à 60°S) et donnant des SSTs plus faibles entre 10 et 15°C pour la même période et occasionnant ainsi une différence de l'ordre de 20°C entre ces différentes bandes latitudinales (Figure I.4). Cette différence peut aussi être liée aux marqueurs utilisés comme cela peut être le cas pour les sites 277 et 689 qui sont situés à la même latitude mais montrent un écart de température de l'ordre de 15°C. Les SSTs du site 277 découlent des marqueurs organiques Tex₈₆ et U^k₃₇ tandis que les SSTs du site 689 proviennent du marqueur isotopique Δ_{47} (Liu et al., 2009 ; Petersen et Schrag, 2015). Les mesures de Δ_{47} peuvent être affectées par des biais comme la diagenèse, mais ce genre de processus aurait tendance à diminuer les valeurs de Δ_{47} et par conséquent surestimer les valeurs de températures (Dennis et Schrag, 2010 ; Huntington et al., 2011 ; Stolper et al., 2018). D'autres études ont mis en évidence l'impact des effets vitaux sur les mesures de « isotopologues multi-substitués » sur des espèces de coraux et de coccolithes (Spooner et al., 2016 ; Katz et al., 2017) augmentant les valeurs de Δ_{47} et produisant par la suite des températures sous-évaluées comme cela peut être le cas pour le site 689. Mais étant donné que les mesures de Δ_{47} ont été réalisées sur des bivalves et qu'aucune étude n'a pour l'heure mis en évidence l'impact des effets vitaux sur les mesures de ce marqueur sur ce type d'organisme, ce genre de biais peut pour l'instant être écarté (Huyghe et al., 2019). La différence de température entre ces deux sites de même latitude pourrait peut-être être expliquée par la différence de bassin et/ou par l'important changement de courantologie au cours de cette période avec les ouvertures des Passages de Drake et de Tasmanie (Stickley et al., 2004 ; Scher et Martin, 2008).

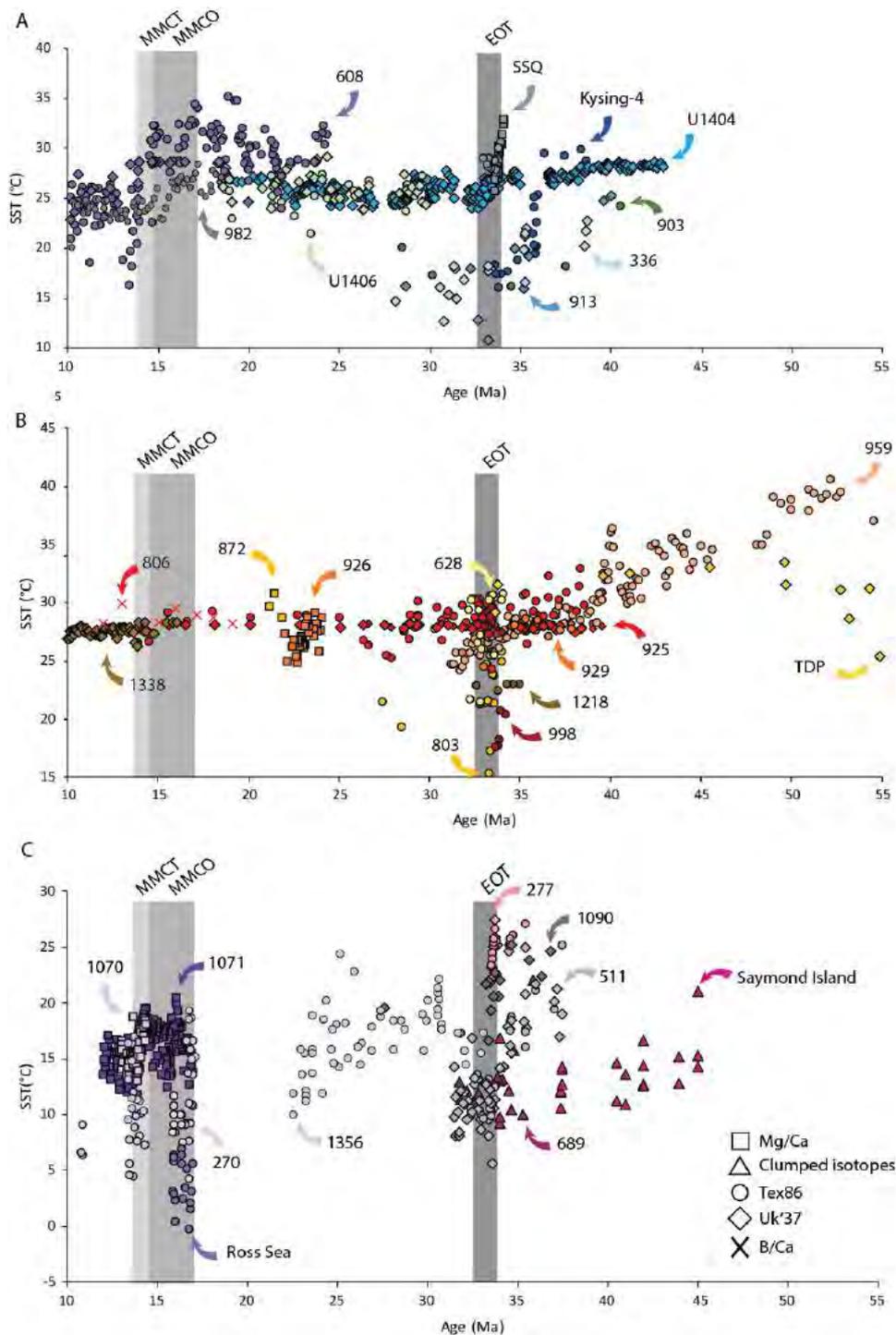


Figure I.5 : Compilation des SSTs proposées dans la littérature entre 10 et 55 Ma classée en fonction de la latitude des différents forages sélectionnés pour cette étude. A. entre 30°N et 90°N. B. entre 30°N et 30°S. C. entre 30°S et 90°S. Sources : Kysing-4 (Śliwińska et al., 2019) ; U1404 (Liu et al., 2018) ; Sites 913, 336, 511, 1090, 227, 925, 929, 628, 998, 1218, 803 (Liu et al., 2009) ; Seymour Island (Douglas et al., 2014) ; TDP (Pearson et al., 2007) ; Site 959 (Cramwinckel et al., 2018) ; Site 511 (Plancq et al., 2014) ; Site 689 (Petersen et Schrag, 2015) ; Sites 336 et 903 (Brassell, 2014) ; SSQ (Wade et al., 2012) ; Sites 1070 et 1071 (Shevenell et al., 2004) ; Site 1406 (Gutián et al., 2019) ; Site 608 (Super et al., 2018) ; Site 982 (Super et al., 2020) Site 925 (Zhang et al., 2013) ; U1338 (Rousselle et al., 2013) ; U1356 (Hartman et al., 2018 ; Sangiogi et al., 2018) ; Site 270 (Levy et al., 2016) ; Ross Sea (Sangiogi et al., 2018) ; Site 806 (Tripathi et al., 2012) ; Sites 926 et 872 (Greenop et al., 2019).

Le refroidissement présent à la Transition Éocène-Oligocène est plus ou moins bien exprimé selon les sites. En effet, celui-ci est de l'ordre de 5°C pour le site 689, de 7°C pour le site 1090 et de 15°C pour le site 511 avec une stabilisation des températures de surface autour de 10°C pour les sites 511 et 689 et autour de 20°C pour le site 1090 à l'Oligocène inférieur (Liu et al., 2009 ; Plancq et al., 2014 ; Petersen et Schrag, 2015). Seul le site 1356 propose des températures de surface oscillant entre 10 et 25°C pour la totalité de l'Oligocène (Hartman et al., 2018 ; Sangiogi et al., 2018). Malheureusement aucune donnée de SSTs n'a été répertoriée pour le Miocène inférieur aux hautes latitudes Sud.

Les SSTs proposées dans la littérature pour le Miocène moyen montrent également une large gamme de valeurs oscillant entre 0 et 20°C et tout aussi importante que celles proposées pour la Transition Éocène-Oligocène (Figure I.5C). Les valeurs les plus faibles proviennent principalement des mesures de Tex_{86} contrairement aux valeurs plus élevées provenant de données de Mg/Ca réalisées sur des foraminifères planctoniques. Cette différence de température dérive également de la localité du site 1071 (où ont été réalisées les mesures de Mg/Ca) qui reçoit de façon plus marquée l'influence de l'Océan Indien globalement plus chaud, contrairement aux sites de la Mer de Ross (site « Ross Sea ») et 270 qui dépendent de l'Océan Austral. Le réchauffement du MMCO est caractérisé par une augmentation des SSTs d'environ 7°C pour les sites Ross Sea, 270 et 1071 (Shevenell et al., 2004 ; Levy et al., 2016 ; Sangiogi et al., 2018). Concernant le MMCT un refroidissement de l'ordre de 7°C est mis en évidence pour le site 1071 avec un retour à des températures relativement stables autour de 15°C pour le Miocène supérieur (Shevenell et al., 2004). Le site 1070 montre une différence dans l'expression du refroidissement selon le marqueur utilisé avec une chute de l'ordre de 5°C pour le paléothermomètre Mg/Ca contre plus du double avec le marqueur Tex_{86} (Shevenell et al., 2004).

1.1.3. Évolution des températures de l'air en milieu continental

Contrairement aux données de température de surface des océans les températures annuelles atmosphériques (MATs) sont beaucoup moins documentées dans la littérature. En effet, les marqueurs de températures continentales restent à l'heure actuelle peu précis, les archives étant moins nombreuses et plus difficiles à calibrer stratigraphiquement. Le marqueur le plus couramment utilisé dans la littérature est basé sur les assemblages de pollen, mais reste un marqueur de température et d'aridité/humidité qualitatif et ne permet pas de livrer des valeurs de température de l'air. Un autre marqueur basé sur la morphologie des feuilles fossiles permet de proposer des valeurs absolues de MATs à partir du paramètre « Leaf Margin

Analysis » ou LMA (Herman et Spicer, 1997 ; 2010 ; Chen et al., 2014). Cependant, aucune donnée de MATs découlant de ce marqueur de température atmosphérique n'ont pu être répertoriées pour les périodes étudiées.

D'autres marqueurs ont par la suite été développés comme le S-Index qui est un indice chimique d'altération. Cet indice peut être appliqué à la géochimie des principaux éléments alcalins des sédiments marins sur les marges continentales afin de reconstruire les changements de précipitations et de températures (Sheldon et al., 2002 ; Passchier et al., 2013, 2017). Des marqueurs isotopiques comme le $\delta^{18}\text{O}$ sont également utilisés pour reconstruire les températures atmosphériques quand ils sont mesurés sur des concrétions carbonatées présentes dans des paléosols ou sur des dents de mammifères continentaux, et plus récemment le Δ_{47} utilisé aussi sur des concrétions carbonatées continentales ou encore sur des gastéropodes terrestres. Le peu de paléothermomètres continentaux pour les reconstitutions de MATs est aussi associé à une disparité des affleurements disponibles. En effet, la plupart des sites continentaux accessibles sont globalement localisés dans l'hémisphère Nord entre les États-Unis et l'Europe (Figure I.6).

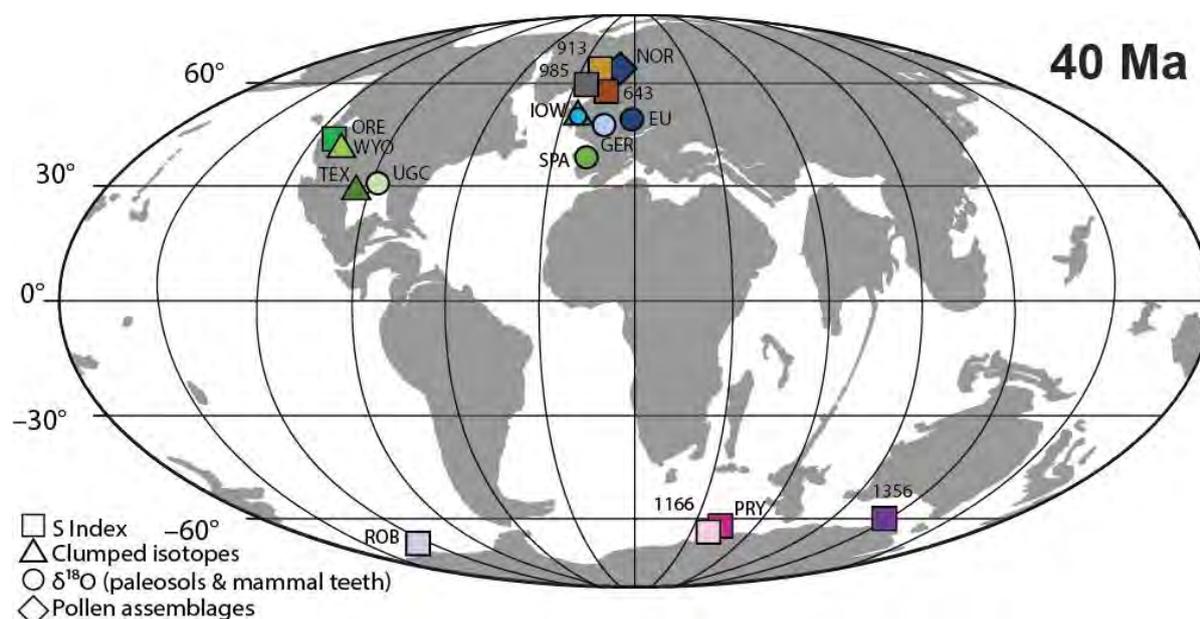


Figure I.6 : Localisation des principaux affleurements sélectionnés pour des études paléoclimatiques de la transition Éocène-Oligocène et du Miocène moyen en milieu continental.

D'autres sites existent aussi en Asie pour l'hémisphère Nord et en Patagonie pour l'hémisphère Sud, mais les études paléoclimatiques réalisées dans ces localités ne se sont pas intéressées pas aux variations de température. Les seules localités proposant des MATs pour l'hémisphère Sud répertoriées pour cette compilation sont situées dans l'Océan Austral autour

de l'Antarctique. Un autre point est également à soulever en ce qui concerne les reconstitutions paléoclimatiques en domaine continental contrairement au domaine marin est le calage temporel des affleurements. A l'heure actuelle il est encore très complexe de dater fidèlement les affleurements continentaux notamment lorsque aucun fossile marqueur de biozone n'est présent ou quand les datations géochimiques sont impossibles à réaliser.

I.1.3.1. Description des MATs en hémisphère Nord

Les MATs reconstruites pour l'hémisphère Nord oscillent entre 5 et 35°C pour l'intervalle considéré (entre 10 et 45 Ma) avec une importante dispersion des données autour de la Transition Éocène-Oligocène (Figure I.7A). Un refroidissement progressif à long terme peut être observé, de l'ordre de 7°C, pour les sites 913 et en Oregon (ORE), et de plus faible amplitude, inférieur à 5°C, pour les sites d'Europe Centrale (EU) (Sheldon et Retallack, 2004 ; Schouten et al., 2008 ; Kocsis et al., 2014). A l'inverse aucun changement significatif de température n'est observé pour les sites de plus basses latitudes comme le Bassin de l'Ebre (SPA), au Texas (TEX) et au Nord du Golfe du Mexique (UGC) (Ivany et al., 2000 ; Sheldon et al., 2012 ; Godfrey et al., 2018). Il est également intéressant de noter l'importante différence des MATs calculées en fonction du paléothermomètre utilisé. En effet, les températures déduites du Δ_{47} sont globalement plus élevées (entre 20 et 35°C) comparées à celles obtenues par d'autres marqueurs proposant des MATs (entre 5 et 20°C) autour de l'EOT. Ces températures plus importantes peuvent être expliquées de façon relativement simple pour les données obtenues dans le Bassin de l'Hampshire (IOW) et de Wyoming (WYO). En effet, comme les mesures de Δ_{47} ont été réalisées sur des gastéropodes terrestres et que ce genre d'organisme calcifie leur coquille aragonitique plus facilement pendant les mois chauds, les MATs reconstruites vont davantage correspondre à une température estivale plutôt qu'une température annuelle (Hren et al., 2013 ; Sheldon et al., 2016). C'est également le cas pour les sites présents dans le Wyoming (WYO), la formation des sols carbonatés (analysés en Δ_{47}) étant plus favorisée pendant les mois d'été que pendant les mois d'hiver (Fan et al., 2018). Ainsi les données de Δ_{47} reflètent donc davantage des températures atmosphériques d'été (aussi appelées SATs dans la littérature) contrairement aux autres données reflétant davantage des températures moyennes annuelles (e.g. assemblage pollinique).

Les MATs reconstruites pour le Miocène moyen dans l'hémisphère Nord ne sont représentées que par les bassins Allemands (GER). Ces données couvrant une bonne partie du Miocène montre une diminution des températures entre le Miocène inférieur et le MMCO de l'ordre de 5°C en total opposition avec les données de SSTs obtenues pour les hautes latitudes

Nord. Cette chute des MATs se prolonge même au cours du MMCT où les températures avoisinent les 13°C avant une remontée de l'ordre de 5°C des MATs au cours du Miocène supérieur (Héran et al., 2010). Cette étude réalisée à partir de mesure de $\delta^{18}\text{O}$ sur des dents de rongeur met en évidence l'aspect très local des reconstitutions paléoclimatiques continentales. Les micro-climats dit « régionaux » peuvent en effet être en opposition avec les reconstitutions paléoclimatiques dites globales découlant principalement du domaine marin et masquer la plupart des grands changements climatiques comme c'est le cas ici pour le MMCO et le MMCT (Figure I.7A).

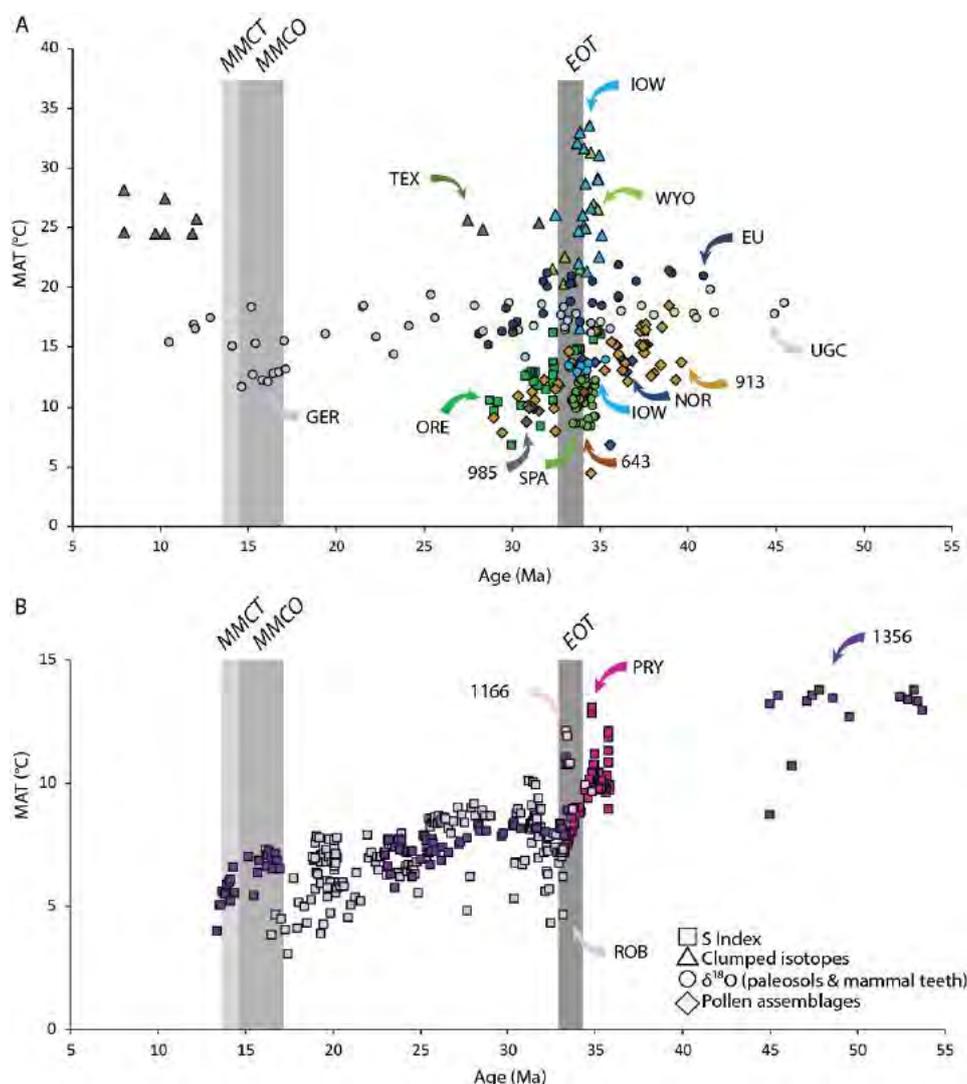


Figure I.7 : Compilation des MATs proposés dans la littérature entre 10 et 55 Ma classée en fonction de la latitude des différents affleurements sélectionnés pour cette étude. A. Compilation des MATs en hémisphère Nord. B. Compilation des MATs en hémisphère Sud. Sources : NOR (Eldrett et al., 2009) ; WYO (Fan et al., 2018) ; IOW (Sheldon et al., 2009 ; 2016 et Hren et al., 2013) ; ORE (Sheldon et Retallack, 2004) ; SPA (Sheldon et al., 2012) ; PRY (Passchier et al., 2017) ; Sites 913, 643, 985 (Schouten et al., 2008) ; UGC (Ivany et al., 2000) ; EU (Kocsis et al., 2014) ; TEX (Godfrey et al., 2018) ; ROB, site 1356 et 1166 (Passchier et al., 2013) ; GER (Héran et al., 2010).

I.1.3.2. Description des MATs en hémisphère Sud

Les MATs reconstruites pour l'hémisphère Sud oscillent entre 3 et 14°C pour l'intervalle considéré entre 10 et 55 Ma, celles-ci provenant uniquement du marqueur S-Index (Figure I.7B). Les températures atmosphériques décrites dans la littérature pour les sites 1356 et de Prydz Bay (PRY) d'âge Éocène sont globalement plus chaudes, entre 8 et 14°C (Passchier et al., 2013, 2017). Au cours de la Transition Éocène-Oligocène une chute de l'ordre de 5°C et de 4°C est mise en évidence pour les sites de Prydz Bay et 1356 respectivement. Seul le site 1166 montre une chute des températures « négligeable » de l'ordre de 1°C avant une remontée brutale des MATs à des conditions pré-EOT. Les sites 1356 et du Cape Robert permettent d'observer une diminution progressive des MATs au cours de l'Oligocène se poursuivant même jusqu'au Miocène inférieur pour la seconde localité. Entre l'EOT et le Miocène moyen les MATs passent de 10°C à 5°C au pôle Sud. Aucun changement de température atmosphérique n'est mis en évidence au niveau du site 1356 pour le MMCO où les températures restent similaires à celles de l'Oligocène, seule une légère diminution des températures de l'ordre de 2 à 3°C au cours du MMCT est observée dans cette localité (Figure I.7B ; Passchier et al., 2013).

Au-delà des températures annuelles atmosphériques présentées ci-dessus pour les l'hémisphères Nord et Sud, d'autres études en milieu continental s'intéressent principalement aux variations du taux de précipitation à partir du marqueur δD de verres volcaniques ou encore aux assemblages floristiques pour déterminer les variations d'aridité et d'humidité liées aux changements climatiques cénozoïques. Une augmentation de l'aridité a ainsi pu être mise en évidence en Amérique du Nord à la Transition Éocène-Oligocène (Wolfe, 1994 ; Terry, 2001, Sheldon et Retallack, 2004), mais aussi en Asie où des conditions plus sèches et plus froides sont également observables dans le Bassin de Xining (Nord Est du plateau Tibétain, Dupont-Nivet et al., 2007, 2008), dans le Bassin de Junggar (Nord-Ouest de la Chine, Sun et al., 2014) ou encore dans la vallée des lacs (Sud-Ouest de la Mongolie, Sun et Windley, 2015). Cette aridité a également été mise en évidence en Patagonie (Kohn et al., 2015). A l'inverse, d'autres études n'ont montré aucun changement dans le taux de précipitation, comme c'est le cas pour le Bassin de l'Ebre (Sheldon et al., 2012) ou au contraire une augmentation de l'humidité comme cela peut être le cas dans l'étude réalisée dans le Bassin de l'Hampshire (Sheldon et al., 2009). Ces changements de taux de précipitation et de MATs à la Transition Éocène-Oligocène peuvent impacter de façon drastique les faunes et les flores locales. Dans certaines zones, des écosystèmes froids représentés par des forêts ouvertes et des prairies vont remplacer progressivement des forêts denses d'écosystèmes plus chauds (Jacobs et al., 1999 ;

Bredenkamp et al., 2002). Ce changement de flore provoque également un changement radical sur la faune mammalienne (~60 % de disparition en Europe), ce que l'on appelle plus communément dans la littérature « Mongolian Remodeling » en Asie ou encore « La Grande Coupure » en France (Prothero, 1994 ; Hooker et al., 2009 ; Costa et al., 2011 ; Menecart et al., 2018), également mis en évidence dans l'hémisphère Sud en Bolivie (Hoffstetter, 1968 ; Shockey et Anaya, 2011).

Synthèse :

Expression de la Transition Éocène-Oligocène

La chute des SSTs présente une variabilité importante en fonction de la latitude. Le refroidissement EOT est plus marqué aux hautes latitudes de l'hémisphère Sud (entre 5 et 15°C) qu'aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord (entre 5 et 10°C) et aux basses latitudes (entre 3 et 10°C). Cette variabilité permet de mettre en évidence une dissymétrie entre les deux hémisphères concernant la réponse des eaux de surface à un refroidissement global.

A l'inverse les MATs vont rester du même ordre de grandeur pour les deux hémisphères avec une chute des températures entre 0 et 7°C pour l'hémisphère Nord et entre 1 et 5°C pour l'hémisphère Sud.

Expression du Miocène Moyen

L'Optimum Climatique du Miocène Moyen est marqué par une augmentation des SSTs pouvant aller jusqu'à 7°C pour les hautes latitudes des hémisphères Nord et Sud mais il n'est pas enregistré aux basses latitudes, ni en Europe. La Transition Climatique du Miocène Moyen s'exprime aussi de façon variable avec une forte chute des SSTs pouvant aller jusqu'à 15°C pour les hautes latitudes Nord, entre 5 et 7°C pour les hautes latitudes Sud et entre 1 à 3°C pour les basses latitudes.

Les reconstitutions de MATs n'expriment pas le MMCO dans aucun des hémisphères en domaine continental. A l'inverse, un refroidissement des MATs concomittant au MMCO est présent en Europe. Le MMCT s'exprime uniquement dans l'hémisphère Sud de façon très ténue avec une diminution des températures de l'ordre de 2 à 3°C.

Les incertitudes sur les SSTs et MATs reconstruites

Les études multi-marqueurs réalisées sur un même site ou une même région peuvent donner des températures très variables gênant l'utilisation de certains paléothermomètres (saturation de l' U^{k}_{37} ; impact des effets vitaux sur le rapport Mg/Ca ; impact de la diagenèse sur le Δ_{47}).

Les SSTs et des MATs mettent en évidence des disparités locales beaucoup plus importantes que pour les BWTs avec un rôle majeur des circulations océaniques et atmosphériques, de la paléogéographie et des reliefs dans les reconstitutions paléoclimatiques marines de surface et continentales.

I.2. L'origine des changements climatiques associés à la Transition Éocène-Oligocène et au Miocène moyen

Depuis la fin des années 70, une abondante littérature traite du lien entre configuration continentale et climat. La distribution des terres émergées modifie le climat régional et global (Gyllenhaal et al., 1991) par des changements dans les circulations océaniques et atmosphériques (Kennett, 1977, von der Heydt et Dijkstra, 2006 ; Lagabrielle et al., 2009 ; Lefebvre et al. 2012 ; Zhang et al., 2013), l'albedo (Horton et al., 2010) et l'impact sur l'équilibre évaporation / précipitation (Barron et al., 1989 ; Otto-Bliesner, 1995). La distribution des continents, dont les extrêmes sont les supercontinents (Pangée et Gondwana) ou au contraire une importante dislocation continentale, et où les processus tectoniques peuvent occasionner la formation de relief peut avoir des conséquences sur l'efficacité des transferts de chaleur de l'équateur aux pôles, mais aussi sur l'établissement ou non de calottes polaires en fonction de la présence ou absence de continent aux hautes latitudes.

La distribution des continents a également un impact sur le cycle du carbone au travers de l'altération continentale. Au sein du système Terre, quatre grands réservoirs de carbone peuvent être répertoriés dont le manteau terrestre, la biosphère, l'atmosphère, d'hydrosphère et la lithosphère où le carbone est contenu dans des roches basaltiques, granitiques ou sédimentaires pouvant être altérées. L'évolution climatique de la Terre dépend essentiellement des variations de flux de carbone entre ces différents réservoirs au cours des temps géologiques et notamment de la quantité de carbone sous la forme de gaz à effet de serre dans le réservoir atmosphérique comme le CO₂. L'évolution à long terme de la $p\text{CO}_2$ est principalement gouvernée par le dégazage mantellique provenant du réservoir du même nom et par l'altération continentale provenant du réservoir lithosphérique (Ruddiman, 2001). Une intensification de l'altération continentale peut diminuer la quantité de carbone du réservoir atmosphérique en consommant le CO₂ lors de l'altération chimique des roches silicatées par exemple (Walker et al., 1981 ; Berner, 2004). Une érosion importante du relief peut également contribuer à enfouir davantage de carbone sous forme organique dans les bassins adjacents grâce à des taux de sédimentation importants (France-Lanord et Derry, 1997). Au-delà de cette évolution à long terme, d'autres processus à plus court terme peuvent impacter la $p\text{CO}_2$, comme les variations de productivité primaire et carbonatée, l'enfouissement de matière organique dans les sédiments, le dégazage de méthane par déstabilisation d'hydrates ou encore les variations cycliques des paramètres orbitaux (Ruddiman, 2001).

Concernant le passage « greenhouse-icehouse » apparaissant au cours de l'ère Cénozoïque, deux processus expliquant ce refroidissement global à long terme ont pu être mis en avant dans la littérature. Premièrement, l'orogénèse himalayenne aurait pu jouer un rôle sur la diminution de la $p\text{CO}_2$ au travers de l'altération chimique consommateur de CO_2 et de l'enfouissement du carbone organique favorisé par des taux de sédimentation importants dans les bassins sédimentaires adjacents, et deuxièmement l'ouverture et la fermeture de passages de marins auraient pu modifier la circulation océanique, avec d'une part l'ouverture du passage de Drake et d'autre part la fermeture de la Téthys.

1.2.1. Variation du cycle du carbone : $p\text{CO}_2$ atmosphérique

Les variations de la $p\text{CO}_2$ peuvent être reconstituées à partir de plusieurs marqueurs. Tout d'abord à partir de composés organiques comme les alcénones, les reconstructions du pH via les isotopes du Bore, les enregistrements en $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates pédogéniques et les restes de phytoplancton dans les carottes de sédiments (Figure I.8 ; Austin et Schroeder, 2014 ; Pagani et al., 2014 ; Hönisch et al., 2019). Les densités stomatiques et l'indice stomatique des plantes terrestres, peuvent également fournir des données utiles sur les $p\text{CO}_2$ des périodes antérieures, notamment lorsque que les marqueurs organiques ne sont pas ou peu présents/préservés dans les archives sédimentaires (Royer et al., 2001).

Pagani et al., (2005) propose la plus importante compilation de données de $p\text{CO}_2$ couvrant les derniers 43 Ma. Ces données ont par la suite été complétées par les données en alcénones de Pagani et al., (2011) puis Zhang et al., (2013) et par celles en $\delta^{11}\text{B}$ de Pearson et al., (2009) pour la période Éocène-Oligocène, puis par celles de Foster et al., (2012) pour la période du Miocène (Figure I.8). Les niveaux de $p\text{CO}_2$ pour l'intégralité de l'ère Cénozoïque étaient globalement inférieurs à ceux de la majeure partie du Crétacé (Goddéris et al., 2014 ; Wang et al., 2014). Au Paléocène, les niveaux de $p\text{CO}_2$ étaient d'environ 500 ppm. Cependant, pour l'Éocène, il existe un large éventail d'estimations. Au cours de l'optimum climatique du début de l'Éocène, une concentration relativement élevée (environ 1000 ppm) a été atteinte (Beerling et Royer, 2011 ; Doria et al., 2011), mais selon Smith et al. (2010), qui base son étude sur les stomates de Ginkgo, les valeurs de $p\text{CO}_2$ vont de 580 ± 40 à 780 ± 50 ppm (Figure I.8). Pour l'optimum climatique intervenu à l'Éocène moyen, la $p\text{CO}_2$ reconstruite est principalement comprise entre 700 et 1000 ppm, pouvant aller jusqu'à 1200 ppm (Beerling et Royer, 2011). À la fin de l'Éocène moyen, les estimations globales indiquent une diminution de la $p\text{CO}_2$ vers des valeurs plus basses. Cependant, la partie supérieure des estimations indique une $p\text{CO}_2$ allant jusqu'à 1000 ppm (Beerling et Royer, 2011). Simultanément, pour le même intervalle de temps,

basé sur les indices stomatiques, Doria et al. (2011) indiquent une baisse du $p\text{CO}_2$ à 450 ppm. À la fin de l'Éocène, la tendance à la baisse du niveau de $p\text{CO}_2$ a été remplacée par une augmentation brutale de la $p\text{CO}_2$ jusqu'à des valeurs comprises entre 1000 à 1500 ppm (Figure I.8 ; Beerling et Royer, 2011). Bien que divers résultats aient été obtenus à partir de différents marqueurs de reconstruction de $p\text{CO}_2$, tous s'accordent à mettre en évidence une baisse de la $p\text{CO}_2$ à partir de l'Éocène. Pour l'Oligocène, une tendance globale à la baisse de la $p\text{CO}_2$ est reconstituée, ce qui est cohérent avec l'apparition de calottes glaciaires dans l'Antarctique au Cénozoïque supérieur (Beerling et Royer, 2011 ; Zachos et al., 2008). Au cours de l'Oligocène, la $p\text{CO}_2$ moyenne était d'environ 450 à 700 ppm, atteignant son minimum au cours du Miocène et du Pliocène (Figure I.9). Ces compilations mettent ainsi en évidence une importante diminution de la $p\text{CO}_2$, au cours de cet intervalle marquant la mise en place de la calotte Antarctique, de 1500 ppm à l'Éocène à des valeurs autour de 300 ppm pour le Miocène. En s'intéressant davantage aux changements climatiques, on peut facilement relier les refroidissements de la Transition Éocène-Oligocène et de la limite Oligocène-Miocène à une diminution de la $p\text{CO}_2$. Concernant la période du Miocène, une légèrement augmentation de la $p\text{CO}_2$ de l'ordre de 200 à 300 ppm est mis en évidence par le phytoplancton suivi d'une diminution du même ordre de grandeur pouvant coïncider avec le réchauffement climatique du Miocène moyen (MMCO) et le refroidissement du Miocène moyen (MMCT) respectivement. Cependant, l'amplitude de ces variations n'explique pas la perte de volume de la calotte au cours du MMCO par rapport au Miocène inférieur, ou encore l'augmentation de son volume au cours du MMCT en comparaison à la chute de $p\text{CO}_2$ nécessaire à l'initiation de la calotte Antarctique au cours de la Transition Éocène-Oligocène (Hauptvogel et Passchier, 2012 ; Passchier et al., 2011 ; Gasson et al., 2016). Afin d'essayer de mieux comprendre ce phénomène, beaucoup de modèles numériques se basant sur des données géochimiques ont été réalisés pour étudier le cycle du carbone à long terme, mais la relation entre le cycle du carbone et les variations climatiques reste très complexe (You et al., 2009 ; Herold et al., 2011, 2012 ; Knorr et al., 2011 ; Gasson et al., 2016).

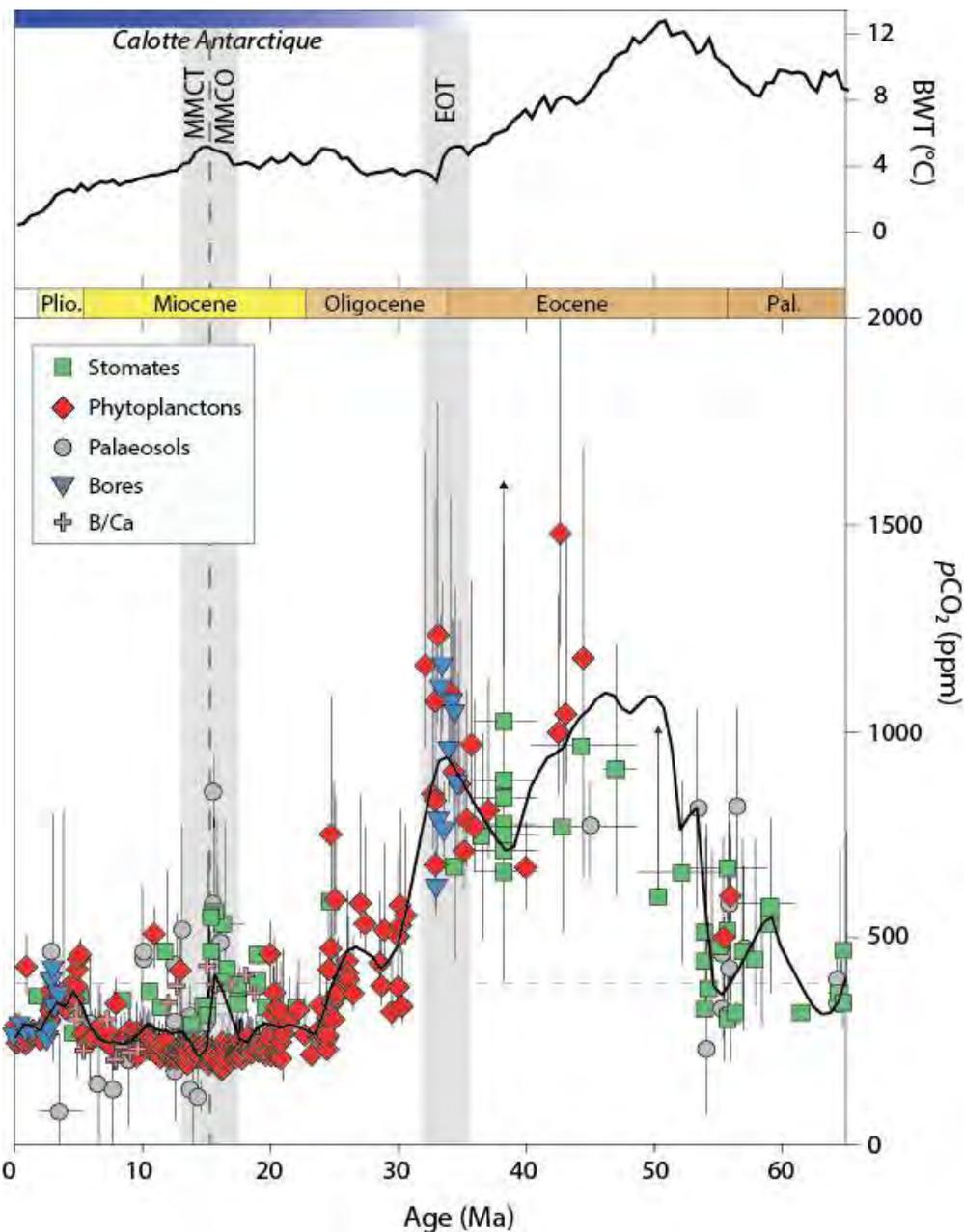


Figure I.8 : Reconstitution des valeurs de CO₂ atmosphérique à partir de marqueurs terrestres et marins dont les valeurs moyennes sont représentées par la courbe noire corrélées à la chute des températures des eaux de fonds (BWTs) au cours des 60 derniers millions d'années. Les lignes verticales correspondent aux barres d'erreur liées au marqueur utilisé. La ligne horizontale en pointillé indique la concentration atmosphérique actuelle de CO₂ de 411 ppm. Figure modifiée d'après de Beerling et Royer (2011).

La surrection du plateau Tibétain et de la chaîne Himalayenne produit par la collision entre la plaque Indienne et la plaque Eurasiatique a été proposée comme mécanique possible pour expliquer la diminution de la $p\text{CO}_2$ et le refroidissement au cours de l'ère Cénozoïque (Molnar et England, 1990 ; Molnar et al., 1993; Raymo et Ruddiman, 1992). Le rôle d'une orogène sur le cycle du carbone est complexe et deux effets peuvent être distingués : le premier

sur l'altération chimique des silicates exposés au niveau de la chaîne de montagne et le second sur l'enfouissement de carbone sous forme organique au pied de la chaîne (Figure I.9). L'altération continentale est un processus pouvant gouverner le cycle à long terme du carbone, par les réactions d'altération chimique des silicates qui consomment du CO₂ atmosphérique (Figure I.9 ; Walker et al., 1981 ; Berner, 2004). La formation de relief sur les continents, favorisant la désagrégation des roches et pouvant ainsi contribuer à augmenter la surface disponible pour l'altération chimique, a été suggéré comme processus pouvant mener une chute de la $p\text{CO}_2$ et à un refroidissement global de la surface de la Terre au cours du Cénozoïque (Raymo et Ruddiman, 1992 ; Edmond, 1992). L'orogénèse Himalayenne ayant un relief conséquent a donc été proposée pour expliquer la chute de $p\text{CO}_2$ (Molnar et England, 1990 ; Molnar et al., 1993 ; Raymo et Ruddiman, 1992). Cependant, cette théorie de l'altération chimique de la chaîne Himalayenne comme moteur du refroidissement Cénozoïque émise depuis un quart de siècle peut être remise en question par le taux actuel d'altération chimique par rapport à l'altération mécanique de la chaîne de montagne. En effet, même si la chaîne Himalayenne représente 4 % de la surface totale des continents et produit à elle seule 17 % du flux érosif mondiale, la consommation de CO₂ actuelle par altération chimique ne représente que 6 % du total mondial (Goddéris et François, 1996). L'une des raisons pour expliquer ce faible taux, est la rapidité des processus érosifs avec une évacuation des débris produits par érosion mécanique trop rapide pour permettre le développement d'une altération chimique limitée par la cinétique très lente de dissolution des minéraux. De plus, la lithologie de la chaîne Himalayenne faible en silicates de calcium, ne permet qu'une production de carbonate limitée et par conséquent une faible consommation de CO₂ atmosphérique par les producteurs carbonatés (Goddéris et François, 1996). À contrario, le taux de sédimentation, extrêmement élevé dans le golfe du Bengale, est responsable de la préservation de très grandes quantités de matière organique, à la fois d'origine continentale mais aussi marine (Galy et al., 2007). En effet, la matière organique peut provenir directement du continent par les rivières comme les débits végétaux par exemple ou celle-ci peut directement être produite en domaine marin par les organismes photosynthétiques (producteurs primaires) utilisant les éléments chimiques découlant de l'érosion de la chaîne Himalayenne. Bien que la plupart du carbone organique photosynthétique (C_{org}) soit réoxydé et retourne dans l'atmosphère, une petite fraction peut être enfouie dans des bassins sédimentaires et stockée sur des échelles de temps géologiques. De plus, France-Lanord et Derry (1997) ont montré qu'au cours du Néogène, la consommation de CO₂ provenant de l'enfouissement de carbone organique lors du dépôt sédimentaire himalayen était 2 à 3 fois plus élevée que celle de l'élimination des silicates altérés de l'Himalaya.

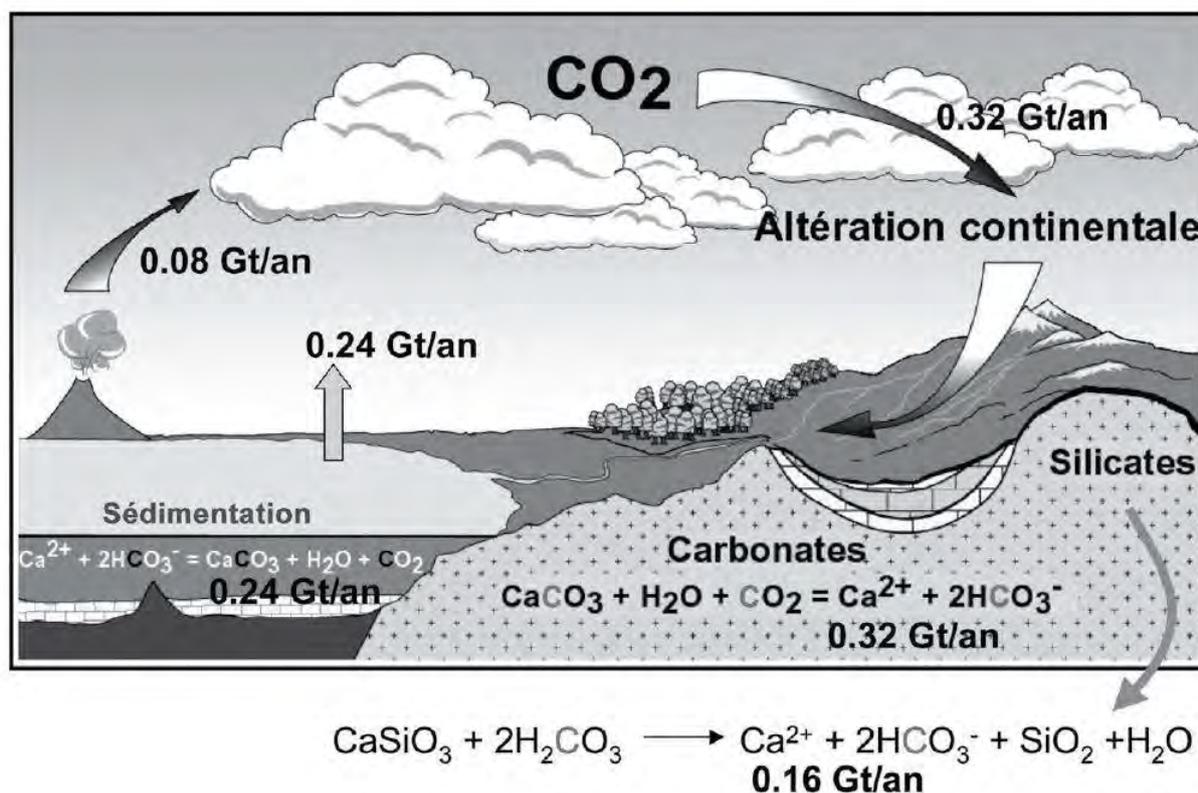


Figure I.9 : Le cycle exosphérique du carbone à l'échelle du million d'années (Duplessy et Ramstein, 2014).

L'orogénèse a donc deux effets plus ou moins marqués sur la $p\text{CO}_2$. Tout d'abord une augmentation de l'altération physico-chimique des roches et l'érosion des roches silicatées consommatrice de CO_2 même si son impact reste encore fortement débattu pour le cas de l'orogène Himalayenne par la communauté scientifique. Puis un taux de sédimentation très élevé dans les bassins situés au pied des chaînes de montagne entraînant ainsi un enfouissement beaucoup plus efficace du carbone organique et donc une consommation accrue du CO_2 atmosphérique grâce au fonctionnement de la pompe biologique. Une modélisation des rétroactions tectoniques-climatiques associées à une altération accrue de l'Himalaya et du Tibet suggère que ces deux processus peuvent expliquer la diminution du CO_2 atmosphérique nécessaire pour forcer le refroidissement global (Zachos et Kump, 2005). Cependant, au moment de cette publication, les enregistrements précis du CO_2 atmosphérique et de l'histoire du soulèvement de l'Himalaya et du Tibet faisaient défaut. De plus, les variations atmosphériques de $p\text{CO}_2$ sont connues pour avoir un impact sur le climat au travers des variations de températures, ainsi le lien entre le soulèvement des montagnes et la $p\text{CO}_2$ est devenu un sujet très discuté depuis les dernières décennies par la communauté scientifique.

I.2.2. Paléogéographie : Changement de circulation océanique

I.2.2.1. Ouverture des passages de Drake et de Tasmanie : Mise en place du courant ACC

La position des continents à la surface du globe joue un rôle majeur sur les circulations océaniques et atmosphériques, qui contrôlent les transferts de chaleur de l'équateur aux pôles et ont ainsi un rôle crucial au sein du système climatique. Les ouvertures des passages de Drake et de Tasmanie ont pu être reliées au refroidissement de la Transition Éocène-Oligocène. La séparation du continent Antarctique de l'Amérique du Sud et de l'Australie par l'ouverture de ces deux passages a été nécessaire à l'établissement d'un passage marin faisant le tour du globe autour du continent Antarctique, permettant ainsi l'établissement du Courant Circumpolaire Antarctique (« ACC ») qui est une composante majeure de la circulation océanique actuelle (Figure I.10).

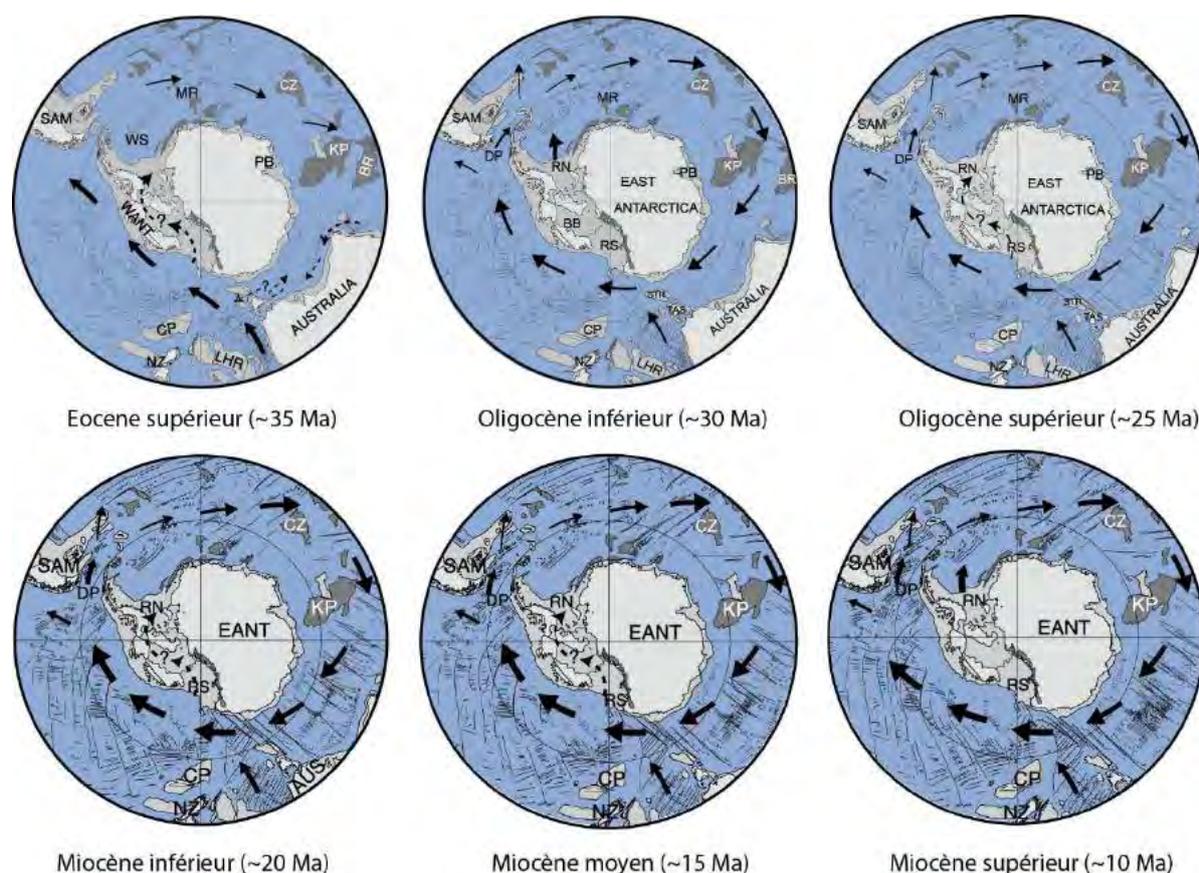


Figure I.10 : Évolution du courant circumpolaire Antarctique (ACC) entre Éocène inférieur et le Miocène supérieur dont l'intensité correspond à l'épaisseur des flèches noires (Lawver et Gahagan, 2003). AUS = Australia, BR= Broken Ridge, CP = Campbell Plateau, CZ= Crozet Plateau, DP = Drake Passage, KP = Kerguelen Plateau, LHR=Lord Howe Rise, MR=Maud Rise, NZ = New Zealand, PB = Prydz Bay, RN = Ronne Embayment (Weddell Sea region), RS = Ross Sea, SAM = South America, STR = South Tasman Rise, WANT = West Antarctica, WS = Weddell Sea.

Si l'ouverture du passage de Tasmanie (situé entre l'Australie et l'Antarctique) est relativement bien contrainte avec un approfondissement progressif du passage entre 35 et 30 Ma (Stickley et al., 2004), il subsiste de nombreuses incertitudes quant à l'ouverture du passage de Drake (localisé entre l'Amérique du Sud et l'Antarctique ; Barker et Burrell, 1977 ; Lawver et Gahagan, 2003, Livermore et al., 2007 ; Scher et Martin, 2008). En effet, les premières datations tendent vers le début de l'Éocène (Eagles et al., 2006 ; Eagles et Jokat, 2014). Par conséquent, l'évolution de l'ACC entre l'Éocène et le Miocène reste encore source de débat pour la communauté scientifique. Certaines études multi-marqueurs ont proposé sa mise en place au début du Rupélien (Oligocène inférieur ; Florindo et Roberts, 2005 ; Katz et al., 2011), tandis que d'autres tendent à indiquer une initiation à la fin de l'Oligocène ou au début du Miocène (Pfuhl et McCave, 2005 ; Lyle et al., 2007 ; Scher et Martin, 2008). Concernant les modèles numériques, la mise en place de l'ACC et ses conséquences sur le climat restent également discutées. En effet, Toggweiler et Björnsson (2000) montrent que l'ouverture du passage de Drake produit un refroidissement sur les hautes latitudes Sud, ou encore que l'effet du refroidissement régional de la calotte glaciaire augmente la formation d'iceberg perturbant le gradient de densité méridional dans l'Océan Austral conduisant à l'apparition d'un courant circumpolaire appelé proto-ACC (Ladant et al., 2014). Ces conclusions sont en opposition avec celles obtenues par DeConto et Pollard (2003) et Huber et Nof (2006) qui suggèrent que le changement de circulation océanique n'aurait qu'un impact limité sur la glaciation du continent Antarctique survenant à la Transition Éocène-Oligocène. Des études plus récentes convergent pour une mise en place de l'ACC à la fin de l'Oligocène. Ce courant n'aurait pu se former avant l'Oligocène car la présence de contraintes paléogéographiques empêcherait son établissement (Hill et al., 2013) et que ce courant n'aurait pu être engendré par la diminution de $p\text{CO}_2$ au Priabonien (Éocène supérieur) retardant ainsi son initiation vers l'Oligocène supérieur (Lefebvre et al., 2012 ; Hodel et al., en préparation).

La mise en place de ce courant pourrait donc avoir eu un rôle important dans le refroidissement à long terme de l'ère Cénozoïque, mais son établissement est sans doute intervenu plus tard que la Transition Éocène-Oligocène. Ce courant aurait pu permettre toutefois l'amplification de ce refroidissement et sa pérennité au cours du temps.

I.2.2.2. Fermeture de la Téthys

Outre la mise en place du courant circumpolaire antarctique, la circulation océanique évolue aux basses et moyennes latitudes à cette époque (Figure I.11). Au cours du Cénozoïque, la collision entre les plaques afro-arabique et eurasiennne a provoqué la fermeture du passage

Téthysien qui reliait le Bassin proto-méditerranéen à l'Océan Indien (Rögl, 1999 ; Harzhauser et Piller, 2007 ; Harzhauser et al., 2007, 2009), ce qui est susceptible de modifier la circulation océanique globale. En effet, du Crétacé à l'Éocène, les courants de surfaces aux basses latitudes sont dominés par un courant circulant d'Est en Ouest de l'Océan Indien à l'Océan Pacifique via la Téthys et le passage de Panama (Bush, 1997 ; Huber et Sloan, 2001). L'étranglement du passage Téthysien au cours du Miocène moyen (~14 Ma) a par la suite induit un changement de direction des eaux de surface circum-équatoriale vers le Sud dans l'Océan Indien via le courant des Aiguilles (Diekmann et al., 2004).

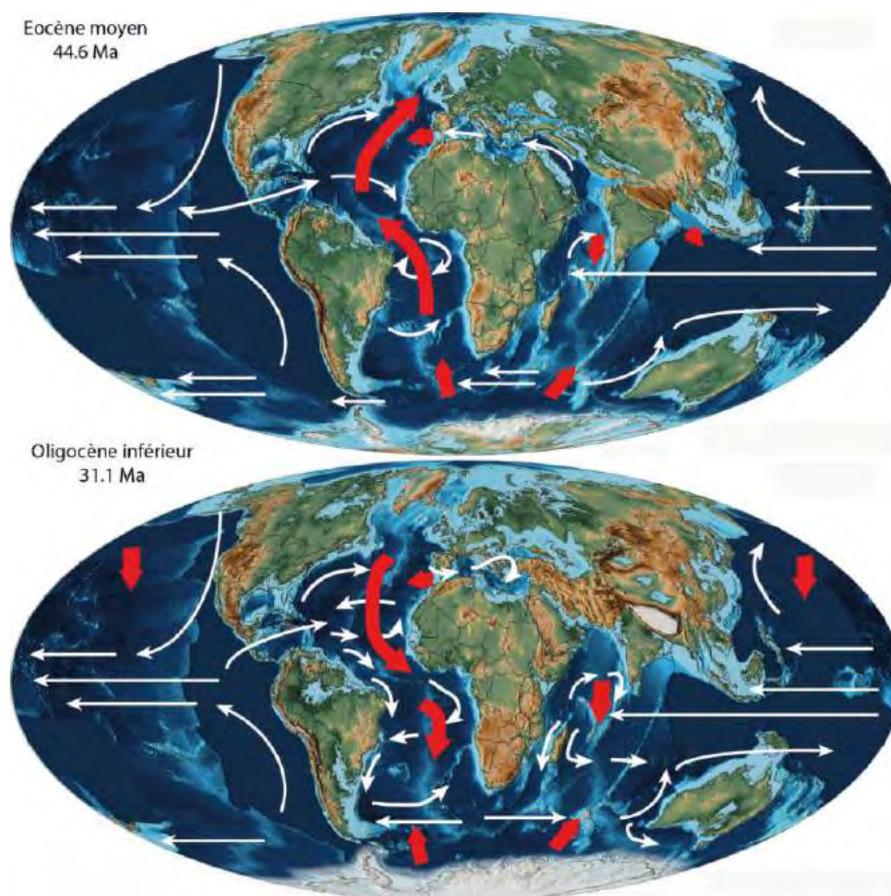


Figure I.11 : Évolution des grands courants océaniques de part et d'autre de la limite Éocène-Oligocène (Scotese et Golonka, 1997 ; Allen et Armstrong, 2008). Les courants de surfaces sont représentés par les flèches blanches et les courants de fonds par les flèches rouges.

La séquence temporelle de restriction puis de fermeture du passage Téthysien reste cependant incertaine. De nombreux auteurs affirment que la fermeture finale du passage Est-Téthysien, et par conséquent la fin des échanges entre la proto-Méditerranée et l'Océan Indien, apparaît au cours du Miocène moyen, approximativement ~14 Ma (Rögl, 1999 ; Harzhauser et Piller, 2007 ; Harzhauser et al., 2007, 2009 ; Hamon et al., 2013). Cet âge coïncide avec la Transition Climatique du Miocène Moyen (MMCT), et est l'un des arguments soutenant

l'hypothèse que la fermeture de ce passage est le principal moteur de cette transition climatique (Woodruff et Savin, 1989 ; Wright et al., 1992 ; Flower et Kennett, 1995). D'autres auteurs comme Husing et al., 2009, suggèrent que la fermeture finale du passage Téthysien se produit plus tardivement, autour de 11 Ma. Mais cette estimation provenant d'un transect plus à l'Ouest n'empêcherait pas une fermeture plus précoce à l'Est causée par la collision diachrone entre les plaques Afro-Arabique et la plaque Eurasiatique laissant suggérer une fermeture plus précoce à l'Est et plus tardive à l'Ouest. Un autre âge plus ancien ~34 Ma (Éocène Terminal) a également été proposé d'après une étude tectono-stratigraphique au niveau de la chaîne de montagne du Zagros (Allen et Armstrong, 2008). D'après plusieurs modèles numériques, les auteurs s'accordent à dire que les changements climatiques causés par la fermeture du passage Est-Téthysien ne semblent pas suffisants pour expliquer la rapide croissance de la calotte Antarctique pendant le MMCT (Hamon et al., 2013). Un refroidissement initié par un autre mécanisme qui reste à être déterminé aurait cependant pu être amplifié par les changements de circulations océaniques induits par la fermeture du passage Est-Téthysien selon certains auteurs (Krapp et Jungclaus, 2011 ; Hamon et al., 2012, 2013).

Pour conclure, cet état de l'art permet de mettre en lumière tout ce qui a été réalisé en terme de reconstitutions paléoclimatiques pour la Transition Éocène-Oligocène et le Miocène moyen en domaine marin mais aussi continental à différentes latitudes mais aussi de mettre en lumière les possibles biais associés aux différents marqueurs utilisés. Les compilations de données multi-marqueurs seront par la suite discutées dans les chapitres IV et V afin de comprendre comment s'intègrent les données de températures côtières acquises dans ce projet de thèse provenant de différents environnements littoraux dans un transect océan-continent. Ces données de températures de la littérature seront également comparées avec les températures de surface sortant des modèles climatiques produits pour ces deux périodes caractéristiques du climat cénozoïque afin d'écartier les possibles biais liés aux marqueurs. Les températures côtières seront également comparées aux sorties de modèles afin de juger leur pertinence et si ce genre d'environnement à l'interface océan-continent est capable d'enregistrer les changements climatiques globaux. Afin de mieux cerner les processus mis en cause dans les changements paléoclimatiques Miocène, des simulations seront également étudiées pour déterminer le rôle de la $p\text{CO}_2$ et de la fermeture du passage Est-Téthysien dans le refroidissement de la Transition Climatique du Miocène Moyen au regard des données de températures côtières acquises et températures marines de surface de la littérature à des localités stratégiques.

Références

- Abelson, M., et Erez, J. (2017). The onset of modern-like Atlantic meridional overturning circulation at the Eocene-Oligocene transition: Evidence, causes, and possible implications for global cooling. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(6), 2177-2199.
- Allen, M. B., et Armstrong, H. A. (2008). Arabia–Eurasia collision and the forcing of mid-Cenozoic global cooling. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 265(1-2), 52-58.
- Austin, J. C., et Schroeder, P. A. (2014). Assessment of pedogenic gibbsite as a paleo-pCO₂ proxy using a modern Ultisol. *Clays and Clay Minerals*, 62(4), 253-266.
- Barker, P. F., et Burrell, J. (1977). The opening of Drake passage. *Marine geology*, 25(1-3), 15-34.
- Barron, E. J., Hay, W. W., et Thompson, S. (1989). The hydrologic cycle: a major variable during Earth history. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 75(3), 157-174.
- Barron, J. A. (2003). Planktonic marine diatom record of the past 18 my: appearances and extinctions in the Pacific and Southern Oceans. *Diatom Research*, 18(2), 203-224.
- Beerling, D. J., et Royer, D. L. (2011). Convergent cenozoic CO₂ history. *Nature Geoscience*, 4(7), 418-420.
- Beltran, C., Rousselle, G., de Rafélis, M., Sicre, M. A., Labourdette, N., et Schouten, S. (2019). Evolution of the zonal gradients across the equatorial Pacific during the Miocene–Pleistocene. *Journal of Sedimentary Research*, 89(3), 242-252.
- Bentaleb, I., Fontugne, M., et Beaufort, L. (2002). Long-chain alkenones and U37k' variability along a south–north transect in the Western Pacific Ocean. *Global and Planetary Change*, 34(3-4), 173-183.
- Bernard, T., Steer, P., Gallagher, K., Szulc, A., Whitham, A., et Johnson, C. (2016). Evidence for Eocene–Oligocene glaciation in the landscape of the East Greenland margin. *Geology*, 44(11), 895-898.
- Berner, R. A. (2004), *The Phanerozoic Carbon Cycle*, Oxford University Press, New York, 150 p.
- Billups, K., et Schrag, D. P. (2002). Paleotemperatures and ice volume of the past 27 Myr revisited with paired Mg/Ca and ¹⁸O/¹⁶O measurements on benthic foraminifera. *Paleoceanography*, 17(1), 3-1.
- Bohaty, S. M., Zachos, J. C., et Delaney, M. L. (2012). Foraminiferal Mg/Ca evidence for southern ocean cooling across the eocene–oligocene transition. *Earth and Planetary Science Letters*, 317, 251-261.

- Brassell, S. C. (2014). Climatic influences on the Paleogene evolution of alkenones. *Paleoceanography*, 29(3), 255-272.
- Bredenkamp, G. J., Spada, F., et Kazmierczak, E. (2002). On the origin of northern and southern hemisphere grasslands. *Plant Ecology*, 163(2), 209-229.
- Brown, S. J., et Elderfield, H. (1996). Variations in Mg/Ca and Sr/Ca ratios of planktonic foraminifera caused by postdepositional dissolution: Evidence of shallow Mg-dependent dissolution. *Paleoceanography*, 11(5), 543-551.
- Bush, A. B. (1997). Numerical simulation of the Cretaceous Tethys circumglobal current. *Science*, 275(5301), 807-810.
- Chen, W. Y., Su, T., Adams, J. M., Jacques, F. M., Ferguson, D. K., et Zhou, Z. K. (2014). Large-scale dataset from China gives new insights into leaf margin–temperature relationships. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 402, 73-80.
- Coggon, R. M., Teagle, D. A., Smith-Duque, C. E., Alt, J. C., et Cooper, M. J. (2010). Reconstructing past seawater Mg/Ca and Sr/Ca from mid-ocean ridge flank calcium carbonate veins. *Science*, 327(5969), 1114-1117.
- Costa, E., Garcés, M., Sáez, A., Cabrera, L., et López-Blanco, M. (2011). The age of the “Grande Coupure” mammal turnover: New constraints from the Eocene–Oligocene record of the Eastern Ebro Basin (NE Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 301(1-4), 97-107.
- Coxall, H. K., Wilson, P. A., Pälike, H., Lear, C. H., et Backman, J. (2005). Rapid stepwise onset of Antarctic glaciation and deeper calcite compensation in the Pacific Ocean. *Nature*, 433(7021), 53-57.
- Coxall, H. K., Huck, C. E., Huber, M., Lear, C. H., Legarda-Lisarri, A., O’regan, M., Sliwinska, K. K., van de Flierdt, T., de Boer, A. M., Zachos, J. C., et Backman, J. (2018). Export of nutrient rich Northern Component Water preceded early Oligocene Antarctic glaciation. *Nature Geoscience*, 11(3), 190-196.
- Cramer, B. S., Miller, K. G., Barrett, P. J., et Wright, J. D. (2011). Late Cretaceous–Neogene trends in deep ocean temperature and continental ice volume: Reconciling records of benthic foraminiferal geochemistry ($\delta^{18}\text{O}$ and Mg/Ca) with sea level history. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116(C12).
- Cramwinckel, M. J., Huber, M., Kocken, I. J., Agnini, C., Bijl, P. K., Bohaty, S. M., Frieling, J., Goldner, A., Hilgen, F. J., Kip, E. L., Peterse, F., van der Ploeg, R., Rohl, U., Schouten, F., et Sluijs, A. (2018). Synchronous tropical and polar temperature evolution in the Eocene. *Nature*, 559(7714), 382-386.
- DeConto, R. M., et Pollard, D. (2003). A coupled climate–ice sheet modeling approach to the early Cenozoic history of the Antarctic ice sheet. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 198(1-2), 39-52.

- Dennis, K. J., et Schrag, D. P. (2010). Clumped isotope thermometry of carbonatites as an indicator of diagenetic alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14), 4110-4122.
- Dickson, J. A. D. (2002). Fossil echinoderms as monitor of the Mg/Ca ratio of Phanerozoic oceans. *Science*, 298(5596), 1222-1224.
- Dickson, J. A. D. (2004). Echinoderm skeletal preservation: calcite-aragonite seas and the Mg/Ca ratio of Phanerozoic oceans. *Journal of Sedimentary Research*, 74(3), 355-365.
- Diekmann, B., Kuhn, G., Gersonde, R., et Mackensen, A. (2004). Middle Eocene to early Miocene environmental changes in the sub-Antarctic Southern Ocean: evidence from biogenic and terrigenous depositional patterns at ODP Site 1090. *Global and Planetary Change*, 40(3-4), 295-313.
- Dissard, D., Nehrke, G., Reichart, G. J., et Bijma, J. (2010). The impact of salinity on the Mg/Ca and Sr/Ca ratio in the benthic foraminifera *Ammonia tepida*: Results from culture experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3), 928-940.
- Doria, G., Royer, D. L., Wolfe, A. P., Fox, A., Westgate, J. A., et Beerling, D. J. (2011). Declining atmospheric CO₂ during the late Middle Eocene climate transition. *American Journal of Science*, 311(1), 63-75.
- Douglas, P. M., Affek, H. P., Ivany, L. C., Houben, A. J., Sijp, W. P., Sluijs, A., Schouten, S., et Pagani, M. (2014). Pronounced zonal heterogeneity in Eocene southern high-latitude sea surface temperatures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(18), 6582-6587.
- Dueñas-Bohórquez, A., da Rocha, R. E., Kuroyanagi, A., Bijma, J., et Reichart, G. J. (2009). Effect of salinity and seawater calcite saturation state on Mg and Sr incorporation in cultured planktonic foraminifera. *Marine Micropaleontology*, 73(3-4), 178-189.
- Duplessy, J. C., et Ramstein, G. (2014). *PALÉOCLIMATOLOGIE-Trouver, dater et interpréter les indices-: Trouver, dater et interpréter les indices* (Vol. 1). EDP sciences.
- Dupont-Nivet, G., Krijgsman, W., Langereis, C. G., Abels, H. A., Dai, S., et Fang, X. (2007). Tibetan plateau aridification linked to global cooling at the Eocene–Oligocene transition. *Nature*, 445(7128), 635-638.
- Dupont-Nivet, G., Hoorn, C., et Konert, M. (2008). Tibetan uplift prior to the Eocene-Oligocene climate transition: Evidence from pollen analysis of the Xining Basin. *Geology*, 36(12), 987-990.
- Eagles, G., Livermore, R., et Morris, P. (2006). Small basins in the Scotia Sea: the Eocene Drake passage gateway. *Earth and Planetary Science Letters*, 242(3-4), 343-353.
- Eagles, G., et Jokat, W. (2014). Tectonic reconstructions for paleobathymetry in Drake Passage. *Tectonophysics*, 611, 28-50.

- Edmond, J. M. (1992). Himalayan tectonics, weathering processes, and the strontium isotope record in marine limestones. *Science*, 258(5088), 1594-1597.
- Eldrett, J. S., Harding, I. C., Wilson, P. A., Butler, E., et Roberts, A. P. (2007). Continental ice in Greenland during the Eocene and Oligocene. *Nature*, 446(7132), 176-179.
- Eldrett, J. S., Greenwood, D. R., Harding, I. C., et Huber, M. (2009). Increased seasonality through the Eocene to Oligocene transition in northern high latitudes. *Nature*, 459(7249), 969-973.
- Elsworth, G., Galbraith, E., Halverson, G., et Yang, S. (2017). Enhanced weathering and CO₂ drawdown caused by latest Eocene strengthening of the Atlantic meridional overturning circulation. *Nature geoscience*, 10(3), 213-216.
- Fan, M., Ayyash, S. A., Tripathi, A., Passey, B. H., et Griffith, E. M. (2018). Terrestrial cooling and changes in hydroclimate in the continental interior of the United States across the Eocene-Oligocene boundary. *GSA Bulletin*, 130(7-8), 1073-1084.
- Ferguson, J. E., Henderson, G. M., Kucera, M., et Rickaby, R. E. M. (2008). Systematic change of foraminiferal Mg/Ca ratios across a strong salinity gradient. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(1-2), 153-166.
- Florindo, F., et Roberts, A. P. (2005). Eocene-Oligocene magnetobiochronology of ODP Sites 689 and 690, Maud Rise, Weddell Sea, Antarctica. *Geological Society of America Bulletin*, 117(1-2), 46-66.
- Flower, B. P., et Kennett, J. P. (1993). Middle Miocene ocean-climate transition: High-resolution oxygen and carbon isotopic records from Deep Sea Drilling Project Site 588A, southwest Pacific. *Paleoceanography*, 8(6), 811-843.
- Flower, B. P., et Kennett, J. P. (1994). The middle Miocene climatic transition: East Antarctic ice sheet development, deep ocean circulation and global carbon cycling. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, 108(3-4), 537-555.
- Flower, B. P., et Kennett, J. P. (1995). Middle Miocene deepwater paleoceanography in the southwest Pacific: relations with East Antarctic Ice Sheet development. *Paleoceanography*, 10(6), 1095-1112.
- Foster, G. L., Lear, C. H., et Rae, J. W. (2012). The evolution of pCO₂, ice volume and climate during the middle Miocene. *Earth and Planetary Science Letters*, 341, 243-254.
- France-Lanord, C., et Derry, L. A. (1997). Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from Himalayan erosion. *Nature*, 390(6655), 65-67.
- Galy, V., France-Lanord, C., Beyssac, O., Faure, P., Kudrass, H., et Palhol, F. (2007). Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by the Himalayan erosional system. *Nature*, 450(7168), 407-410.

- Gasson, E., DeConto, R. M., Pollard, D., et Levy, R. H. (2016). Dynamic Antarctic ice sheet during the early to mid-Miocene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(13), 3459-3464.
- Goddéris, Y., et François, L. M. (1996). Balancing the Cenozoic carbon and alkalinity cycles: constraints from isotopic records. *Geophysical research letters*, 23(25), 3743-3746.
- Goddéris, Y., Donnadieu, Y., Le Hir, G., Lefebvre, V., et Nardin, E. (2014). The role of palaeogeography in the Phanerozoic history of atmospheric CO₂ and climate. *Earth-Science Reviews*, 128, 122-138.
- Godfrey, C., Fan, M., Jesmok, G., Upadhyay, D., et Tripathi, A. (2018). Petrography and stable isotope geochemistry of Oligocene-Miocene continental carbonates in south Texas: Implications for paleoclimate and paleoenvironment near sea-level. *Sedimentary Geology*, 367, 69-83.
- Gothmann, A. M., Stolarski, J., Adkins, J. F., Schoene, B., Dennis, K. J., Schrag, D. P., Mazur, M., et Bender, M. L. (2015). Fossil corals as an archive of secular variations in seawater chemistry since the Mesozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 160, 188-208.
- Greenop, R., Sosdian, S. M., Henehan, M. J., Wilson, P. A., Lear, C. H., et Foster, G. L. (2019). Orbital Forcing, Ice Volume, and CO₂ across the Oligocene-Miocene Transition. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 34(3), 316-328.
- Gutián, J., Phelps, S., Polissar, P. J., Ausín, B., Eglinton, T. I., et Stoll, H. M. (2019). Midlatitude Temperature Variations in the Oligocene to Early Miocene. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 34(8), 1328-1343.
- Gyllenhaal, E. D., Engberts, C. J., Markwick, P. J., Smith, L. H., et Patzkowsky, M. E. (1991). The Fujita-Ziegler model: a new semi-quantitative technique for estimating paleoclimate from paleogeographic maps. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 86(1-2), 41-66.
- Hamon, N., Sepulchre, P., Donnadieu, Y., Henrot, A. J., François, L., Jaeger, J. J., et Ramstein, G. (2012). Growth of subtropical forests in Miocene Europe: The roles of carbon dioxide and Antarctic ice volume. *Geology*, 40(6), 567-570.
- Hamon, N., Sepulchre, P., Lefebvre, V., et Ramstein, G. (2013). The role of eastern Tethys seaway closure in the Middle Miocene Climatic Transition (ca. 14 Ma). *Climate of the Past*, 9(6).
- Hartman, J. D., Sangiorgi, F., et Escutia, C. (2018). Paleooceanography and ice sheet variability offshore Wilkes Land, Antarctica—Part 3: Insights from Oligocene–Miocene TEX₈₆-based sea surface temperature reconstructions.
- Harzhauser, M., et Piller, W. E. (2007). Benchmark data of a changing sea—palaeogeography, palaeobiogeography and events in the Central Paratethys during the Miocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 253(1-2), 8-31.

- Harzhauser, M., Kroh, A., Mandic, O., Piller, W. E., Göhlich, U., Reuter, M., et Berning, B. (2007). Biogeographic responses to geodynamics: a key study all around the Oligo–Miocene Tethyan Seaway. *Zoologischer Anzeiger-A Journal of Comparative Zoology*, 246(4), 241-256.
- Harzhauser, M., Reuter, M., Piller, W. E., Berning, B., Kroh, A., et Mandic, O. (2009). Oligocene and Early Miocene gastropods from Kutch (NW India) document an early biogeographic switch from Western Tethys to Indo-Pacific. *Paläontologische Zeitschrift*, 83(3), 333-372.
- Hauptvogel, D. W., et Passchier, S. (2012). Early–Middle Miocene (17–14 Ma) Antarctic ice dynamics reconstructed from the heavy mineral provenance in the AND-2A drill core, Ross Sea, Antarctica. *Global and Planetary Change*, 82, 38-50.
- Héran, M. A., Lécuyer, C., et Legendre, S. (2010). Cenozoic long-term terrestrial climatic evolution in Germany tracked by $\delta^{18}\text{O}$ of rodent tooth phosphate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 285(3-4), 331-342.
- Herbert, T. D. (2003). Alkenones as paleotemperature indicators. *The Ocean and Marine Geochemistry. Treatise on Geochemistry*, 6, 365-390.
- Herbert, T. D., Lawrence, K. T., Tzanova, A., Peterson, L. C., Caballero-Gill, R., et Kelly, C. S. (2016). Late Miocene global cooling and the rise of modern ecosystems. *Nature Geoscience*, 9(11), 843-847.
- Herman, A. B., et Spicer, R. A. (1997). New quantitative palaeoclimate data for the Late Cretaceous Arctic: Evidence for a warm polar ocean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 128(1-4), 227-251.
- Herman, A. B., et Spicer, R. A. (2010). Mid-Cretaceous floras and climate of the Russian high Arctic (Novosibirsk Islands, northern Yakutiya). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 295(3-4), 409-422.
- Herold, N., Huber, M., et Müller, R. D. (2011). Modeling the Miocene climatic optimum. Part I: Land and atmosphere. *Journal of Climate*, 24(24), 6353-6372.
- Herold, N., Huber, M., Müller, R. D., et Seton, M. (2012). Modeling the Miocene climatic optimum: Ocean circulation. *Paleoceanography*, 27(1).
- von der Heydt, A., et Dijkstra, H. A. (2006). Effect of ocean gateways on the global ocean circulation in the late Oligocene and early Miocene. *Paleoceanography*, 21(1).
- Hill, D. J., Haywood, A. M., Valdes, P. J., Francis, J. E., Lunt, D. J., Wade, B. S., et Bowman, V. C. (2013). Paleogeographic controls on the onset of the Antarctic circumpolar current. *Geophysical Research Letters*, 40(19), 5199-5204.
- Hodel, F., Grespan, R., de Rafélis, M., Dera, G., Lezin, C., Nardin, E., Rouby, D., Aretz, M., Chavagnac, V. (en préparation). Drake gateway opening and Antarctic Circumpolar Current onset 31 Myrs ago.

- Hoffstetter, R. (1968). Ñuapua, un gisement de vertébrés pléistocènes dans le Chaco Bolivien. *Bulletin du Museum National d'Histoire Naturelle (2 Série)*, 40(4), 823-836.
- Holbourn, A., Kuhnt, W., Schulz, M., Flores, J. A., et Andersen, N. (2007). Orbitally-paced climate evolution during the middle Miocene “Monterey” carbon-isotope excursion. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(3-4), 534-550.
- Holbourn, A., Kuhnt, W., Clemens, S., Prell, W., et Andersen, N. (2013). Middle to late Miocene stepwise climate cooling: Evidence from a high-resolution deep water isotope curve spanning 8 million years. *Paleoceanography*, 28(4), 688-699.
- Holbourn, A., Kuhnt, W., Lyle, M., Schneider, L., Romero, O., et Andersen, N. (2014). Middle Miocene climate cooling linked to intensification of eastern equatorial Pacific upwelling. *Geology*, 42(1), 19-22.
- Holbourn, A., Kuhnt, W., Kochhann, K. G., Andersen, N., et Sebastian Meier, K. J. (2015). Global perturbation of the carbon cycle at the onset of the Miocene Climatic Optimum. *Geology*, 43(2), 123-126.
- Hönisch, B., Allen, K. A., Lea, D. W., Spero, H. J., Eggins, S. M., Arbuszewski, J., deMenocal, P., Rosenthal, Y., Russell, A. D., et Elderfield, H. (2013). The influence of salinity on Mg/Ca in planktic foraminifers—Evidence from cultures, core-top sediments and complementary $\delta^{18}\text{O}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121, 196-213.
- Hönisch, B., Eggins, S. M., Haynes, L. L., Allen, K. A., Holland, K. D., et Lorbacher, K. (2019). *Boron Proxies in Paleoceanography and Paleoclimatology*. John Wiley & Sons.
- Hooker, J. J., Grimes, S. T., Matthey, D. P., Collinson, M. E., et Sheldon, N. D. (2009). Refined correlation of the UK Late Eocene–Early Oligocene Solent Group and timing of its climate history. *The Late Eocene Earth: Hothouse, Icehouse, and Impacts*, 452, 179.
- Horton, D. E., Poulsen, C. J., et Pollard, D. (2010). Influence of high-latitude vegetation feedbacks on late Palaeozoic glacial cycles. *Nature Geoscience*, 3(8), 572-577.
- Hren, M. T., Sheldon, N. D., Grimes, S. T., Collinson, M. E., Hooker, J. J., Bugler, M., et Lohmann, K. C. (2013). Terrestrial cooling in Northern Europe during the Eocene–Oligocene transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(19), 7562-7567.
- Huber, M., et Sloan, L. C. (2001). Heat transport, deep waters, and thermal gradients: Coupled simulation of an Eocene greenhouse climate. *Geophysical Research Letters*, 28(18), 3481-3484.
- Huber, M., et Nof, D. (2006). The ocean circulation in the southern hemisphere and its climatic impacts in the Eocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 231(1-2), 9-28.
- Huntington, K. W., Budd, D. A., Wernicke, B. P., et Eiler, J. M. (2011). Use of clumped-isotope thermometry to constrain the crystallization temperature of diagenetic calcite. *Journal of Sedimentary Research*, 81(9), 656-669.

- Hüsing, S. K., Zachariasse, W. J., Van Hinsbergen, D. J., Krijgsman, W., Inceöz, M., Harzhauser, M., Mandic, O., et Kroh, A. (2009). Oligocene–Miocene basin evolution in SE Anatolia, Turkey: constraints on the closure of the eastern Tethys gateway. *Geological Society, London, Special Publications*, 311(1), 107-132.
- Huyghe, D., de Rafélis, M., Daëron, M., Emmanuel, L., Blamart, D., Mouchi, V., Ropert, M., Labourdette, N., Renard, M., et Lartaud, F. (2019). Croissance et signal géochimique chez les bivalves : Quels enseignements pour les reconstitutions paléoenvironnementales. *17ème Congrès Français de Sédimentologie, Beauvais – Livre des résumés, 2019*, Publ. ASF n°81, Paris, 169 p.
- Hyeong, K., Kuroda, J., Seo, I., et Wilson, P. A. (2016). Response of the Pacific inter-tropical convergence zone to global cooling and initiation of Antarctic glaciation across the Eocene Oligocene Transition. *Scientific reports*, 6(1), 1-8.
- Ivany, L. C., Patterson, W. P., et Lohmann, K. C. (2000). Cooler winters as a possible cause of mass extinctions at the Eocene/Oligocene boundary. *Nature*, 407(6806), 887-890.
- Jacobs, B. F., Kingston, J. D., et Jacobs, L. L. (1999). The origin of grass-dominated ecosystems. *Annals of the Missouri Botanical Garden*, 590-643.
- Jansen, E., et Sjøholm, J. (1991). Reconstruction of glaciation over the past 6 Myr from ice-borne deposits in the Norwegian Sea. *Nature*, 349(6310), 600-603.
- Katz, M. E., Miller, K. G., Wright, J. D., Wade, B. S., Browning, J. V., Cramer, B. S., et Rosenthal, Y. (2008). Stepwise transition from the Eocene greenhouse to the Oligocene icehouse. *Nature Geoscience*, 1(5), 329-334.
- Katz, M. E., Cramer, B. S., Toggweiler, J. R., Esmay, G., Liu, C., Miller, K. G., Rosenthal, Y., Wade, B. S., et Wright, J. D. (2011). Impact of Antarctic Circumpolar Current development on late Paleogene ocean structure. *Science*, 332(6033), 1076-1079.
- Katz, A., Bonifacie, M., Hermoso, M., Cartigny, P., et Calmels, D. (2017). Laboratory-grown coccoliths exhibit no vital effect in clumped isotope (Δ_{47}) composition on a range of geologically relevant temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 208, 335-353.
- Kennett, J. P. (1977). Cenozoic evolution of Antarctic glaciation, the circum-Antarctic Ocean, and their impact on global paleoceanography. *Journal of geophysical research*, 82(27), 3843-3860.
- Kennett, J. P., et Shackleton, N. J. (1976). Oxygen isotopic evidence for the development of the psychrosphere 38 Myr ago. *Nature*, 260(5551), 513-515.
- Knorr, G., Butzin, M., Micheels, A., et Lohmann, G. (2011). A warm Miocene climate at low atmospheric CO₂ levels. *Geophysical Research Letters*, 38(20).
- Kocsis, L., Ozsvárt, P., Becker, D., Ziegler, R., Scherler, L., et Codrea, V. (2014). Orogeny forced terrestrial climate variation during the late Eocene–early Oligocene in Europe. *Geology*, 42(8), 727-730.

- Kohn, M. J., Strömberg, C. A., Madden, R. H., Dunn, R. E., Evans, S., Palacios, A., et Carlini, A. A. (2015). Quasi-static Eocene–Oligocene climate in Patagonia promotes slow faunal evolution and mid-Cenozoic global cooling. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 435, 24-37.
- Krapp, M., et Jungclauss, J. H. (2011). The Middle Miocene climate as modelled in an atmosphere-ocean-biosphere model. *Climate of the Past*, 7(4).
- Ladant, J. B., Donnadieu, Y., et Dumas, C. (2014). Links between CO₂, glaciation and water flow: Reconciling the Cenozoic history of the Antarctic Circumpolar Current. *Climate of the Past*, 10(6), 1957.
- Lagabrielle, Y., Goddérès, Y., Donnadieu, Y., Malavieille, J., et Suarez, M. (2009). The tectonic history of Drake Passage and its possible impacts on global climate. *Earth and Planetary Science Letters*, 279(3-4), 197-211.
- Lawver, L. A., et Gahagan, L. M. (2003). Evolution of Cenozoic seaways in the circum-Antarctic region. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 198(1-2), 11-37.
- Lea, D. W. (2014). 8.14 Elemental and Isotopic Proxies of Past Ocean Temperatures. *Treatise on Geochemistry: Second Edition. Elsevier Ltd*, 373-397.
- Lear, C. H., Elderfield, H., et Wilson, P. A. (2000). Cenozoic deep-sea temperatures and global ice volumes from Mg/Ca in benthic foraminiferal calcite. *Science*, 287(5451), 269-272.
- Lear, C. H., Bailey, T. R., Pearson, P. N., Coxall, H. K., et Rosenthal, Y. (2008). Cooling and ice growth across the Eocene-Oligocene transition. *Geology*, 36(3), 251-254.
- Lear, C. H., Mawbey, E. M., et Rosenthal, Y. (2010). Cenozoic benthic foraminiferal Mg/Ca and Li/Ca records: Toward unlocking temperatures and saturation states. *Paleoceanography*, 25(4).
- Lear, C. H., Coxall, H. K., Foster, G. L., Lunt, D. J., Mawbey, E. M., Rosenthal, Y., Sosdian, S. M., Thomas, E., et Wilson, P. A. (2015). Neogene ice volume and ocean temperatures: Insights from infaunal foraminiferal Mg/Ca paleothermometry. *Paleoceanography*, 30(11), 1437-1454.
- Lefebvre, V., Donnadieu, Y., Sepulchre, P., Swingedouw, D., et Zhang, Z. S. (2012). Deciphering the role of southern gateways and carbon dioxide on the onset of the Antarctic Circumpolar Current. *Paleoceanography*, 27(4).
- Levitus, S., et Boyer, T. P. (1994). *World ocean atlas 1994. volume 4. temperature* (No. PB-95-270112/XAB; NESDIS-4). National Environmental Satellite, Data, and Information Service, Washington, DC (United States).
- Levy, R., Harwood, D., Florindo, F., Sangiorgi, F., Tripathi, R., Von Eynatten, H., Gasson, E., Kuhn, G., Tripathi, A., DeConto, R., Fielding, C., Field, B., Golledge, N., McKay, R., Naish, T., Olney, M., Pollard, D., Schouten, S., Talarico, F., Warny, S., Willmott, V., Acton, G., Panter, K., Paulsen, T., Taviani, M., et SMS Science Team (2016). Antarctic

- ice sheet sensitivity to atmospheric CO₂ variations in the early to mid-Miocene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(13), 3453-3458.
- Liu, Z., Pagani, M., Zinniker, D., DeConto, R., Huber, M., Brinkhuis, H., Shah, S. R., Leckie, R. M., et Pearson, A. (2009). Global cooling during the Eocene-Oligocene climate transition. *Science*, 323(5918), 1187-1190.
- Liu, Z., He, Y., Jiang, Y., Wang, H., Liu, W., Bohaty, S. M., et Wilson, P. A. (2018). Transient temperature asymmetry between hemispheres in the Palaeogene Atlantic Ocean. *Nature Geoscience*, 11(9), 656-660.
- Livermore, R., Hillenbrand, C. D., Meredith, M., et Eagles, G. (2007). Drake Passage and Cenozoic climate: an open and shut case?. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(1).
- Lyle, M., Gibbs, S., Moore, T. C., et Rea, D. K. (2007). Late Oligocene initiation of the Antarctic circumpolar current: evidence from the South Pacific. *Geology*, 35(8), 691-694.
- Martin, E. E., Blair, S. W., Kamenov, G. D., Scher, H. D., Bourbon, E., Basak, C., et Newkirk, D. N. (2010). Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales. *Chemical Geology*, 269(3-4), 414-431.
- Mennecart, B., Geraads, D., Spassov, N., et Zagorchev, I. (2018). Discovery of the oldest European ruminant in the late Eocene of Bulgaria: Did tectonics influence the diachronic development of the Grande Coupure?. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 498, 1-8.
- Miller, K. G., Wright, J. D., et Fairbanks, R. G. (1991). Unlocking the icehouse: Oligocene-Miocene oxygen isotopes, eustasy, and margin erosion. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 96(B4), 6829-6848.
- Miller, K. G., Browning, J. V., Aubry, M. P., Wade, B. S., Katz, M. E., Kulpecz, A. A., et Wright, J. D. (2008). Eocene–Oligocene global climate and sea-level changes: St. Stephens Quarry, Alabama. *Geological Society of America Bulletin*, 120(1-2), 34-53.
- Molnar, P., et England, P. (1990). Temperatures, heat flux, and frictional stress near major thrust faults. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 95(B4), 4833-4856.
- Molnar, P., England, P., et Martinod, J. (1993). Mantle dynamics, uplift of the Tibetan Plateau, and the Indian monsoon. *Reviews of Geophysics*, 31(4), 357-396.
- Moran, K., Backman, J., Brinkhuis, H., Clemens, S. C., Cronin, T., Dickens, G. R., Eynaud, F., Gattacceca, J., Jakobsson, M., Jordan, R. W., Kaminski, M., King, J., Koc, N., Klylov, A., Martinez, N., Matthiessen, J., McInroy, D., Moore, T. C., Onodera, J., O'Regan, M., Palike, H., Rea, B., Rio, D., Sakamoto, T., Smith, D. C., Stein, R., St John, K., Suto, I., Suzuki, N., Takahashi, K., Watanabe, M., Yamamoto, M., Farrell, J., Frank, M., Kubik, P., Jokat, W., et Kristoffersen, Y. (2006). The cenozoic palaeoenvironment of the arctic ocean. *Nature*, 441(7093), 601-605.

- Mudelsee, M., Bickert, T., Lear, C. H., et Lohmann, G. (2014). Cenozoic climate changes: A review based on time series analysis of marine benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Reviews of Geophysics*, 52(3), 333-374.
- Otto-Bliesner, B. L. (1995). Continental drift, runoff, and weathering feedbacks: Implications from climate model experiments. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D6), 11537-11548.
- Pagani, M., Zachos, J. C., Freeman, K. H., Tipple, B., et Bohaty, S. (2005). Marked decline in atmospheric carbon dioxide concentrations during the Paleogene. *Science*, 309(5734), 600-603.
- Pagani, M., Huber, M., Liu, Z., Bohaty, S. M., Henderiks, J., Sijp, W., Krishnan, S., et DeConto, R. M. (2011). The role of carbon dioxide during the onset of Antarctic glaciation. *Science*, 334(6060), 1261-1264.
- Pagani, M. (2014). 12.13 Biomarker-based inferences of past climate: The alkenone pCO₂ proxy. *Treatise on Geochemistry, edited by: Holland, HD and Turekian, KK, Elsevier, Oxford*, 361-378.
- Passchier, S., Browne, G., Field, B., Fielding, C. R., Krissek, L. A., Panter, K., Pekar, S. F., et ANDRILL-SMS Science Team. (2011). Early and middle Miocene Antarctic glacial history from the sedimentary facies distribution in the AND-2A drill hole, Ross Sea, Antarctica. *Bulletin*, 123(11-12), 2352-2365.
- Passchier, S., Bohaty, S. M., Jiménez-Espejo, F., Pross, J., Röhl, U., van de Flierdt, T., Escutia, C., et Brinkhuis, H. (2013). Early Eocene to middle Miocene cooling and aridification of East Antarctica. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(5), 1399-1410.
- Passchier, S., Ciarletta, D. J., Miriagos, T. E., Bijl, P. K., et Bohaty, S. M. (2017). An Antarctic stratigraphic record of stepwise ice growth through the Eocene-Oligocene transition. *Bulletin*, 129(3-4), 318-330.
- Pearson, P. N., van Dongen, B. E., Nicholas, C. J., Pancost, R. D., Schouten, S., Singano, J. M., et Wade, B. S. (2007). Stable warm tropical climate through the Eocene Epoch. *Geology*, 35(3), 211-214.
- Pearson, P. N., Foster, G. L., et Wade, B. S. (2009). Atmospheric carbon dioxide through the Eocene–Oligocene climate transition. *Nature*, 461(7267), 1110-1113.
- Peck, V. L., Yu, J., Kender, S., et Riesselman, C. R. (2010). Shifting ocean carbonate chemistry during the Eocene-Oligocene climate transition: Implications for deep-ocean Mg/Ca paleothermometry. *Paleoceanography*, 25(4).
- Pekar, S. F., et DeConto, R. M. (2006). High-resolution ice-volume estimates for the early Miocene: Evidence for a dynamic ice sheet in Antarctica. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 231(1-2), 101-109.

- Petersen, S. V., et Schrag, D. P. (2015). Antarctic ice growth before and after the Eocene-Oligocene transition: New estimates from clumped isotope paleothermometry. *Paleoceanography*, 30(10), 1305-1317.
- Pfuhl, H. A., et McCave, I. N. (2005). Evidence for late Oligocene establishment of the Antarctic Circumpolar Current. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(3-4), 715-728.
- Pisias, N. G., Mayer, L. A., et Mix, A. C. (1995). Paleooceanography of the eastern equatorial Pacific during the Neogene: synthesis of Leg 138 drilling results.
- Plancq, J., Mattioli, E., Pittet, B., Simon, L., et Grossi, V. (2014). Productivity and sea-surface temperature changes recorded during the late Eocene–early Oligocene at DSDP Site 511 (South Atlantic). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 407, 34-44.
- Pound, M. J., Haywood, A. M., Salzmann, U., et Riding, J. B. (2012). Global vegetation dynamics and latitudinal temperature gradients during the Mid to Late Miocene (15.97–5.33 Ma). *Earth-Science Reviews*, 112(1-2), 1-22.
- Prothero, D. R. (1994). The late Eocene-Oligocene extinctions. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 22(1), 145-165.
- Pusz, A. E., Thunell, R. C., et Miller, K. G. (2011). Deep water temperature, carbonate ion, and ice volume changes across the Eocene-Oligocene climate transition. *Paleoceanography*, 26(2).
- Rausch, S., Böhm, F., Bach, W., Klügel, A., et Eisenhauer, A. (2013). Calcium carbonate veins in ocean crust record a threefold increase of seawater Mg/Ca in the past 30 million years. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, 215-224.
- Raymo, M. E., et Ruddiman, W. F. (1992). Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature*, 359(6391), 117-122.
- Rögl, F. (1999). Mediterranean and Paratethys. Facts and hypotheses of an Oligocene to Miocene paleogeography (short overview). *Geologica carpathica*, 50(4), 339-349.
- Rosenthal, Y., et Boyle, E. A. (1993). Factors controlling the fluoride content of planktonic foraminifera: An evaluation of its paleoceanographic applicability. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(2), 335-346.
- Rousselle, G., Beltran, C., Sicre, M. A., Raffi, I., et De Rafelis, M. (2013). Changes in sea-surface conditions in the Equatorial Pacific during the middle Miocene–Pliocene as inferred from coccolith geochemistry. *Earth and planetary science letters*, 361, 412-421.
- Royer, D. L., Berner, R. A., et Beerling, D. J. (2001). Phanerozoic atmospheric CO₂ change: evaluating geochemical and paleobiological approaches. *Earth-Science Reviews*, 54(4), 349-392.
- Ruddiman, W. F. (2001). *Earth's climate: past and future*. Macmillan.

- Sangiorgi, F., Bijl, P. K., Passchier, S., Salzmann, U., Schouten, S., McKay, R., Cody, R. D., Pross, J., van de Flierdt, T., Bohaty, S. M., Levy, R., Williams, T., Escutia, C., et Brinkhuis, H. (2018). Southern Ocean warming and Wilkes Land ice sheet retreat during the mid-Miocene. *Nature communications*, 9(1), 1-11.
- Scher, H. D., et Martin, E. E. (2008). Oligocene deep water export from the North Atlantic and the development of the Antarctic Circumpolar Current examined with neodymium isotopes. *Paleoceanography*, 23(1).
- Schouten, S., Eldrett, J., Greenwood, D. R., Harding, I., Baas, M., et Damsté, J. S. S. (2008). Onset of long-term cooling of Greenland near the Eocene-Oligocene boundary as revealed by branched tetraether lipids. *Geology*, 36(2), 147-150.
- Scotese, C. R., et Golonka, J. (1997). *Paleogeographic atlas* (pp. 1-45). Arlington: PALEOMAP Project, University of Texas at Arlington.
- Sheldon, N. D., Retallack, G. J., et Tanaka, S. (2002). Geochemical climofunctions from North American soils and application to paleosols across the Eocene-Oligocene boundary in Oregon. *The Journal of geology*, 110(6), 687-696.
- Sheldon, N. D., et Retallack, G. J. (2004). Regional paleoprecipitation records from the late Eocene and Oligocene of North America. *The Journal of Geology*, 112(4), 487-494.
- Sheldon, N. D., Mitchell, R. L., Collinson, M. E., et Hooker, J. J. (2009). Eocene–Oligocene transition paleoclimatic and paleoenvironmental record from the Isle of Wight (UK). *The Late Eocene Earth—Hothouse, Icehouse, and Impacts: Geological Society of America Special Paper*, 452, 249-259.
- Sheldon, N. D., Costa, E., Cabrera, L., et Garces, M. (2012). Continental climatic and weathering response to the Eocene-Oligocene transition. *The Journal of Geology*, 120(2), 227-236.
- Sheldon, N. D., Grimes, S. T., Hooker, J. J., Collinson, M. E., Bugler, M. J., Hren, M. T., Price, G. D., et Sutton, P. A. (2016). Coupling of marine and continental oxygen isotope records during the Eocene-Oligocene transition. *GSA Bulletin*, 128(3-4), 502-510.
- Shevenell, A. E., Kennett, J. P., et Lea, D. W. (2004). Middle Miocene southern ocean cooling and Antarctic cryosphere expansion. *Science*, 305(5691), 1766-1770.
- Shevenell, A. E., Kennett, J. P., et Lea, D. W. (2008). Middle Miocene ice sheet dynamics, deep-sea temperatures, and carbon cycling: A Southern Ocean perspective. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(2).
- Shockey, B. J., et Anaya, F. (2011). Grazing in a new late Oligocene mylodontid sloth and a mylodontid radiation as a component of the Eocene-Oligocene faunal turnover and the early spread of grasslands/savannas in South America. *Journal of Mammalian Evolution*, 18(2), 101-115.

- Śliwińska, K. K., Thomsen, E., Schouten, S., Schoon, P. L., et Heilmann-Clausen, C. (2019). Climate-and gateway-driven cooling of Late Eocene to earliest Oligocene sea surface temperatures in the North Sea Basin. *Scientific reports*, 9(1), 1-11.
- Solgaard, A. M., Bonow, J. M., Langen, P. L., Japsen, P., et Hvidberg, C. S. (2013). Mountain building and the initiation of the Greenland Ice Sheet. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 392, 161-176.
- Spooner, P. T., Guo, W., Robinson, L. F., Thiagarajan, N., Hendry, K. R., Rosenheim, B. E., et Leng, M. J. (2016). Clumped isotope composition of cold-water corals: A role for vital effects ?. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 179, 123-141.
- Spray, J. F., Bohaty, S. M., Davies, A., Bailey, I., Romans, B. W., Cooper, M. J., Milton, J. A., et Wilson, P. A. (2019). North Atlantic evidence for a unipolar icehouse climate state at the Eocene-Oligocene Transition. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 34(7), 1124-1138.
- Stickley, C. E., Brinkhuis, H., Schellenberg, S. A., Sluijs, A., Röhl, U., Fuller, M., Grauert, M., Huber, M., Warnaar, J., et Williams, G. L. (2004). Timing and nature of the deepening of the Tasmanian Gateway. *Paleoceanography*, 19(4).
- Stolper, D. A., Eiler, J. M., et Higgins, J. A. (2018). Modeling the effects of diagenesis on carbonate clumped-isotope values in deep-and shallow-water settings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 227, 264-291.
- Sun, T., Wang, C., Duan, Y., Li, Y., et Hu, B. (2014). The organic geochemistry of the Eocene–Oligocene black shales from the Lunpola Basin, central Tibet. *Journal of Asian Earth Sciences*, 79, 468-476.
- Sun, J., et Windley, B. F. (2015). Onset of aridification by 34 Ma across the Eocene-Oligocene transition in Central Asia. *Geology*, 43(11), 1015-1018.
- Super, J. R., Thomas, E., Pagani, M., Huber, M., O'Brien, C., et Hull, P. M. (2018). North Atlantic temperature and p CO₂ coupling in the early-middle Miocene. *Geology*, 46(6), 519-522.
- Terry Jr, D. O. (2001). Paleopedology of the Chadron Formation of Northwestern Nebraska: implications for paleoclimatic change in the North American midcontinent across the Eocene–Oligocene boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 168(1-2), 1-38.
- Thomas, D. J., Bralower, T. J., et Jones, C. E. (2003). Neodymium isotopic reconstruction of late Paleocene–early Eocene thermohaline circulation. *Earth and Planetary Science Letters*, 209(3-4), 309-322.
- Thomas, D. J., et Via, R. K. (2007). Neogene evolution of Atlantic thermohaline circulation: perspective from Walvis Ridge, southeastern Atlantic Ocean. *Paleoceanography*, 22(2).

- Thomas, D. J., Lyle, M., Moore Jr, T. C., et Rea, D. K. (2008). Paleogene deepwater mass composition of the tropical Pacific and implications for thermohaline circulation in a greenhouse world. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(2).
- Thomas, D. J., Korty, R., Huber, M., Schubert, J. A., et Haines, B. (2014). Nd isotopic structure of the Pacific Ocean 70–30 Ma and numerical evidence for vigorous ocean circulation and ocean heat transport in a greenhouse world. *Paleoceanography*, 29(5), 454-469.
- Toggweiler, J. R., et Bjornsson, H. (2000). Drake Passage and palaeoclimate. *Journal of Quaternary Science: Published for the Quaternary Research Association*, 15(4), 319-328.
- Tripati, A. K., Eagle, R. A., Morton, A., Dowdeswell, J. A., Atkinson, K. L., Bahé, Y., Dawber, C. F., Khadun, E., Shaw, R. M., Shorttle, O., et Thanabalasundaram, L. (2008). Evidence for glaciation in the Northern Hemisphere back to 44 Ma from ice-rafted debris in the Greenland Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(1-2), 112-122.
- Tripati, A. K., Roberts, C. D., Eagle, R. A., et Li, G. (2012). A 20 million year record of planktic foraminiferal B/Ca ratios: Systematics and uncertainties in pCO₂ reconstructions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(10), 2582-2610.
- Tripati, A., et Darby, D. (2018). Evidence for ephemeral middle Eocene to early Oligocene Greenland glacial ice and pan-Arctic sea ice. *Nature communications*, 9(1), 1-11.
- Vandenbergh, N., Hilgen, F. J., et Speijer, R. (2012). The paleogene period.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G. A., Diener, A., Ebner, S., Goddard, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O. G., et Strauss, H. (1999). ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, δ¹³C and δ¹⁸O evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical geology*, 161(1-3), 59-88.
- Vincent, E., et Berger, W. H. (1985). Carbon dioxide and polar cooling in the Miocene: The Monterey hypothesis. *The carbon cycle and atmospheric CO₂: Natural variations Archean to present*, 32, 455-468.
- Voigt, J., Hathorne, E. C., Frank, M., et Holbourn, A. (2016). Minimal influence of recrystallization on middle Miocene benthic foraminiferal stable isotope stratigraphy in the eastern equatorial Pacific. *Paleoceanography*, 31(1), 98-114.
- Wade, B. S., Houben, A. J., Quaijtaal, W., Schouten, S., Rosenthal, Y., Miller, K. G., Katz, M. E., Wright, J. D., et Brinkhuis, H. (2012). Multiproxy record of abrupt sea-surface cooling across the Eocene-Oligocene transition in the Gulf of Mexico. *Geology*, 40(2), 159-162.
- Walker, J. C., Hays, P. B., et Kasting, J. F. (1981). A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 86(C10), 9776-9782.
- Wang, Y., Huang, C., Sun, B., Quan, C., Wu, J., et Lin, Z. (2014). Paleo-CO₂ variation trends and the Cretaceous greenhouse climate. *Earth-Science Reviews*, 129, 136-147.

- Wei, K. Y., et Kennett, J. P. (1986). Taxonomic evolution of Neogene planktonic foraminifera and paleoceanographic relations. *Paleoceanography*, 1(1), 67-84.
- Wolfe, J. A. (1994). Tertiary climatic changes at middle latitudes of western North America. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 108(3-4), 195-205.
- Woodruff, F., et Savin, S. M. (1989). Miocene deepwater oceanography. *Paleoceanography*, 4(1), 87-140.
- Woodruff, F., et Savin, S. (1991). Mid-Miocene isotope stratigraphy in the deep sea: High-resolution correlations, paleoclimatic cycles, and sediment preservation. *Paleoceanography*, 6(6), 755-806.
- Wright, J. D., Miller, K. G., et Fairbanks, R. G. (1992). Early and middle Miocene stable isotopes: implications for deepwater circulation and climate. *Paleoceanography*, 7(3), 357-389.
- You, Y., Huber, M., Müller, R. D., Poulsen, C. J., et Ribbe, J. (2009). Simulation of the middle Miocene climate optimum. *Geophysical Research Letters*, 36(4).
- Zachos, J. C., Quinn, T. M., et Salamy, K. A. (1996). High-resolution (104 years) deep-sea foraminiferal stable isotope records of the Eocene-Oligocene climate transition. *Paleoceanography*, 11(3), 251-266.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., et Billups, K. (2001). Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*, 292(5517), 686-693.
- Zachos, J. C., et Kump, L. R. (2005). Carbon cycle feedbacks and the initiation of Antarctic glaciation in the earliest Oligocene. *Global and Planetary Change*, 47(1), 51-66.
- Zachos, J. C., Dickens, G. R., et Zeebe, R. E. (2008). An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature*, 451(7176), 279-283.
- Zhang, Y. G., Pagani, M., Liu, Z., Bohaty, S. M., et DeConto, R. (2013). A 40-million-year history of atmospheric CO₂. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 371(2001), 20130096.
- Zhao, Q., Wang, P., Cheng, X., Wang, J., Huang, B., Xu, J., Zhou, Z., et Jian, Z. (2001). A record of Miocene carbon excursions in the South China Sea. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 44(10), 943.

Chapitre II

Contextes géologiques des Séries Etudiées

Dans le cadre de ce projet de recherche, nous allons donc nous intéresser aux environnements côtiers. Ces environnements, situés dans la zone comprise entre la mer et le continent, sont composés de l'arrière côte (terre ferme), de l'estran (zone de balancement des marées) et de l'avant côte (zone submergée en permanence). Aussi appelé littoral, cette zone regroupe de nombreux environnements plus ou moins profonds et plus ou moins protégés où les paramètres physico-chimiques comme la température et la salinité peuvent changer drastiquement. Afin de mieux comprendre comment s'enregistrent les changements climatiques globaux en domaine côtier, plusieurs types d'environnements côtiers seront étudiés, allant d'environnements marins ouverts, à des environnements de baie ouverte et semi-fermée, et jusqu'à des environnements restreints de type lagon ou de chenal.

Une prospection à l'échelle mondiale a été réalisée afin de référencer les affleurements côtiers d'âge Éocène à Miocène (entre 37.8 à 11.63 Ma). Il est possible de visualiser les affleurements disponibles pour un âge considéré en indiquant les fossiles recherchés sur le site *Paleobiology database* (PBDB) qui référence une quantité importante de données géologiques et paléontologiques. Les assemblages de fossiles présents au niveau d'une localité donnent des indications sur le type d'environnement. Les environnements côtiers montrent une très grande richesse floro-faunique actuelle mais aussi passée, et plusieurs fossiles sont inféodés à de tels environnements comme les bivalves de type *Ostreidae*, *Pectinidea*, *Glycymeris*, les gastéropodes marins, les oursins, les coraux ou encore les bryozoaires. Étant donné que la plupart des bivalves ont des tolérances importantes en terme de salinité (environnements hypo à hypersalins), ils ne peuvent être représentatif d'un environnement côtier en particulier. L'assemblage floro-faunique associé à l'étude sédimentologique sont donc indispensables pour différencier tous les types d'environnements présents sur le littoral. Plusieurs cartes ont pu être générées selon la période étudiée avec la localisation des affleurements potentiels correspondant à des environnements du domaine côtier plus ou moins profonds et plus ou moins restreints en fonction des organismes fossiles associés aux fossiles de bivalves qui seront le principal matériel d'étude de cette thèse (Figure II.1). En effet, les bivalves sont un matériel de choix pour les reconstitutions paléoclimatiques grâce à leur répartition géographique et stratigraphique, leur quantité, leur grande taille, leur durée de vie, ou encore leur résistance à la diagénèse. L'utilisation des bivalves côtiers comme matériel d'étude sera largement approfondie dans la première partie du chapitre III.

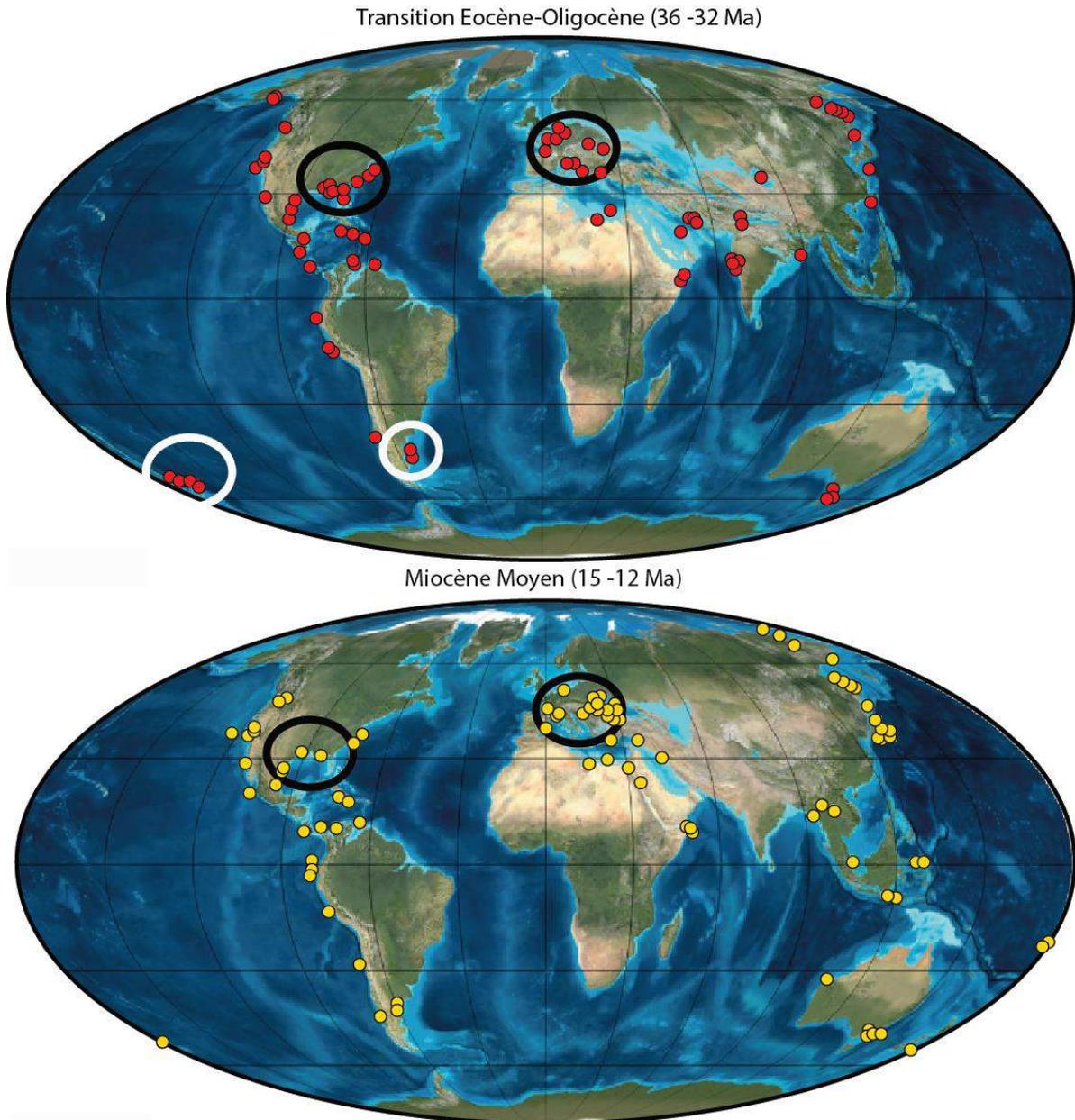


Figure II.1 : Cartes paléogéographiques représentant les localités des potentielles affleurements couvrant la Transition Éocène-Oligocène (36-32 Ma) et le Miocène moyen (15-12 Ma) riches en bivalves (Données provenant de la database PBDB). Les cercles noirs correspondent aux sites sélectionnés, les cercles blancs correspondent aux sites à étudier ultérieurement.

Pour la Transition Éocène-Oligocène et le Miocène moyen, la majorité des sites sont localisés dans l'hémisphère Nord, en Amérique du Nord et en Europe. Quelques sites sont également référencés en Amérique du Sud, en Asie et en Australie mais ces derniers restent relativement épars. Plusieurs critères de sélection ont été appliqués afin que ces affleurements puissent être sélectionnés dans le cadre de ce projet de thèse :

- Les coupes géologiques devront être bien « calées » stratigraphiquement à partir de la biostratigraphie, de la magnétostratigraphie ou par des datations radiogéniques. Elles devront également posséder un taux de sédimentation rapide avec peu de lacunes sédimentaires afin d'obtenir une bonne résolution temporelle.
- Les déplacements latéraux pour la réalisation d'une coupe géologique composite (association de plusieurs coupes) seront également une alternative pour obtenir un signal le plus continu possible mais devront être réalisés au sein d'un même bassin sédimentaire.
- Les sections sédimentaires devront être composées de sédiments riches en bivalves typique d'environnements côtiers (Huitres, Pectens, Coques etc...).
- Les sites devront être accessibles avec une autorisation de prélèvement de fossiles et bien documentés dans la littérature en termes de sédimentologie, assemblages florofauniques même si ceux-ci seront par la suite revisités pour chacun des sites sélectionnés dans le cadre de cette étude.
- L'utilisation de matériel issu de collection paléontologique, un temps envisagé, a finalement été abandonné compte tenu du fait que ce type d'archive paléontologique est la plupart du temps trop déconnecté de son contexte sédimentologique et dont les informations reliées sont souvent obsolètes, non accessibles ou manquantes.

Ainsi deux localités ont été choisies pour la Transition Éocène-Oligocène de part et d'autre de l'Océan Atlantique Nord. Un premier site sur l'Île de Wight en Angleterre et un second en Floride aux États-Unis. Pour le Miocène, deux localités ont également été sélectionnées : la première en Méditerranée dans le Sud Est de la France (Carry-Le-Rouet et Castillon-Du-Gard), la seconde en Atlantique Nord également en Floride aux États-Unis (Figure II.1). Un troisième site couvrant le Miocène moyen localisé dans le Bassin Aquitain fera également l'objet d'une étude, dans le cadre d'une collaboration avec Pr. Thierry Correge et Dr. Laurent Londeix du laboratoire EPOC (Université de Bordeaux) qui ont prélevé les échantillons sur le terrain.

II.1. Les affleurements Éocène-Oligocène

II.1.1. L'île de Wight (Angleterre)

Une mission de terrain de 3 jours a été réalisée en Octobre 2018 avec la participation de Marc De Rafélis (GET), Emmanuelle Vennin (Biogéosciences), Didier Merle (CR2P) et Laurent Emmanuel (ISTeP). L'île de Wight est située dans le Bassin d'Hampshire qui s'étend du Sud-Est de l'Angleterre jusqu'au Nord de la France (Figure II.2). L'île de Wight expose la plus grande série Paléogène du Nord-Ouest de l'Europe et est étudiée depuis la fin du XVIII^{ème} siècle notamment pour l'important turnover (appelé « Grande Coupure ») apparaissant chez les faunes mammaliennes à la Transition Éocène-Oligocène (Hooker et al., 2009).

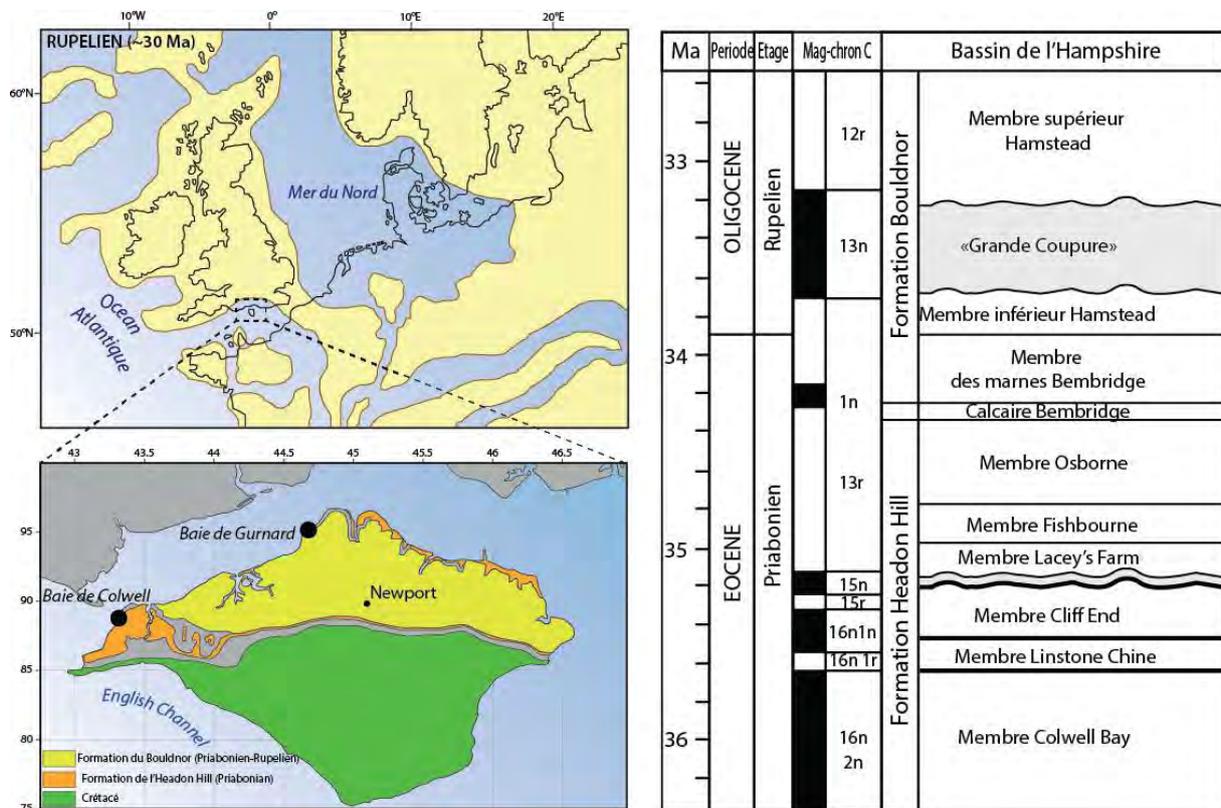


Figure II.2 : Carte paléogéographique du Nord-Ouest de l'Europe du Nord-Ouest au cours du Rupélien (~ 30 Ma ; modifiée d'après Ziegler, 1990 ; Sissingh, 2003). Carte géologique de l'île de Wight (modifiée à partir de Jenkins et al., 2011), principales Formations rencontrées et positions des affleurements (cercles noirs) associées à la colonne stratigraphique proposée par Hooker et al., (2009) et Sheldon et al., (2016).

Cette localité a été choisie dans le cadre de cette étude en raison du cadre stratigraphique relativement bien contraint, établi principalement à partir de données biostratigraphiques (Curry et al., 1978 ; Aubry, 1986) et magnétostratigraphiques (Townsend et Hailwood 1985 ;

Aubry 1986 ; Hooker et al., 2009). Le Groupe Solent est une succession sédimentaire majoritairement fluvio-marine recouvrant l'Éocène supérieur (~ 35 Ma ; Priabonien) à l'Oligocène inférieur (~ 30 Ma ; Rupélien). Ce groupe est divisé en 3 Formations distinctes : la Formation de l'Headon Hill, le Brembridge Limestone et la Formation du Bouldnor (Hooker et al., 2009). Les différentes lithologies (marne, calcaire argileux et grès) et les assemblages flo-ro-faunistiques (mollusques, vertébrés, charophytes et plantes vasculaires) du groupe Solent correspondent à des environnements lacustres / palustres, lagunaires à fluviales et rarement de milieu marin ouvert à l'exception du niveau « Brockenhurst Bed » dans la Formation de l'Headon Hill (Daley, 1999). Deux affleurements, situés dans la partie Ouest de l'île de Wight, ont été sélectionnés pour cette étude (Figure II.2) :

- La baie de Colwell correspondant au Membre de Colwell Bay jusqu'à la partie inférieure du Membre de Cliff End de la Formation de Headon Hill (Priabonien inférieur).
- La baie de Gurnard dans la partie Nord de l'île de Wight (la baie de Gurnard ; Figure II.2) correspondant aux marnes de Bembridge et au Membre de l'Hamstead de la Formation du Bouldnor (du Priabonien supérieur au Rupélien inférieur).

II.1.1.1. Le Colwell Bay Member

La baie de Colwell (50°41'31.50"N, 1°32'04.99W) est représentée par une succession sédimentaire d'environ 3 m d'épaisseur d'âge Priabonien inférieur correspondant au Membre de Colwell Bay (Formation de l'Headon Hill moyen). Cette succession montre latéralement d'importantes variabilités d'épaisseur et oscille entre un minimum de ~ 3 m à l'Ouest et un maximum de ~ 30 m à l'Est de l'île de Wight (Figure II.3A ; Insole et al., 1998).

Le banc « Venus Bed » est un niveau marqueur caractéristique du Membre de Colwell Bay. Celui-ci est caractérisé par un assemblage de mollusques abondants et diversifiés contenus dans des marnes bleues sableuses bioturbées. Le mollusque emblématique de ce niveau est la bivalve *Sinodia suborbicularis* (actuellement appelé Venus dans la littérature) en association avec *Corbicula sp.* et les gastéropodes *Globularia*, *Potamides* et *Polia*. Cette unité a été déposée dans une lagune hyposaline (Insole et al., 1998). Le « Venus Bed » est surmonté de marnes vertes bioturbées recouvertes par des marnes vertes plus sableuses où un autre mollusque emblématique est présent, *Ostrea velata* en association avec *Murex sexdentatus* et *Nucula headonensis*. Cette richesse en coquille d'huître donne son nom au niveau, qui s'appelle

« Oyster Bed » et représente un remplissage de chenal de marée (Figure II.3B et II.3C ; Insole et al., 1998).

Plusieurs études magnétostratigraphiques et biostratigraphiques permettent de proposer un âge et une durée pour cette Formation. La base du Membre de Colwell Bay est marquée par le « Brockenhurst Bed » (transition entre le Membre de Totland Bay et le Membre de Colwell Bay), seul niveau avec des indicateurs d'incursions exclusivement marines dans cette section, qui contient les zones de nannoplancton NP19-20 (Aubry, 1985, 1986) correspondant à un âge compris entre 34.5 et 36 Ma (GTS 2012 ; Gradstein et al., 2012). Une nouvelle étude basée sur la magnétostratigraphie corrélée entre les différents bassins de l'Océan Atlantique Nord a proposé une durée de Membre de Colwell Bay de 0.712 millions d'années (entre 36.355 et 35.643 Ma) comme le chron 16n2n (Hooker et al., 2009).

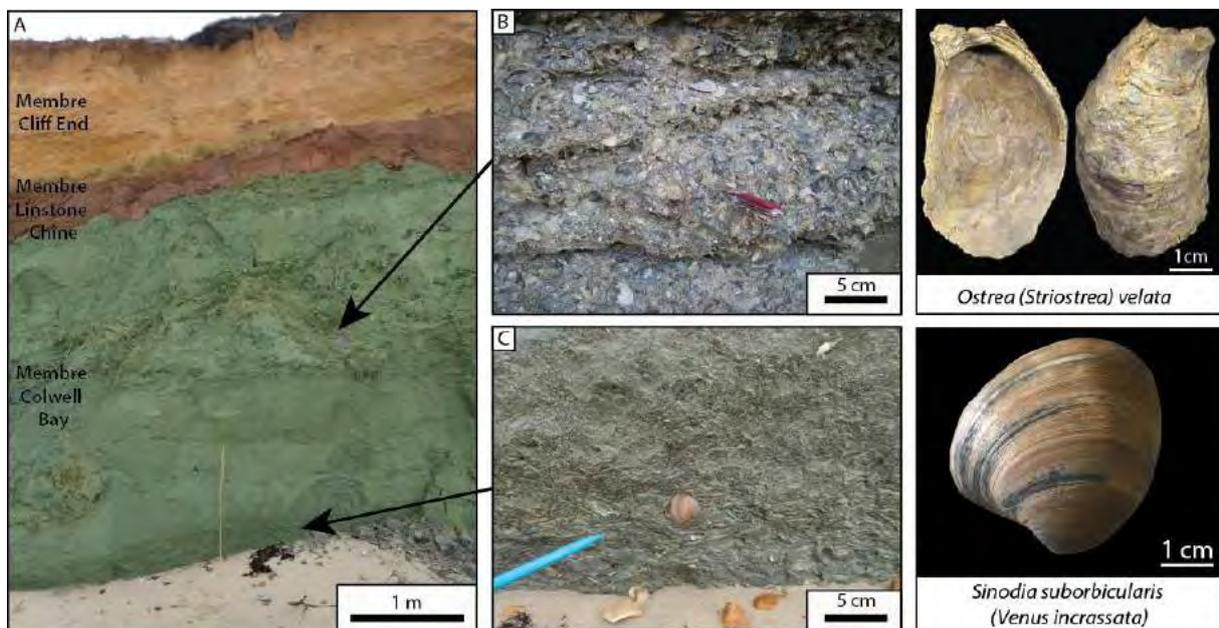


Figure II.3 : Affleurement de la Baie de Colwell (Ile de Wight). A. Représentation et identification des 3 Membres présents au niveau de la Baie de Colwell : Colwell Bay (Niveau vert), Linstone Chine (Niveau rouge) et Cliff End (Niveau orange). B. Représentation et localisation du niveau marqueur « Oyster Bed » (Photo : Damien Huyghe) ainsi que l'espèce caractéristique *Ostrea velata* (aussi appelée *Striostrea velata* ; Photo : Alan Morton) et C. du niveau marqueur « Venus Bed » ainsi que l'espèce caractéristique *Sinodia suborbicularis* (aussi appelée *Venus incrassata*).

Une étude sédimentologique a été réalisée au niveau de cet affleurement afin de contraindre au mieux les environnements de dépôt peu détaillés dans la littérature. Les environnements identifiés au niveau de cette coupe géologique correspondent à des faciès de baie plus ou moins agitée. Les niveaux COL18-1 à COL18-4 sont des calcarénites à matrice micritique et argileuse. Les nombreux grains de quartz émoussés de forme arrondis à sub-

arrondis associés à des débris de coquilles de mollusques (bivalves et gastéropodes indifférenciés) présents dans ces lames témoignent d'un hydrodynamisme important. Cet environnement de dépôt est caractéristique d'un système de baie soumis à de la décantation terrigène et des apports clastiques situés à proximité d'une source continentale comme un fleuve ou une rivière (Figure II.4). Les niveaux COL18-5 à COL18-7 correspondent également à des calcarénites à matrice légèrement plus carbonatée. Les grains de quartz plus petits et moins nombreux associés à de grands mollusques en position de vie (Ostréidés avec valves jointes) témoigne d'un hydrodynamisme moins important. Le faciès de ces niveaux correspond également à un environnement de baie avec clapot, mais cette fois ci plus protégé, permettant une sédimentation plus fine (Figure II.4). Le niveau COL18-8 est aussi une calcarénite riche en petits gastéropodes et en bivalves bioérodés. La présence de laminations gréseuses riches en quartz témoigne d'une influence tidale avec des phases de décantations correspondant à des laminations de type houle. Le faciès de ce niveau correspond toujours à un environnement de baie mais dans lequel l'influence marine est plus importante (Figure II.4).

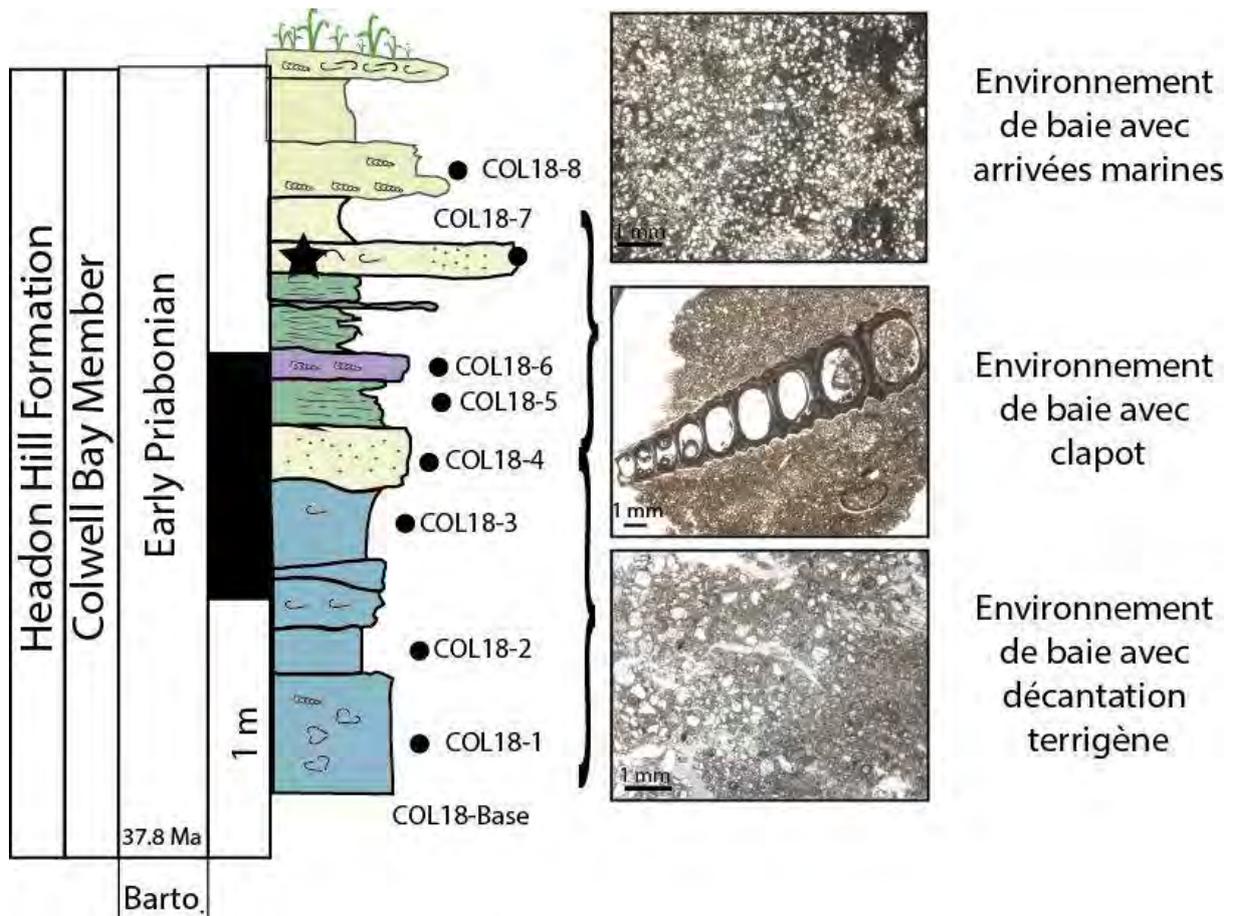


Figure II.4 : Log stratigraphique de la coupe de la baie de Colwell et représentation microscopique des différents environnements de dépôts rencontrés.

II.1.1.2. Le Gurnard Bay Member

La baie de Gurnard (Figure II.5A ; 50°45'39.00"N, 1°19'31.79"W), est une succession sédimentaire de ~ 5 m couvrant du Priabonien supérieur au Rupélien inférieur correspondant à la base aux marnes de Bembridge (Figure II.5A ; Daley, 1973) surmontées du Membre inférieur de l'Hamstead (Figure II.5B).

La partie inférieure du Membre des marnes de Bembridge est composée de marnes grises avec des niveaux coquillés contenant une faune aquatique saumâtre restreinte, y compris des mollusques de type *Corbiculides*, *Potamides*, *Melanoides* et *Ostrea*. La présence de foraminifères et d'ostracodes dans cette partie du Membre confirme la nature saumâtre de l'eau et des dépôts environnementaux estuariens (Daley, 1973 ; Murray et Wright, 1974). Cette partie comprend le fameux niveau appelé « Bembridge Insect Bed » daté de 34,2 Ma (Hooker et al., 2009) qui est relativement bien décrit dans la littérature car ce niveau calcaire contient près de 200 espèces d'insectes, une flore diversifiée et d'autres fossiles plus rares, dont des plumes d'oiseaux (Daley, 1973 ; Munt, 2014 ; Ross et Self, 2014). La partie supérieure du Membre des marnes de Bembridge Marls est constituée de marnes grises à bleues-vertes, alternant avec des niveaux calcaires plus indurés contenant un grand nombre de mollusques d'eau saumâtre (Figure II.5C).



Figure II.5 : A. Affleurement de la Baie de Gurnard (Ile de Wight). B. Représentation du Membre inférieur de l'Hamstead et C. du niveau calcaire intercalé dans la partie supérieure des marnes de Bembridge.

Le Membre de l'Hamstead est également présent dans la baie de Gurnard (Figure II.4B). La transition entre les marnes de Bembridge et le Membre inférieur de l'Hamstead marque la Transition Éocène-Oligocène d'après les études de Hooker et al. (2007, 2009) basées sur la biostratigraphie des microfossiles et des mammifères. Le Membre inférieur de l'Hamstead est constitué d'argiles dominées par des gastéropodes pulmonés d'eau douce, indiquant un environnement lacustre ou de marais peu profond (Daley, 1972). Le Membre supérieur de Hamstead (non étudié ici) est constitué de lentilles riches en os dans des argiles, indiquant des plans d'eau stagnante dans un environnement de plaine d'inondation. Ces deux parties de l'Hamstead Member sont séparées par une importante lacune sédimentaire (~ 350 milliers d'années, Hooker et al., 2009) appelée « Grande Coupure » qui englobe le grand renouvellement faunique des mammifères européens avec l'extinction de nombreux taxons endémiques et leur remplacement ou déplacement par une nouvelle faune venue d'Asie (Stehlin, 1910 ; Sheldon et al., 2009).

Comme pour l'affleurement de la baie de Colwell, une étude sédimentologique a également été réalisée au niveau de l'affleurement de Gurnard afin de contraindre au mieux les environnements de dépôt. A la base de la coupe les niveaux GUD18-1 et GUD18-2 correspondent à un faciès carbonaté très fin à matrice micritique à argileuse. La rareté des macrofossiles et l'abondance des microfossiles comme les ostracodes et les foraminifères planctoniques de type *Miliolidae* associé à de nombreuses bioturbations pourraient indiquer un environnement plus distal que celui observé dans la baie de Colwell. Ce faciès se rapproche davantage d'un environnement tidal-subtidal à intertidal avec une profondeur supérieure à 50 mètres (Figure II.6). Les niveaux GUD18-3 à GUD18-6 correspondent à un faciès carbonaté à grains très fin avec une matrice argileuse principalement composée d'illite et de smectite. Ce faciès riche en macrofossiles est majoritairement composé de gastéropodes de type *Hydrobidae* et de rare *Galba*, de bivalves comme les *Venus* et *Ostrea*. Les microfossiles tels que les foraminifères planctoniques restent rares dans ces niveaux. La lithologie et les assemblages faunistiques présents dans ces niveaux permettent de proposer un environnement de baie relativement proximal (Figure II.6). Le niveau GUD18-7 correspond également à un faciès carbonaté à matrice argileuse composée de smectite, d'illite et de kaolinite après analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) au laboratoire Biogéosciences (Université de Bourgogne, Dijon). Ce niveau montre une richesse et une diversité en fossile avec la présence d'ostracodes et de rare foraminifères planctoniques, des bivalves de type Ostréidés mais aussi des charophytes typiques d'une influence continentale. Ce niveau très proximal par rapport au

continent pourrait correspondre à un environnement lagunaire protégé par la rareté des grains de quartz tous de petites tailles (Figure II.6). La lithologie des niveaux GUD18-10 à GUD18-13 ressemblent fortement à la lithologie des niveaux GUD18-3 à GUD18-6. Cependant, ces derniers niveaux possèdent également des fragments de bois et de racines qui n'ont pas été mise en évidence dans la Formation des marnes de Bembridge. Le faciès de ces niveaux pourrait donc correspondre à un environnement de baie très proximale avec une influence continentale plus marquée (Figure II.6). Le dernier niveau observé le long de cette coupe est le niveau GUD18-14 correspondant également à un faciès carbonaté à grains très fin avec une matrice argileuse. La caractéristique majeure de ce niveau est la présence de cristaux de gypse associés à de la matière organique et de rares bivalves majoritairement recristallisés. Le faciès de ce niveau correspondrait à un environnement supratidal de type Sebkhah où l'émersion des terres permettraient la précipitation du gypse (Figure II.6).

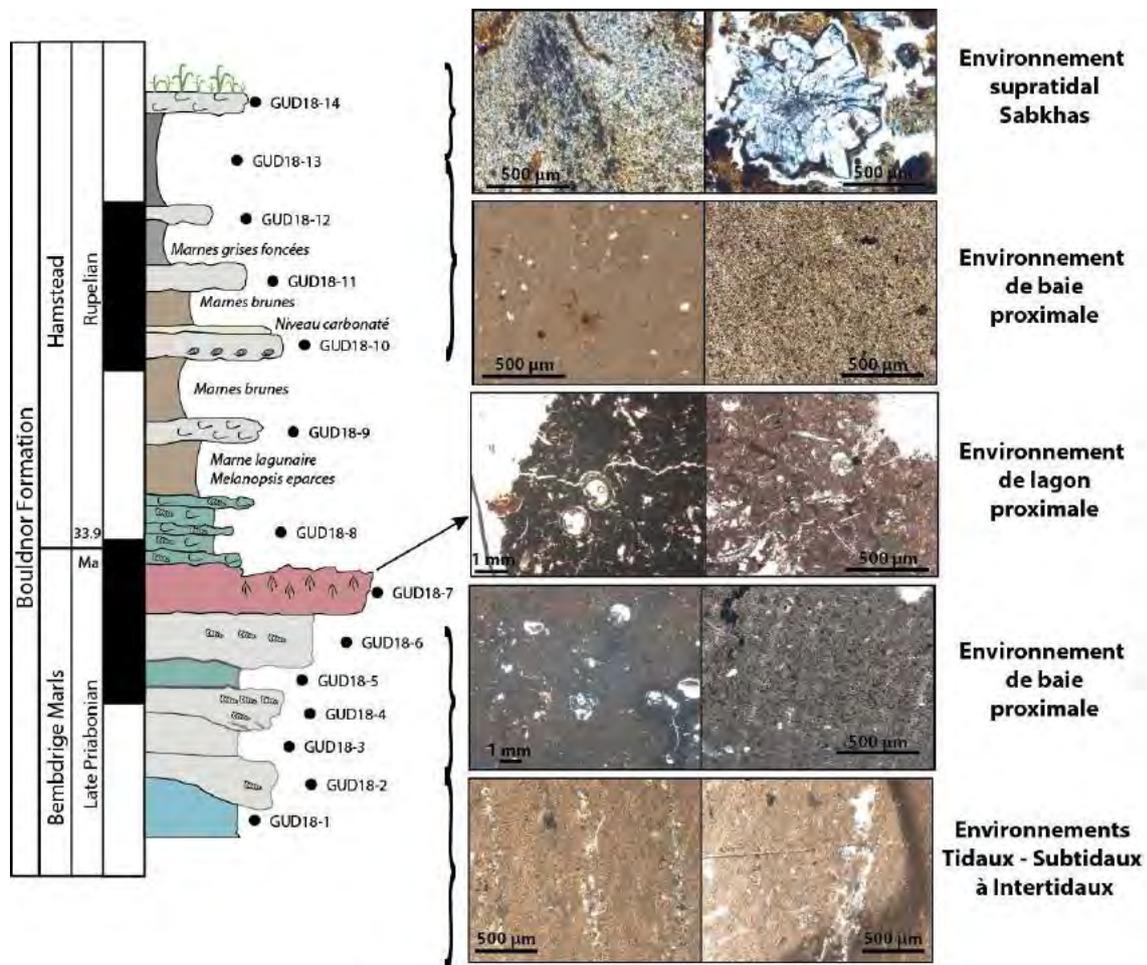


Figure II.6 : Log stratigraphique de la coupe de la baie de Gurnard et représentation microscopique des différents environnements de dépôts rencontrés.

II.1.2. La Floride (États-Unis)

Une mission de terrain de 7 jours a été réalisée en Janvier 2019 avec la participation de Emmanuelle Pucéat (Biogéosciences), Emmanuelle Vennin (Biogéosciences), Anthony Bouton (Biogéosciences), Adeline Roche (Biogéosciences) et Didier Merle (CR2P) en collaboration avec Roger Portell du Muséum d'Histoire Naturelle de Floride et Guy Means de la Florida Geological Survey.

Il y a environ 530 millions d'années, au cours de l'Ordovicien, la Floride était liée à l'Afrique du Nord-Ouest actuelle. Le plateau de Floride s'est séparé de la plaque Africaine lors de la dislocation du supercontinent Pangée il y a environ 210 millions d'années, puis s'est agrégé à la plaque Nord-Américaine grâce à l'ouverture de l'Océan Atlantique Nord. La plate-forme de Floride, mesurant près de 900 km de long et 1 000 km de large, est constituée de terrains Jurassique, Crétacé et Cénozoïque d'une épaisseur de l'ordre de 2,5 et 12 km. Elle repose sur un socle ancien de roches ignées (Précambrien-Cambrien), sédimentaires (Ordovicien-Dévonien) et volcaniques (Trias-Jurassique). La plate-forme s'est progressivement formée au-dessus de ce substrat par des roches sédimentaires (principalement des calcaires) caractéristiques de mers épicontinentales, du milieu du Jurassique au milieu de l'Oligocène (Figure II.7A). Au cours de son histoire géologique, elle a été successivement inondée et émergée au gré des cycles de transgression et régression marines. Les faciès carbonatés de l'Éocène supérieur, de l'Oligocène et du Miocène sont présents en Floride de l'Est dans le comté de Jackson et le long des rivières Chipola et Apalachicola. Les assemblages de fossiles présents témoignent d'environnements de dépôts variés : marins peu profond à profond (offshore), estuarien, lagunaire, fluvio-deltaïque ou encore continental (Figure II.7B).

Dans cette partie nous présenterons donc les Formations Paléogène, l'Upper Ocala Limestone et les Formations Bumpnose et Marianna rencontrées dans les différentes carrières visitées comme la Limestone Products, la Beachville Mine, la carrière de Brandford, la carrière de Brooksville et la carrière de Marianna (Figure II.7B). La Formation Néogène de Chipola observée au sein de la carrière de Willacoochee sera présentée en partie 2.2 de ce chapitre.

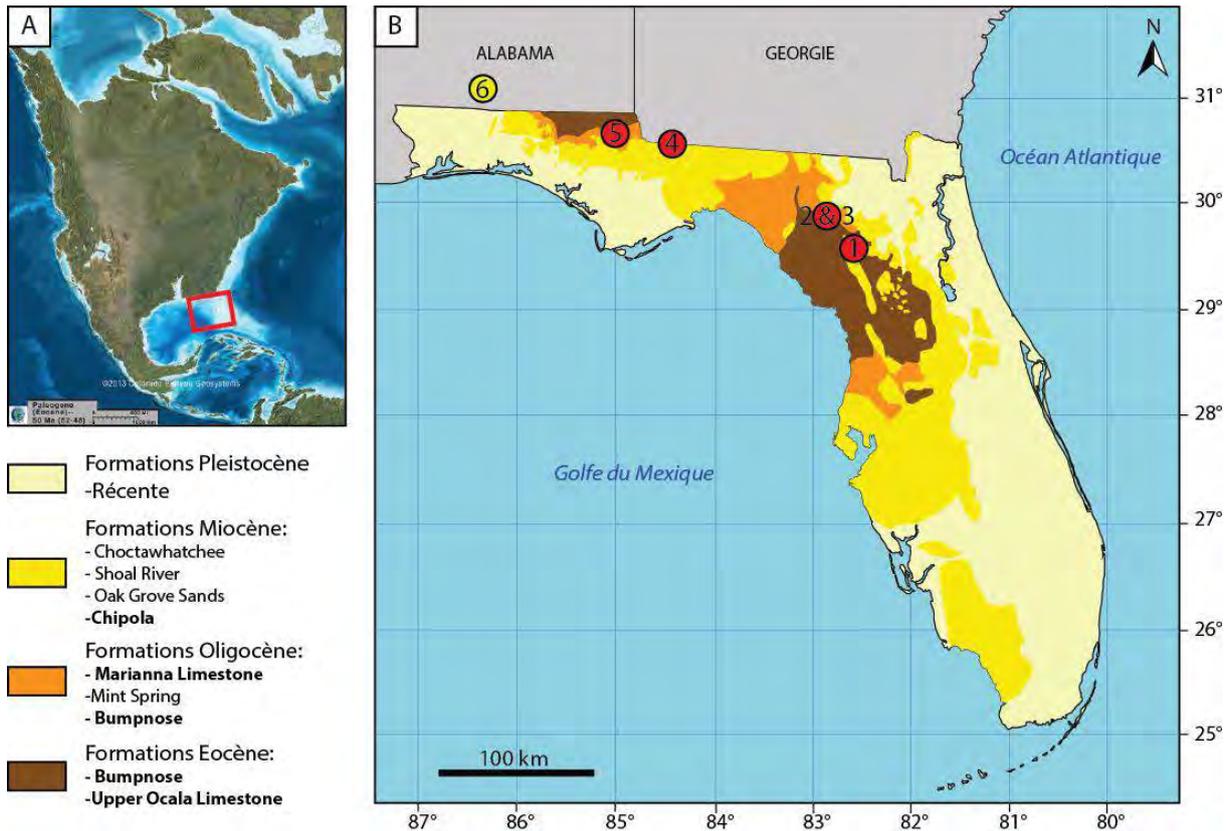


Figure II.7 : Présentation de la carte géologique de l'État de Floride (États-Unis). A. Carte paléogéographique de l'Amérique du Nord à l'Éocène (40 Ma ; Deep Time Maps™ 2020). B. Carte géologique simplifiée de la Floride et présentation des principales Formations couvrant l'Éocène, l'Oligocène et le Miocène (modifiée d'après Vernon et Puri, 1965) et localisation des carrières visitées : La Carrière Limestone Products (1), la Carrière Beachville Mine (2), la carrière de Brandford (3), la carrière de Brooksville (4), la carrière de Marianna (5) et la carrière de Willacoochee (6). Les cercles rouges correspondent aux carrières couvrant le Paléogène et le cercle jaune à la carrière couvrant le Néogène.

II.1.2.1. La Upper Ocala Limestone (Éocène supérieur)

Le calcaire de l'Upper Ocala a pu être observé au sein des Carrières Limestone Products (29°40'30.66''N, 82°33'52.34''O), Beachville Mine et Brandford (29°58'17.46''N, 82°51'2.18''O), Brooksville (30°42'8.17''N, 84°32'50.36''O) et Marianna (30°48'24.85''N, 85°15'32.99''O). Il s'agit d'un calcaire à forte densité fossilifère, blanc à jaune pâle, de type grainstone faiblement induré et de dolomie (Figure II.8A). Il peut être divisé en une unité inférieure et supérieure sur la base de ces lithofaciès. Les lithofaciès inférieurs sont constitués de calcaire blanc à crème, à grain fin à moyen, faiblement à modérément induré, hautement fossilifère. Les lithofaciès supérieures sont représentés par un calcaire blanc, faiblement à bien indurés, mal triés et très fossilifères (Miller, 1986 ; Scott, 2001). Présentant des puissances variables en fonction des carrières, la Formation du calcaire d'Ocala peut atteindre 240 mètres

d'épaisseur (Winston, 1997). Ce calcaire est constitué de foraminifères (Figure II.8B), de bivalves, de bryozoaires, de coraux (Figure II.8C), d'épines d'échinoïdes et de brachiopodes, le tout dans une matrice de débris bioclastiques à grains plus fins. Les foraminifères les plus nombreux incluent *Asterocyclina*, *Lepidocyclina ocalana*, *Pseudophragmina* et *Nummulites (Operculinoides) ocalanus*. Les bivalves tels que *Amusium ocalanum* deviennent particulièrement abondants dans la moitié supérieure de la Formation. Les autres macrofossiles comprennent les échinoïdes *Neolaganum durhami* et *Periarchus lyelli floridanus* (appelés aussi « Dollar des Sables »), des mollusques mous et les carapaces de crabe (Herbert, 2012).

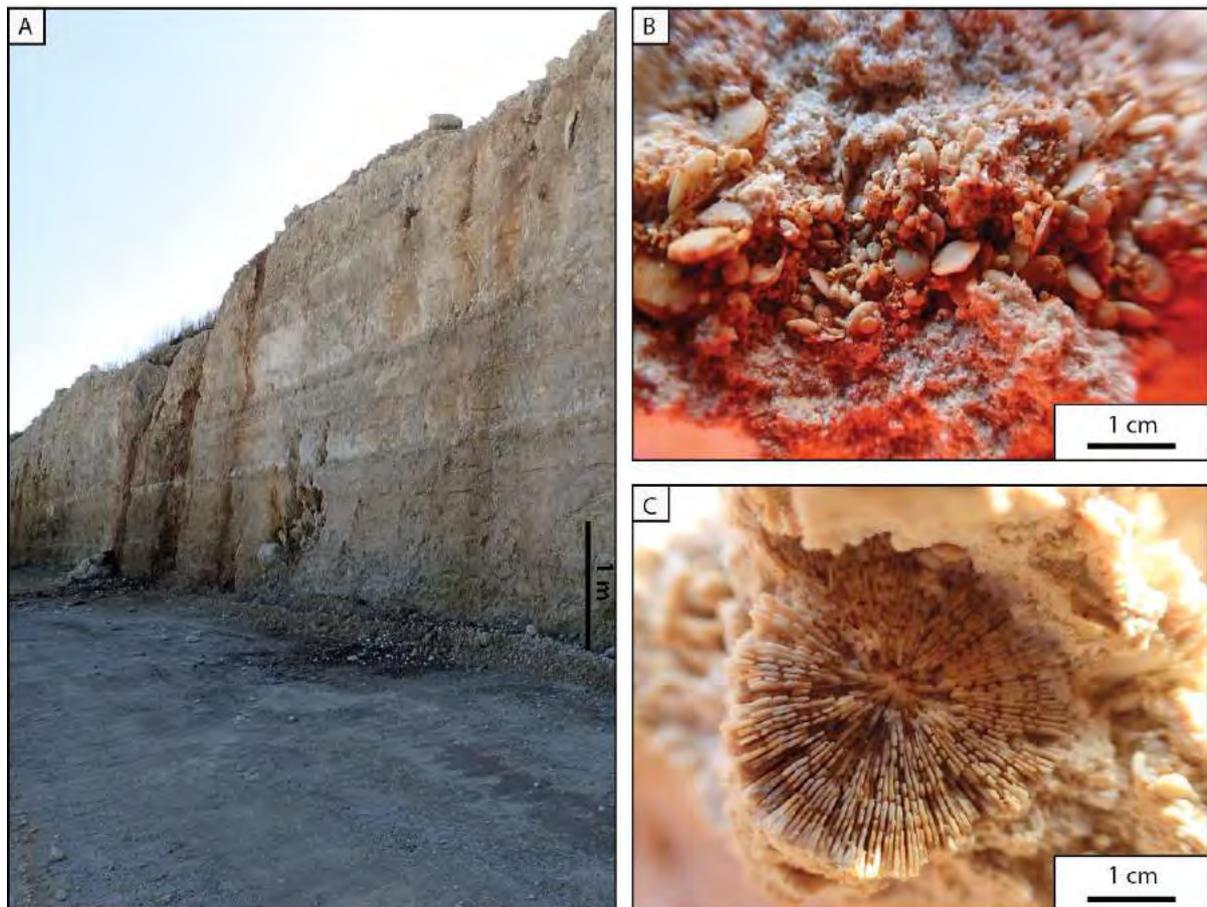


Figure II.8 : Affleurement de la Carrière de Limestone Products (Floride). A. Présentation de la succession sédimentaire du calcaire de l'Ocala supérieur (Éocène supérieur). Richesse des dépôts sédimentaires : B. foraminifères benthiques (Nummulites) et C. scléactinaires.

Ce calcaire représente le socle rocheux de presque tout l'État de Floride, à l'exception de la péninsule centrale Ouest et de certaines parties du Sud de la Floride. Les faciès et les assemblages faunistiques du calcaire d'Ocala correspondent à des environnements marins ouvert de type « nearshore » à « offshore » soit des eaux intermédiaires à profondes.

Les datations concernant le calcaire de l'Ocala restent encore aujourd'hui incertaines. Heilprin (1882) et Dall (1892) ont d'abord pensé que le calcaire d'Ocala était d'âge Oligocène, mais il était incorrectement corrélé au calcaire de Vicksburg (dans le comté de Hernando, en Floride). Cooke (1915) a réaffecté le calcaire d'Ocala à sa position stratigraphique actuelle de l'Éocène supérieur sur la base d'une stratigraphie et d'une paléontologie équivalentes de la Formation supérieure de Jackson présente en Alabama et au Mississippi.

II.1.2.2. La Formation Bumpnose (Transition Éocène-Oligocène)

La Formation Bumpnose a pu être observée au sein des Carrières de Brooksville (30°42'8.17''N, 84°32'50.36''O) et Marianna (30°48'24.85''N, 85°15'32.99''O). Il s'agit d'un calcaire fossilifère blanc bien induré de type packstone d'une épaisseur ne dépassant pas les 5 m dans la région de Marianna, dans le comté de Jackson en Floride (Figure II.9A ; Moore, 1955). Le contact entre ce calcaire et le calcaire sous-jacent d'Ocala est net et se produit au sommet d'une corniche bien indurée (0,5 m d'épaisseur), au-dessus de laquelle se trouve une zone nodulaire (jusqu'à 0,5 m d'épaisseur), recouverte des calcaires de texture packstone riches en *Lapidocyclina* typique du Bumpnose. Les grands foraminifères caractéristiques de cette Formation peuvent atteindre plusieurs centimètres de diamètre (Figure II.9C). Ils sont associés à de nombreux bivalves communs de type *Amusium ocalanum*, *Chlamys anatipes*, *Spondylus dumosus*, gastropodes *Xenophora*, nautiloïdes *Aturia alabamensis* (au sommet de la Formation Bumpnose), d'échinoïde *Clypeaster rogersi*, et de dents de requin. Le sommet de cette Formation est composé d'un niveau à glauconie très induré et bioturbé (Herbert, 2012). En raison de la présence et l'abondance de ces fossiles notamment des grands foraminifères *Lapidocyclina*, la Formation Bumpnose est caractéristique d'un environnement marin de plateau continental intermédiaire à externe (Bryan, 2008).

D'après le modèle d'âge proposé par Quaijtaal et Brinkhuis (2012) pour la Saint Stephen Quarry en Alabama, la base de la Formation Bumpnose correspondrait à la base du Chron 13n et couvrirait une bonne partie de celui-ci. Il est donc possible de proposer un âge pour la Formation Bumpnose entre 33.55 et 33.12 Ma d'après l'échelle de Berggren et al., (1995). Depuis, de nouvelles échelles des temps géologiques ont pu proposer de nouveaux âges des magnétochrons du Paléogène à partir d'études cyclostratigraphiques. C'est notamment le cas pour la GTS2012 où la base du Chron 13n a été re-datée à 33.705 Ma (Gradstein et al., 2012). La Formation Bumpnose serait donc plus ancienne et couvrirait l'intervalle entre 33.705 et 33.275 Ma.

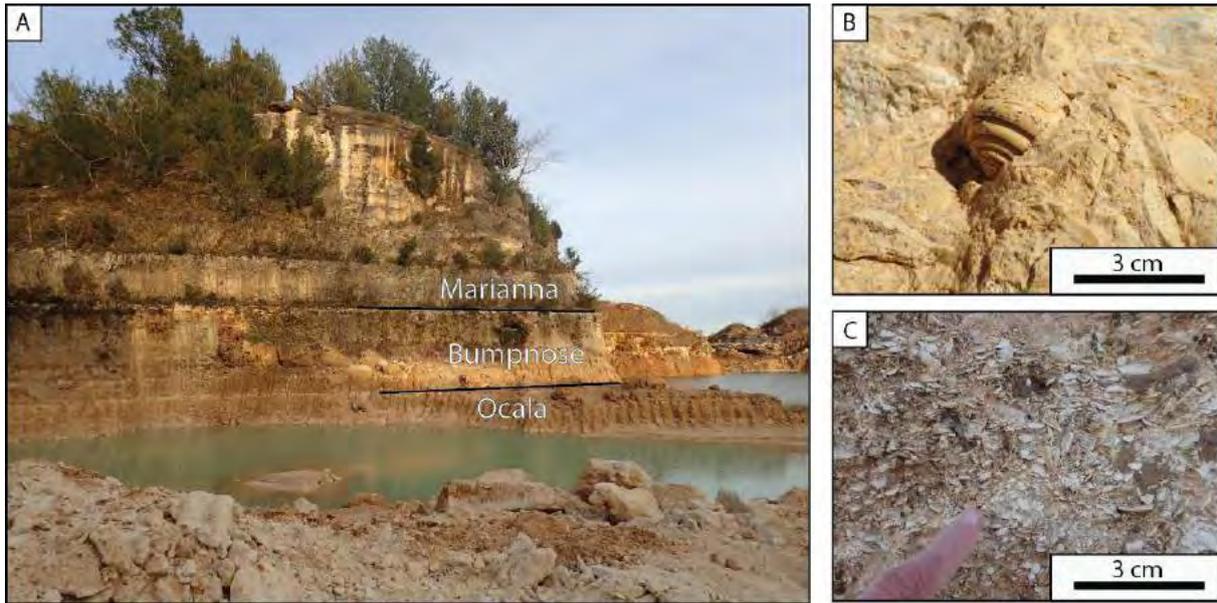


Figure II.9 : Affleurement de la Carrière de Marianna (Floride). A. Présentation de la succession sédimentaire couvrant la partie supérieure du calcaire Ocala (Éocène supérieur), la Formation Bumpnose (Transition Éocène-Oligocène) et le calcaire de Marianna (Oligocène inférieur). Richesse des dépôts sédimentaires : B. gastéropodes provenant de la Carrière de Brooksville et C. foraminifères benthiques de la Carrière de Marianna.

II.1.2.3. La Marianna Limestone (Oligocène)

Le calcaire de Marianna a pu être observé au sein des Carrières de Brooksville (30°42'8.17''N, 84°32'50.36''O) et Marianna (30°48'24.85''N, 85°15'32.99''O). Le Calcaire Marianna correspond à la partie inférieure de la Formation de Suwannee. Cette Formation doit son nom à la région dans laquelle elle affleure, principalement à Marianna à l'Ouest de la rivière Chipola à Marianna, dans le comté de Jackson, en Floride (MacNeil, 1944). Il s'agit d'un calcaire massif de couleur crème à blanc de granularité uniforme ne dépassant pas les 18 m d'épaisseur dans l'Ouest de l'Alabama et dans le Mississippi (Figure II.9A). Il est généralement peu fossilifère même si l'on trouve à certains endroits de nombreux spécimens de *Pecten poulsoni* et *Lepidocyclina mantelli*. Localement, ce calcaire est appelé "roche de cheminée" et est extrait dans les environs de Marianna et Cottondale comme une pierre de construction. Le calcaire de Marianna a une distribution très limitée et affleure principalement dans le comté de Jackson (Puri et Vernon, 1959). Les fossiles d'invertébrés se trouvant dans ce calcaire sont notamment composés de mollusques *Glycymeris suwannensis* et *Orthaulax pugnax hernandoensis* et d'échinoïdes irréguliers *Rhyncholampas gouldii* et *Clypeaster rogersi*. L'environnement de dépôt pour le calcaire de Marianna correspond à un environnement de mer peu profonde relativement chaude.

D'après le modèle d'âge proposé par Quaijtaal et Brinkhuis (2012) pour la Saint Stephen Quarry en Alabama, la base de la Formation de Marianna correspondrait au sommet du Chron 13n et couvrirait une bonne partie du Chron 12r. Un âge entre 33.05 et 31.15 Ma peut ainsi être établi pour cette Formation ce qui correspond à l'étage Rupélien (Oligocène). Tout comme la Formation Bumpnose, il est possible de proposer un nouvel intervalle de temps pour cette Formation en se basant sur l'échelle des temps géologique de 2012 (Gradstein et al., 2012) : entre 33.157 et 31.257 Ma soit légèrement plus ancien par rapport à l'intervalle proposé initialement par Quaijtaal et Brinkhuis (2012).

II.2. Les affleurements Miocène

II.2.1. *Les bassins Liguro et Rhodano provençaux*

Trois missions de terrain ont été réalisées entre Octobre 2017 et Mai 2018 avec la participation de Emmanuelle Pucéat (Biogéosciences), Emmanuelle Vennin (Biogéosciences), Romuald Jaillet (Biogéosciences), et Didier Merle (CR2P) près de Marseille pour le Bassin Liguro-Provençal et à proximité de Castillon-Du-Gard pour le Bassin Rhodano-Provençal.

La Méditerranée occidentale moderne est structurée en quatre bassins : La mer d'Alboran, la Mer Adriatique, la Mer Tyrrhénienne et le Bassin Liguro-Provençal qui s'étend du golfe de Gênes à l'Est au détroit de Gibraltar à l'Ouest jusqu'à la Sicile au Sud. Ces bassins ont commencé leur formation à la fin de l'Oligocène (~ 23,03 Ma) et ont atteint leur pleine extension au cours du Miocène (23,03 - 5,33 Ma) (Rehault et al., 1984). L'océanisation du Bassin Liguro-Provençal correspond à l'ouverture d'un bassin d'arrière arc associé au retrait vers l'Est de la plaque adriatique s'enfonçant dans le manteau (Faccenna et al., 1997 ; Gueguen et al., 1998 ; Gattacceca et al., 2007 ; van Hinsbergen et al., 2019). Lors de la transgression marine du Miocène, un deuxième bassin a commencé à se former dans la vallée du Rhône, appelé le Bassin Rhodano-Provençal. Ce bassin est situé au Nord du Bassin Liguro-Provençal, à la jonction entre le bassin de l'avant-pays périalpin au Nord et la marge Nord de la Méditerranée occidentale au Sud. Le Bassin Rhodano-Provençal s'étend au Nord comme un canal qui suit la chaîne alpine de Marseille (France) à Vienne (Autriche). La structuration pré-Miocène du Bassin Rhodano-Provençal se traduit par une topographie très différenciée organisée en sous-bassins (ex: Valreas, Sommières, Uzès et Castillon-Du-Gard). Du fait de cet héritage, les sous-bassins Rhodano-Provençaux ont évolué indépendamment les uns des autres lors de la transgression marine du Miocène. Les deux affleurements sélectionnés pour cette

étude se situent dans les bassins Liguro-Provençal (Figure II.10A ; Carry-Le-Rouet) et Rhodano-Provençal (Figure II.10A ; Castillon-du-Gard).

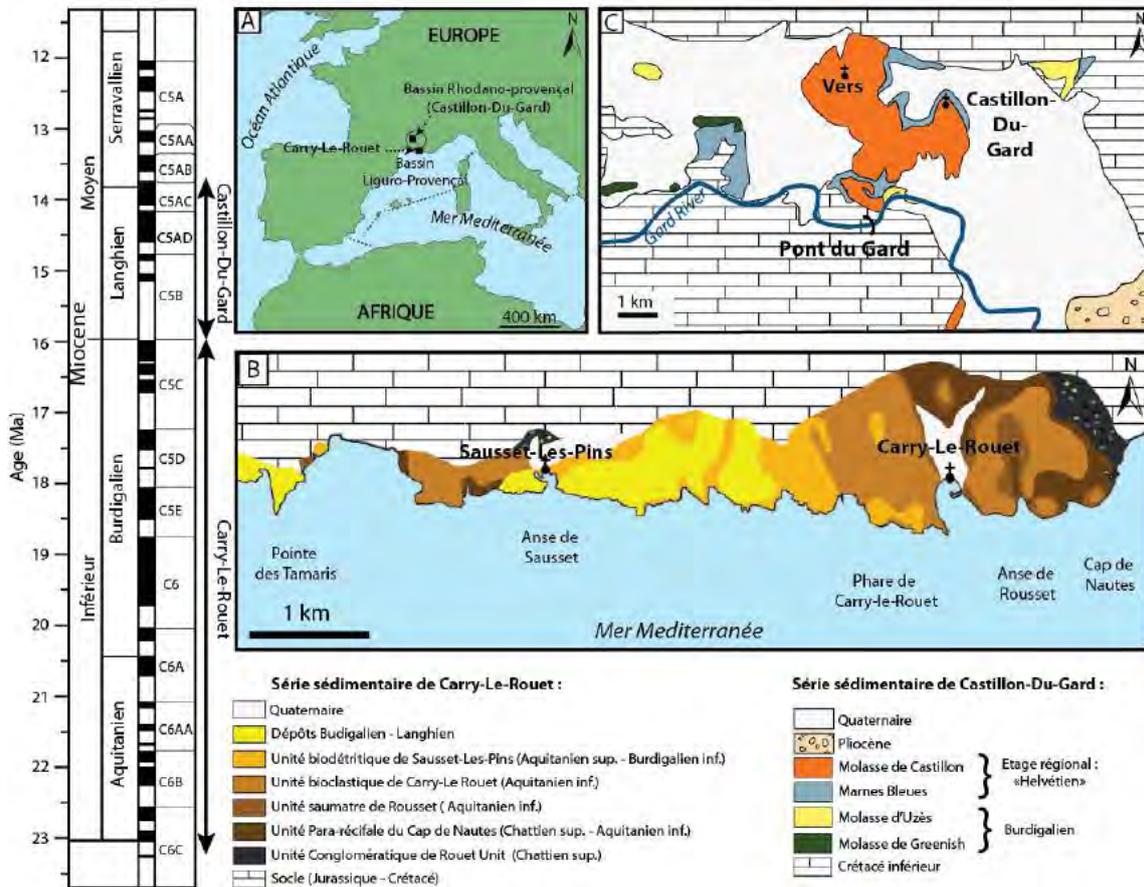


Figure II.10 : Localisation des affleurements Miocène étudiés en Mer Méditerranée. Les âges absolus présentés à gauche proviennent d'Ogg et al. (2016), ainsi que la correspondance avec le cadre magnétostratigraphique et la zonation des foraminifères (C6C à C5A). A. Emplacement des affleurements sur une carte actuelle de la zone Nord-Ouest de la Méditerranée. B. Carte géologique des Formations affleurantes du Chattien supérieur au Burdigalien supérieur (Oligo-Miocène) dans la zone côtière du massif de la Nerthe et leurs unités sédimentaires (modifiée d'Andreieff et al., 1972 ; Oudet et al., 2010 ; Demory et al., 2011). C. Carte géologique du Burdigalien au Serravallien (Miocène) dans le sous-bassin de Castillon-Du-Gard et leurs unités sédimentaires (modifiée par Reynaud et al., 2012).

II.2.1.1. Carry-Le-Rouet

Dans la partie Nord du Bassin Liguro-Provençal, une succession de ~100 m de sédiments continentaux et marins couvrant l'Oligocène supérieur (Chattien) au Miocène inférieur (Burdigalien) se développe le long de la Côte Bleue (43°19'50.19 " N, 5°09'05.67"E), à Carry-Le-Rouet (20 km à l'Ouest de Marseille, France). Cette succession sédimentaire est séparée du socle Mésozoïque déformé et érodé du Massif de la Nerthe par une discordance majeure (Figure II.11B). Ce socle Barrémo-Aptien (faciès Urgonien) montre une structure

compressive héritée de la formation de la chaîne Pyrénéenne lors de la collision entre les plaques Ibérique et Eurasienne au cours de l'Éocène (Tempier, 1987). Les affleurements sont exposés le long de la Côte Bleue sur 8 km et les sédiments sont organisés en six unités lithostratigraphiques s'étendant du Cap de Nautès à la Pointe de Tamaris (Andreieff et al., 1972 ; Maurel-Ferrandini, 1976). L'unité basale conglomératique de Rouet (Unité 1 ; Figure II.11A) est caractérisée par des dépôts d'environnements sédimentaires fluviaux et deltaïques. Les Formations suivantes : l'Unité Para-récifale du Cap de Nautès (Unité 2 ; Figure II.11B), l'Unité saumâtre de Rousset (Unité 3 ; Figure II.11C), l'Unité bioclastique de Carry-Le-Rouet (Unité 4 ; Figure II.11D), l'Unité biodétritique de Sausset-Les-Pins (Unité 5) et l'Unité de Plan de Sausset (Unité 6) correspondent à une alternance d'environnements de dépôt transitionnels marins à continentaux-marins.

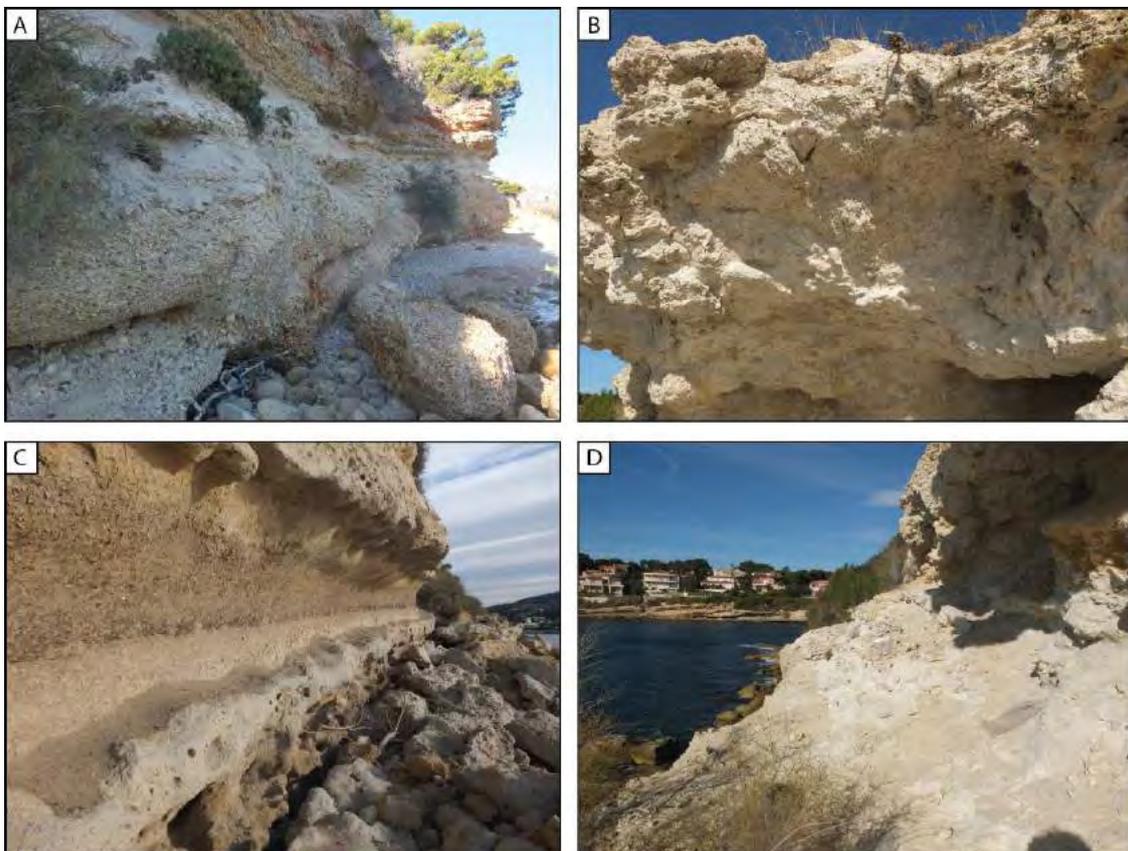


Figure II.11 : Affleurements à proximité de Carry-Le-Rouet couvrant l'Oligocène terminal et le Miocène inférieur. Représentation des unités géologiques caractéristiques : A. Unité conglomératique de Rouet ; B. Unité Para-récifale du Cap de Nautès ; C. Unité saumâtre de Rousset ; D. Unité bioclastique de Carry-Le-Rouet.

Cette succession sédimentaire bénéficie d'un enregistrement biostratigraphique bien contraint utilisant les nannofossiles calcaires et les foraminifères planctoniques (Oudet et al., 2010), complété par une magnétostratigraphie (Demory et al., 2011). Malgré la présence de

hiatus le long de la succession du Chattien au Burdigalien, l'intervalle échantillonné dans cette étude n'a pas enregistré de gap sédimentaire stratigraphique majeur compte tenu de la continuité de la succession sédimentaire et du modèle d'âge proposé par Demory et al., (2011).

II.2.1.2. Castillon-du-Gard

Le sous-bassin de Castillon-Du-Gard (43°58'12.61"N, 4°33'16.05"E) du Bassin Rhodano-Provençal présente des dépôts marins d'âge Miocène inférieur à moyen (Demarcq, 1970). Ce sous-bassin repose au-dessus d'une épaisse succession Mésozoïque dans une vallée incisée et est séparé du Bassin Rhodanien principal par la faille de Nîmes de direction N040° (Reynaud et al., 2012). Les sédiments sont organisés en cinq Formations lithostratigraphiques : La molasse de Greenish, les marne de Saint-Siffret, la molasse d'Uzès, les marnes bleues et la molasse de Castillon (Figure II.12C ; citées de la plus ancienne à la plus récente). Ces 5 Formations couvrent l'étage Burdigalien jusqu'à l'étage régional appelé Helvétien (équivalent aux étages Langhien et Serravallien du Miocène moyen). Seule la série sédimentaire Helvétique sera étudiée ici, en continuité temporelle avec les affleurements de Carry-Le-Rouet présentés précédemment (Figure II.12A). L'étage Helvétien du sous-bassin de Castillon-Du-Gard est organisé en deux Formations distinctes : Les marnes bleues à la base et la molasse de Castillon au sommet (Figure II.12B et II.12C). Les marnes bleues varient latéralement en épaisseur de quelques mètres à 70 m d'épaisseur. Elles sont principalement constituées de lithoclastes composés de calcite, de feldspath, de glauconite, de muscovite et de grains d'oxyde de fer associés à des foraminifères planctoniques et benthiques, échinodermes, bryozoaires et mollusques (Figure II.12C ; Reynaud et al., 2012). La molasse de Castillon mesure environ 70 m d'épaisseur et est qualifiée de packstone-rudstone contenant majoritairement des bryozoaires et des coquilles de mollusques (faciès Bryomol ; Reynaud et al., 2012). La molasse de Castillon peut être divisée en deux sous-Formations: l'Unité de Vers à la base et l'Unité de Castillon au sommet. La présence de glauconite et d'oxyde de fer dans l'unité de Vers donne la couleur jaune caractéristique du faciès Bryomol riche en pectinidés, ostréidés, bernacles et bryozoaires. L'Unité de Castillon est qualifiée de floatstone toujours représenté par le faciès Bryomol qui se distingue de l'unité de Vers par la présence d'algues vertes et rouges (Figure II.12B ; Reynaud et al., 2012).

La série sédimentaire correspond à un environnement marin de type « offshore » pour les marnes bleues, protégé des courants et des vagues. La molasse de Castillon est interprétée comme étant déposée dans une baie peu profonde (Reynaud et al., 2012). La stabilité et

l'homogénéité des assemblages floro-fauniques dans toute la succession sédimentaire sont révélatrices de conditions marines ouvertes (Reyraud et al., 2012).

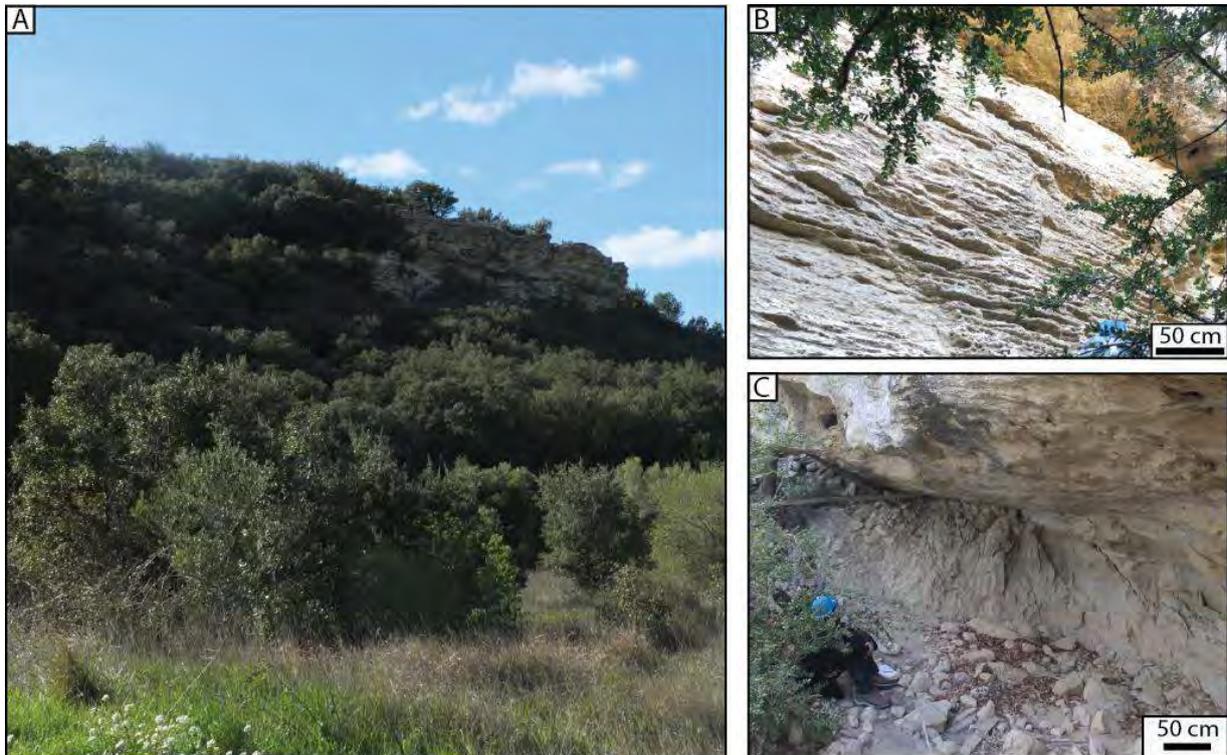


Figure II.12 : A. Affleurement de Castillon-Du-Gard couvrant le Miocène moyen. B. Représentation de la molasse de Castillon et C. des marnes bleues Formations caractéristiques de l'étage « Helvétien ».

II.2.2. *La Floride (États-Unis) : La Formation de Chipola*

La Formation de Chipola a pu être observée au niveau de la carrière de Willacoochee (31°14'49.88''N, 86°43'21.21''O) dans le Sud de la Géorgie (Figure II.13A). Cette Formation appartient au Groupe de l'Alum Bluff qui est composée de la Formation de Chipola à la base puis surmontée des Formations de Oak Grove, Shoal River et Hawthorn citées de la plus ancienne à la plus récente couvrant le Miocène inférieur et moyen (Figure II.7 ; Akers, 1972). D'importantes découvertes paléontologiques, donnant naissance à une grande collection de fossiles, à partir des niveaux fossilifères exposés à proximité des rivières Chipola et Apalachicola dans le Nord de la Floride ont également été réalisées au cours du XX^{ème} siècle.

La Formation de Chipola est composée de marnes bleues-grises à brunes-jaunâtres, très fossilifères ou de calcaires plus indurés (Figure II.13A ; Vokes, 1989). Elle n'affleure que sur 3 m d'épaisseur dans le lit des rivières précédemment citées dont la base est le plus souvent immergée. Elle contient l'une des faunes les plus diversifiées et les plus riches en espèces des

dépôts de l'Atlantique occidental de cet âge, avec des mollusques (Figure II.13B ; Vokes, 1989 et ces références), des coraux scléactinaires (Weisbord, 1971), des foraminifères (Cushman et Ponton, 1932 ; Puri, 1954) et les ostracodes (Puri, 1956) en tant que groupes dominants. Au total, près de 1400 espèces de mollusques ont pu être décrites dans la littérature comme par exemple le bivalve *Dinocardium chipolanum* et les gastéropodes *Busycon sicyoides* et *Turritella subgrundifera* caractéristiques de cette Formation. La Formation de Chipola est donc représentée par un biofaciès déposé dans un environnement allant de la plage littorale, à la lagune avec des récifs d'huîtres et coralliens. Elle correspond donc à un paléoenvironnement de plateau littoral avec très peu d'influence saumâtre (Vokes, 1989).

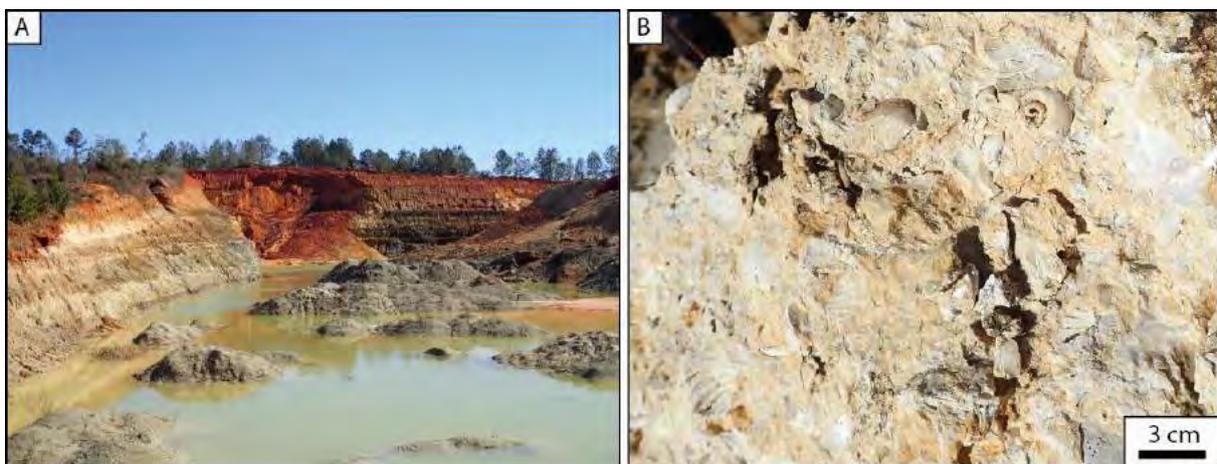


Figure II.13 : Affleurement de la Carrière de Willacoochee (Floride). A. Présentation de la succession sédimentaire de la Formation Chipola (Miocène inférieur). B. Richesse des dépôts sédimentaires en mollusques de type bivalves et gastéropodes.

Plusieurs études ont été réalisées afin de proposer un âge pour cette Formation. Tout d'abord d'un point de vue biostratigraphique, la série sédimentaire correspondrait aux zones N7 et N8 des foraminifères planctoniques, soit un âge compris entre 17.8 et 15.2 Ma (Burdigalien supérieur-Langhien inférieur) d'après la GTS2012 (Gradstein et al., 2012). Cet intervalle a par la suite été étayé grâce à des datations He-U réalisée sur des coraux proposant des âges entre 17.8 et 14.1 Ma avec un âge moyen à 16.1 ± 1.0 Ma (Bender, 1973). Par la suite Bryant et al. (1992) ont proposé de dater la partie supérieure de la Formation de Chipola à partir de mesures de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sur des mollusques aragonitiques prélevés près du sommet de la Formation. Ces mesures en strontium ont donné un âge compris en 18.9 et 18.3 ± 1.0 Ma (Burdigalien inférieur), ce qui est plus ancien par rapport aux âges proposés précédemment. Toutefois, si ces auteurs se sont assurés de la bonne préservation du matériel à analyser isotopiquement en écartant toute source de diagénèse pouvant affecter les isotopes du strontium,

cet outil de datation reste aujourd'hui très controversé dans la littérature notamment lorsqu'il est utilisé sur un matériel provenant d'environnements aussi proximaux (El Mekanassi et al., 2018 ; les biais liés à l'utilisation du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ seront largement développés en chapitre III).

D'après ces datations, cette Formation géologique s'est donc accumulée pendant les dernières conditions climatiques vraiment tropicales du Miocène, la Formation sus-jacente de Shoal River représentant un climat plus tempéré. Elle a également été déposée lors de la dernière transgression majeure dans l'Atlantique Ouest avant que le niveau de la mer ne diminue en raison du début de la glaciation du Miocène supérieur (MMCT).

II.2.3. Les séries miocènes du Bassin Aquitain

Le Bassin Aquitain est situé dans le Sud-Ouest de la France (Figure II.14). Il est délimité au Sud par la chaîne Pyrénéennes, à l'Est par le Massif Central et la Montagne Noire, au Nord par le Massif Armoricain, à l'Ouest par l'Océan Atlantique Nord (Desegaulx et Brunet, 1990 ; Nolf et al., 2002 ; Cahuzac et Janssen, 2010). Le Bassin Aquitain est composé de deux grands sous-bassins: le Bassin de l'Adour au Sud-Ouest et le Bassin de Parentis plus au Nord (Serrano et al., 2001 ; Biteau et al., 2006). Les reconstitutions paléogéographiques du Bassin Aquitain au Miocène moyen indiquent une position latitudinale à 45°N (Desegaulx et Brunet, 1990 ; Nolf et al., 2002 ; Cahuzac et Janssen, 2010).

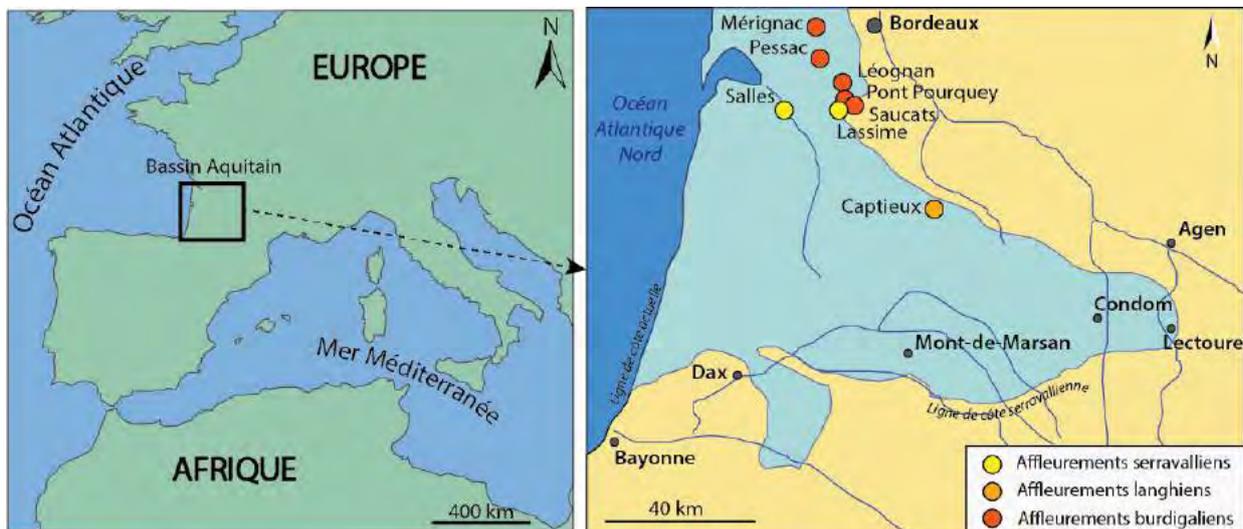


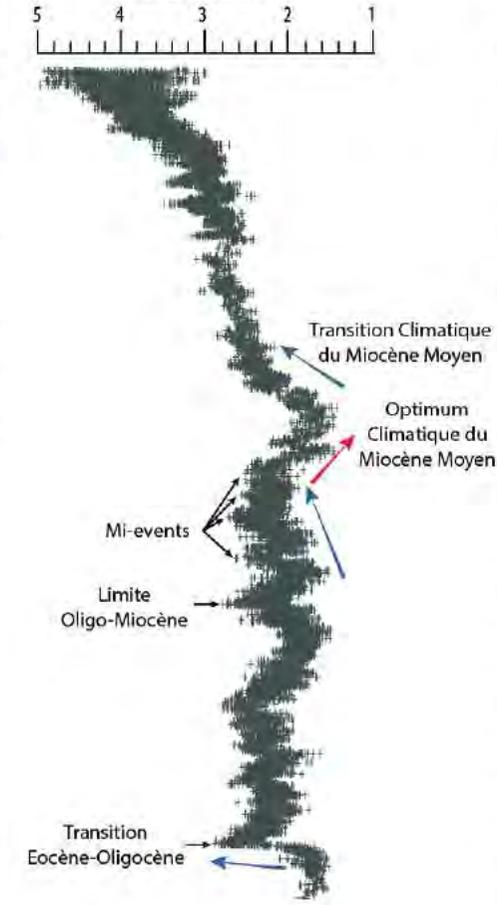
Figure II.14 : Carte paléogéographique du Bassin Aquitain au cours du Miocène (modifiée d'après Desegaulx et Brunet, 1990 ; Nolf et al., 2002 ; Cahuzac et Janssen, 2010) et emplacements des différents lieux de provenance des bivalves utilisés dans le cadre de ce projet en collaboration avec Thierry Correge et Laurent Londeix du Laboratoire EPOC (Université de Bordeaux).

Au début du Miocène, le Bassin Aquitain était à son extension marine maximale, marquée par la présence de niveaux de marnes riches en Ostréidés. Ces marnes à huitres sont associées à une augmentation de la bathymétrie (Cahuzac et Janssen, 2010). Elles sont principalement présentes sur la côte atlantique et dans la partie Sud-Ouest du Bassin Aquitain (Cahuzac et Janssen, 2010). Une phase de régression générale est ensuite enregistrée au cours du Burdigalien (Cahuzac et al., 1995 ; Cahuzac et Poignant, 2000). Les affleurements de cet âge sont caractérisés par une lithologie plutôt sableuse à sablo-calcaire avec la présence de falun sur la totalité du Bassin Aquitain. La présence de coraux retrouvés dans plusieurs localités du Burdigalien marque un milieu marin peu profond (péri-récifal à infralittoral) (Londeix, 1991, 2018 ; Folliot et al., 1993 ; Cahuzac et al., 1995 ; Cahuzac et Poignant, 2000 ; Parize et al., 2008). Le Langhien est marqué par une transgression importante, visible par la formation d'un vaste golfe marin qui s'étendait jusqu'à Condom (Figure II.14 ; Cahuzac et Poignant, 2000 ; Cahuzac et Janssen, 2010). Dans la partie centrale de ce golf, les faciès correspondent à des environnements infralittoraux, riches en dépôts de calcaire sableux et en faluns côtiers (Ducasse et Cahuzac, 1997 ; Cahuzac et Poignant, 2000). Dans la partie orientale de ce golfe, des intervalles de salinités réduites ont été mis en évidence par l'observation locale de dépôts marneux lagunaires riches en coquilles d'huîtres. Près de Saubrigues (au Sud-Ouest du Bassin Aquitain), l'observation de faciès infra à circa-littoraux riches en mollusques, avec quelques balanes, indique un milieu marin ouvert (Ducasse et Cahuzac, 1997). Au cours du Serravallien, une vaste transgression s'étend à l'Est du Bassin Aquitain, où s'est développé le golfe d'Armagnac (secteur Condom et Lectoure) (Figure II.14 ; Cahuzac et al., 1995 ; Ducasse et Cahuzac, 1997). Dans le Nord du bassin, les affleurements marins serravalliens sont bien connus à Salles. Les faciès sont représentés par des sables calcaires à grains moyens à grossiers, riches en *Glycymeris bimaculata*. Dans l'Est du golfe d'Armagnac, se développe la Formation marine des Sables Fauves, constitués de sables ferrugineux de couleur orangée, souvent à gros grains déposés dans un environnement très peu profond (environnement presque continental) avec des fossiles d'organismes clairement marins (oursins tels que *Amphiope bioculata*, *Parascutella faujasii* et balanes) (Cahuzac et Janssen, 2010). Localement, des faciès saumâtres ou lagunaires ont été observés, marqués par leur richesse en huîtres (*Crassostrea gryphoides*). Après ce dernier épisode marin, le Bassin Aquitain a finalement émergé (Ducasse et Cahuzac, 1997 ; Cahuzac et Janssen, 2010).

Positions stratigraphiques des différentes localités sélectionnées dans le cadre de ce projet

CENOZOÏC					
Age	Period	Epoch	Age/Stage	Age	
0	Quaternaire	Pleistocène	Calabrian	0.78	
1.81			Gelasian	2.59	
5		Pliocène	Piacenzian	3.60	
			Zanclean	5.33	
			Messinian	7.25	
Neogene	Miocène	Tortonian	11.63		
		Serravallian	13.82		
		Langhian	15.97		
		Burdigalian	20.4		
		Aquitanian	23.0		
		Oligocène	Chatian	28.1	
			Rupelian	33.9	
			Eocène	Priabonian	37.8
				Bartonian	40

Courbe globale du $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques (‰ VPDB) Zachos *et al.*, 2008



Ile de Wight (Façade Est Océan Atlantique Nord)	Floride (Façade Ouest Océan Atlantique Nord)	Bassin Aquitain (Façade Est Océan Atlantique Nord)	Bassins Liguro-Rhodano-Provençaux (Nord-Ouest Mer Méditerranée)
$\delta^{18}\text{O}_a; \delta^{18}\text{O}_c$ $\Delta_{47}^{87\text{Sr}/^{86}\text{Sr}}$	$\delta^{18}\text{O}_a; \delta^{18}\text{O}_c$ $\Delta_{47}^{87\text{Sr}/^{86}\text{Sr}}$	$\delta^{18}\text{O}_a$ $\Delta_{47}^{87\text{Sr}/^{86}\text{Sr}}$	$\delta^{18}\text{O}_c$ $\Delta_{47}^{87\text{Sr}/^{86}\text{Sr}}$

Chapitre II : Contextes géologiques

Références

- Akers, W. H. (1972). Planktonic foraminifera and biostratigraphy of some Neogene formations, northern Florida and Atlantic Coastal Plain: *Tulane Studies in Geology and Paleontology*, v. 9, p. 1-140.
- Andreieff, P., Anglada, R., Carbonnel, G., Catzigras, F., Cavelier, C., Chateauneuf, J. J., Colomb, E., Jacob, C., Lai, J., l'Hommer., A., Lezaud, L., Lorenz, C., Mercier, H., and Parfenoff, A. (1972). Contribution à l'étude de Carry-le-Rouet (Bouches-du-Rhône). Cinquième congrès du Néogène Méditerranéen, *Mémoire du BRGM*, 3, 132.
- Aubry, M. P. (1986). Paleogene calcareous nannoplankton biostratigraphy of northwestern Europe. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 55(2-4), 267-334.
- Aubry, M. P. (1985). Northwestern European Palaeogene magnetostratigraphy, biostratigraphy, and paleogeography: calcareous nannofossil evidence. *Geology*, 13, 198–202.
- Bender, M. L. (1973). Helium-uranium dating of corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(5), 1229-1247.
- Berggren, W. A., Hilgen, F. J., Langereis, C. G., Kent, D. V., Obradovich, J. D., Raffi, I., Raymo, M. E., et Shackleton, N. J. (1995). Late Neogene chronology: new perspectives in high-resolution stratigraphy. *Geological Society of America Bulletin*, 107(11), 1272-1287.
- Biteau, J.-J., Marrec, A. L., Vot, M. L. et Masset, J.-M. (2006). The Aquitaine Basin. *Petroleum Geoscience* 12, 247–273.
- Bryan, J.R. (2008). Larger Benthic Foraminiferal Biofacies of the Ocala Limestone: *Geological Society of America, Abstracts with Programs*, v. 40, no. 4, p. 66.
- Bryant, J. D., MacFadden, B. J., et Mueller, P. A. (1992). Improved chronologic resolution of the Hawthorn and the Alum Bluff Groups in northern Florida: Implications for Miocene chronostratigraphy. *Geological Society of America Bulletin*, 104(2), 208-218.
- Cahuzac, B., Janin, M.-C. et Steurbaut, E. (1995). Biostratigraphie de l'Oligo-Miocène du bassin d'Aquitaine fondée sur les nannofossiles calcaires. Implications paléogéographiques. *Geologie de la France - Geology of France* 2, 57–82.
- Cahuzac, B. et Poignant, A. (2000). Les foraminifères benthiques du langhien du bassin d'aquitaine (SW de la France); données paléocéologiques et biogéographiques. *Geobios* 33, 271–300.
- Cahuzac, B. et Janssen, A.W. (2010). Eocene to Miocene holoplanktonic Mollusca (Gastropoda) of the Aquitaine Basin, southwest France. *Scripta Geologica* 141, 1–193.
- Cooke, C. W. (1915). The age of the Ocala Limestone: U.S. *Geological Survey Professional Paper* 95, p. 107-117.

- Curry, D., Adams, G. C., Boulter, M. C., Dilley, F. C., Eames, F. E., Funnel, B. M., et Wells M. K. (1978). A correlation of Tertiary rocks in the British Isles. *Geological Society Special Report*, 12.
- Cushman, J.A., et Ponton, G.M. (1932). The foraminifera of the Upper, Middle and part of the Lower Miocene of Florida: *Bulletin of the Florida State Geological Survey*, v. 9, p. 1-147.
- Daley, B. (1972). Macroinvertebrate assemblages from the Bembridge Marls (Oligocene) of the Isle of Wight, England, and their environmental significance. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 11(1), 11-32.
- Daley, B. (1973). The palaeoenvironment of the Bembridge Marls (Oligocene) of the Isle of Wight, Hampshire. *Proceedings of the Geologists' Association*, 84(1), 83-IN4.
- Daley, B. (1999). Palaeogene sections in the Isle of Wight. A revision of their description and significance in the light of research undertaken over recent decades. *Tertiary Research*, 19, 1-69.
- Dan, W. H., et Harris, G. D. (1892). The Neocene of North America: *U.S. Geological Survey Bulletin* 84, 349 p.
- Demarcq, G. (1970). Étude stratigraphique du Miocène rhodanien. *Mém. BRGM*, n°61, 257 p.
- Demory, F., Conesa, G., Oudet, J., Mansouri, H., Münch, P., Borgomano, J., Thouveny, N., Lamarche, J., Gisquet, F., et Marié, L. (2011). Magnetostratigraphy and paleoenvironments in shallow-water carbonates: the Oligocene-Miocene sediments of the northern margin of the Liguro-Provençal basin (West Marseille, southeastern France). *Bulletin de la Société géologique de France*, 182(1), 37-55.
- Desegaulx, P., et Brunet, M. F. (1990). Tectonic subsidence of the Aquitaine basin since Cretaceous times. *Bulletin de la Société géologique de France*, 8, 295-306.
- Ducasse, O. et Cahuzac, B. (1997). Les ostracodes indicateurs des paléoenvironnements au miocène moyen (Serravallien) en aquitaine (Sud-Ouest de la France). *Revue de Micropaléontologie* 40, 141–166.
- El Meknassi, S., Dera, G., Cardone, T., De Rafélis, M., Brahmi, C., et Chavagnac, V. (2018). Sr isotope ratios of modern carbonate shells: Good and bad news for chemostratigraphy. *Geology*, 46(11), 1003-1006.
- Faccenna, C., Mattei, M., Funiciello, R., et Jolivet, L. (1997). Styles of back-arc extension in the central Mediterranean. *Terra Nova*, 9(3), 126-130.
- Folliot, M., Pujol, C., Cahuzac, B. et Alvinerie, J. (1993). Nouvelles données sur le Miocène moyen marin (“Sallomacien”) de Gironde (Bassin d’Aquitaine-France), Approche des paléoenvironnements. *Ciências da Terra / Earth Sciences Journal* 12.
- Gattacceca, J., Deino, A., Rizzo, R., Jones, D. S., Henry, B., Beudoin, B., et Vadeboin, F. (2007). Miocene rotation of Sardinia: New paleomagnetic and geochronological

- constraints and geodynamic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 258(3-4), 359-377.
- Gradstein, F. M., Ogg, J. G., Schmitz, M., et Ogg, G. (Eds.). (2012). *The geologic time scale 2012*. elsevier.
- Gueguen, E., Doglioni, C., and Fernandez, M. (1998). On the post-25 Ma geodynamic evolution of the western Mediterranean. *Tectonophysics*, 298(1-3), 259-269.
- Heilprin, A. (1882). On the occurrence of nummulitic deposits in Florida and the association of *Nummulites willcoxi* with a fresh-water fauna: *Academy of Natural Sciences of Philadelphia, Proceedings*, vol. 34, p. 89-193.
- van Hinsbergen, D. J., Torsvik, T. H., Schmid, S. M., Mañenco, L. C., Maffione, M., Vissers, R. L., Gürer, D., et Spakman, W. (2019). Orogenic architecture of the Mediterranean region and kinematic reconstruction of its tectonic evolution since the Triassic.
- Herbert, J. ed. (2012). A Field Guide to Florida Caverns and the Brooks Quarry. *Southeastern Geological Society Field Trip Guidebook* 55.
- Hooker, J. J., Grimes, S. T., Matthey, D. P., Collinson, M. E., et Sheldon, N. D. (2009). Refined correlation of the UK Late Eocene–Early Oligocene Solent Group and timing of its climate history. *The Late Eocene Earth: Hothouse, Icehouse, and Impacts*, 452, 179.
- Hooker, J. J., Laurie, E., Collinson, M. E., Grimes, S. T., Gale, A. S., et Huggett, J. M. (2007). Discussion on the Eocene–Oligocene boundary in the UK *Journal*, Vol. 163, 2006, pp. 401–415. *Journal of the Geological Society*, 164(3), 685-688.
- Insole, A. N., Daley, B., et Gale, A. (1998). The Isle of Wight (No. 60). *Geologists' Association*.
- Jenkins, G. O., Foster, C., et Hopson, P. M. (2011). Geology as a control on landslides on the Isle of Wight: an overview. *Proceedings of the Geologists' Association*, 122(5), 906-922.
- Londeix, L. (1991). Actualisation de quelques coupes classiques du Miocène inférieur et moyen bordelais (France). *Bulletin de la Société linnéenne de Bordeaux*, 19(2), 59-74.
- Londeix, L. (2018). Guide d'excursion : interprétation tectonique du Miocène Bordelais. 37pp.
- MacNeil, F. S. (1944). Oligocene stratigraphy of southeastern United States. *AAPG Bulletin*, 28(9), 1313-1354.
- Maurel-ferrandini M. (1976). Reconstitution paléogéographique du Burdigalien du littoral de la chaîne de la Nerthe et de la région des étangs (Bouches-du-Rhône, France). – *PhD Thesis*, University of Provence, Marseille, 87 p.
- Miller, J. A. (1986). Hydrogeologic framework of the Floridan aquifer system in Florida and parts of Georgia, Alabama, and South Carolina (Vol. 1403). *Department of the Interior, US Geological Survey*.
- Moore, W. E. (1955). Geology of Jackson County, Florida (No. 37). *Florida Geological Survey*.

- Munt, M. C. (2014). Mollusca from the Insect Limestone (Bembridge Marls Member: Bouldnor Formation: Solent Group), Palaeogene, Isle of Wight, southern England. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 104(3-4), 263-274.
- Murray, J. W., et Wright C., A. (1974). Palaeogene Foraminiferida and Palaeoecology, Hampshire and Paris Basins and the English Channel. *Special Papers in Palaeontology*, 14.
- Nolf, D., Steurbaut, É. et Cahuzac, B. (2002). Progrès récents dans la connaissance des gisements cénozoïques en aquitaine méridionale (Chalosse, Béarn et Bas-Adour; SW France). *Revue de Micropaléontologie* 45, 169–194.
- Ogg, J. G., Ogg, G., et Gradstein, F. M. (2016). A concise geologic time scale: 2016. *Elsevier*.
- Oudet, J., Münch, P., Borgomano, J., Quillevere, F., Melinte-Dobrinescu, M. C., Demory, F., Viseur, S., et Cornee, J. J. (2010). Land and sea study of the northeastern golfe du Lion rifted margin: the Oligocene–Miocene of southern Provence (Nerthe area, SE France). *Bulletin de la Société géologique de France*, 181(6), 591-607.
- Parize, O., Mulder, T., Cahuzac, B., Fiet, N., Londeix, L. et Rubino, J.-L. (2008). Sedimentology and sequence stratigraphy of Aquitanian and Burdigalian stratotypes in the Bordeaux area (southwestern France). *Comptes Rendus Geoscience* 340, 390–399.
- Puri, H. S. (1954). Contribution to the study of the Miocene of the Florida Panhandle. *Florida Geological Survey, Geological Bulletin* 36:1–345.
- Puri, H. S. (1956). Two new Tertiary ostracode genera from Florida. *Journal of Paleontology*, 274-277.
- Puri, H. S., et Vernon, R. (1959). Summary of the geology of Florida and a guidebook to the classic exposures: Florida Geol. Surv., *Special Pub*, 5.
- Quaijtaal, W., et Brinkhuis, H. (2012). Pentadinium alabamensis: A new, unusual dinoflagellate from the early Oligocene of the Gulf Coast, Alabama, USA. *Review of palaeobotany and palynology*, 175, 47-54.
- Rehault, J. P., Boillot, G., et Mauffret, A. (1984). The western Mediterranean basin geological evolution. *Marine Geology*, 55(3-4), 447-477.
- Reynaud, J. Y., Vennin, E., Parize, O., Rubino, J. L., et Bourdillon, C. (2012). Incised valleys and tidal seaways: the example of the Miocene Uzès-Castillon basin, SE France. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 183(5), 471-486.
- Ross, A. J., et Self, A. (2014). The fauna and flora of the Insect Limestone (late Eocene), Isle of Wight, UK: introduction, history and geology. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 104(3-4), 233-244.
- Scott, T., (2001). Text to accompany the geologic map of Florida: Open-file Report 80.

- Serrano, O., Guillocheau, F. et Leroy, E. (2001). Évolution du bassin compressif Nord-Pyrénéen au Paléogène (bassin de l'Adour) : contraintes stratigraphiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 332, 37–44.
- Sheldon, N. D., Grimes, S. T., Hooker, J. J., Collinson, M. E., Bugler, M. J., Hren, M. T., Price, G. D., et Sutton, P. A. (2016). Coupling of marine and continental oxygen isotope records during the Eocene-Oligocene transition. *Bulletin*, 128(3-4), 502-510.
- Sheldon, N. D., Mitchell, R. L., Collinson, M. E., et Hooker, J. J. (2009). Eocene–Oligocene transition paleoclimatic and paleoenvironmental record from the Isle of Wight (UK). *The Late Eocene Earth—Hothouse, Icehouse, and Impacts: Geological Society of America Special Paper*, 452, 249-259.
- Sissingh, W. (2003). Tertiary paleogeographic and tectonostratigraphic evolution of the Rhenish Triple Junction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 196: 229-263.
- Stehlin, H.G. (1910). Remarques sur les faunules de Mammifères des couches Éocènes et Oligocènes du Bassin de Paris: *Bulletin de la Société Géologique de France*, v. 4, no. 9, p. 488–520.
- Tempier, C. (1987). Modèle nouveau de mise en place des structures provençales. *Bulletin Société Géologique France* 8 (3), 533–540.
- Townsend, H. A., et Hailwood, E. A. (1985). Magnetostratigraphic correlation of Palaeogene sediments in the Hampshire and London Basins, southern UK. *Journal of the Geological Society*, 142(6), 957-982.
- Vernon, R. O., et Puri, H. S. (1965). Geologic map of Florida: US Geological Survey. Map Series, (18).
- Vokes, E. H. (1989). An overview of the Chipola Formation, northwestern Florida. *Tulane Studies in Geology and Paleontology*, 22(1).
- Weisbord, N. E. (1971). Corals from the Chipola and Jackson Bluff formations of Florida.
- Winston, G. (1997). Lithology and distribution of the Suwannee. Ocala and Avon Park Members of the Port Everglades Formation in Indian River County, Florida: *Miami Geological Society, South Miami Florida*.
- Ziegler, P.A. (1990). Geological Atlas of Western and Central Europe. 2nd edition. The Hague: *Shell International Petroleum Maatschappij B.V.*, 239 pp.

Chapitre III

Matériels et Méthodes

III.1. Matériels d'étude

III.1.1. Les bivalves

Les bivalves sont tout autant utilisés pour les reconstitutions paléoclimatiques que les foraminifères benthiques et planctoniques, coccolithes, coraux ou encore bryozoaires. Le plus ancien fossile de la classe *Bivalvia* (Linnaeus, 1758) a été daté du début du Cambrien (~500 millions d'années). Les bivalves sont des organismes filtreurs sessiles (huitre vivant fixé sur un substrat) ou mobiles (pecten) vivant seuls (e.g. certaines espèces de rudiste comme *Sphaerulites foliaceus*) ou en colonie (e.g. les huîtres et moules). Les bivalves dans leur ensemble ont colonisé tous les types d'environnements aquatiques au cours du temps. Leur grande tolérance aux variations de salinité leur ont permis de proliférer dans des environnements d'eaux douces (lacs et rivières) mais aussi dans des milieux hypersalins (mangroves et lagons). De plus, leur grande tolérance aux variations de température leur permet d'être présents à toutes latitudes aussi bien en domaine tropical qu'en domaine polaire (Gillikins et al., 2005). Cependant, chaque espèce de bivalve a des tolérances variables en termes de température de salinité plus ou moins étendues. Les bivalves ont également colonisé des milieux extrêmes comme les sources hydrothermales (par exemple les fumeurs noirs à l'aplomb des dorsales océaniques) à proximité des zones d'accrétion ou les suintements froids aux grandes profondeurs (Rio et al. 1992). Du point de vue de sa biominéralisation, la coquille des bivalves est faite d'un agencement plus ou moins complexe de microcristaux de carbonate de calcium (CaCO_3) au sein d'une matrice organique. Deux formes cristallines de carbonate de calcium constituent les valves : la calcite (rhomboédrique) et l'aragonite (orthorhombique), pure ou en association.

Dans ce projet de thèse, nous utiliserons principalement 4 grandes familles de bivalves : Les *Ostreidae*, les *Pectinidae* et les *Glycymerididae* et les *Veneridae*.

III.1.1.1. La famille des *Ostreidae*

La famille de *Ostreidae* regroupe des organismes inéquivalves (deux valves de taille différentes) avec la plupart du temps une valve gauche plus développée (Figure III.1A). Cette famille vit principalement dans des environnements euryhalins, entre 28 et 35 ‰ de salinité, mais peut également se développer dans des milieux saumâtres (Stenzel, 1971). Organismes coloniaux, ils peuvent également construire d'importants récifs. Sa répartition stratigraphique s'étend du Trias supérieur (~237 Ma) à l'actuel. Les coquilles d'*Ostreidae* sont principalement constituées de calcite faiblement magnésienne (Low Magnesian Calcite) excepté pour le

myostracum (zone d'insertion ligamentaire), le ligostracum (surface de l'aire ligamentaire) et les portions minéralisées du ligament qui peuvent contenir de l'aragonite (Stenzel, 1963 ; Carriker et Palmer, 1979). Quatre types de structure minéralogique constituent la coquille des *Ostreidae* : la calcite prismatique, la calcite foliée, la calcite crayeuse et l'aragonite (Figure III.1B).

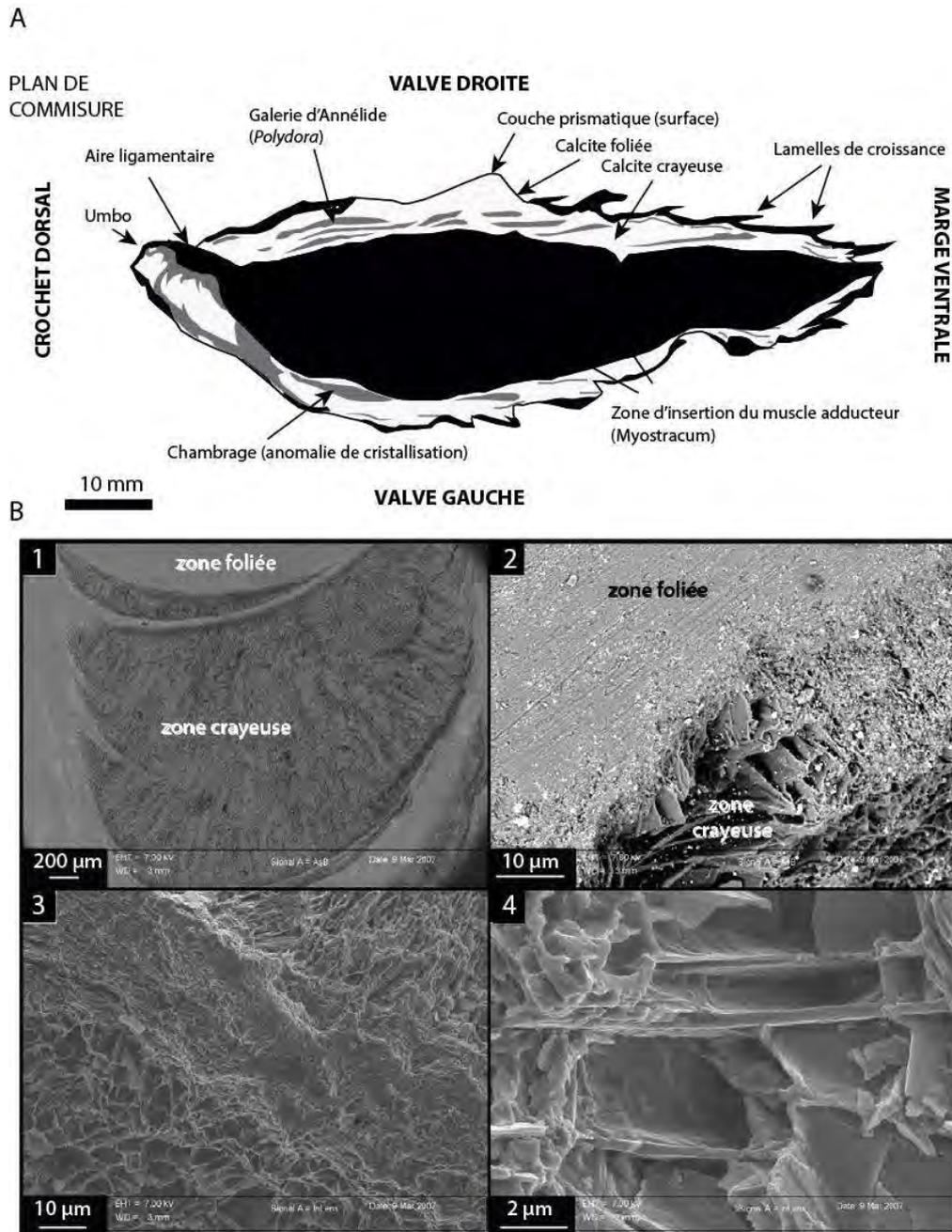


Figure III.1 : A. Section radiale dans la coquille d'une huître montrant la distribution des différentes formes microstructurales, la dissymétrie des valves et l'important développement du crochet (d'après Langlet, 2002). B. Photographies MEB des deux principales microstructures d'une huître. 1 : Association de calcite foliée et calcite crayeuse ; 2 : Détail à plus fort grossissement ; 3 : Calcite foliée ; 4 : Calcite crayeuse (Clichés : Franck Lartaud).

Plusieurs espèces ont pu être déterminées pour les différents sites d'étude. Tous d'abord, les espèces d'huîtres représentatives des affleurements Miocène inférieur sont les espèces *Crassostera normalis* (Dall, 1898), et *Cubitostrea rugifera* *Ostrea* (Dall, 1898) typique de la Formation Chipola d'âge Priabonien (Figure III.2A). Ensuite, l'espèce Miocène des affleurements méditerranéens est *Ostrea fimbriata* principalement retrouvée au niveau de la coupe de Carry-Le-Rouet (Figure III.2B). Pour finir, l'espèce d'huître représentative des affleurements anglais est l'espèce *Ostrea velata* (Wood, 1861) typique du niveau « Oyster Bed » d'âge Priabonien (Figure III.2C).

III.1.1.2. La famille des Pectinidae

La famille des *Pectinidae* regroupe une épifaune vivant librement dans la colonne d'eau et principalement nageuse. Cette famille a colonisé un nombre varié d'environnement que ce soit en eau peu profonde voire en domaine intertidal ou encore dans les eaux abyssales. La morphologie des coquilles adultes de cette famille est généralement orbiculaire, monomyaire (une seule empreinte musculaire) et subéquilateral avec des extensions en formes d'ailes au bord de la charnière (oreillettes). La couche interne principale de la coquille est aragonitique pour l'actuel, le Cénozoïque et le Paléozoïque mais devient calcitique (calcite foliée) au Mésozoïque, généralement recouverte d'une couche prismatique calcitique externe mince. Les seules espèces de *Pectinidae* analysés au cours de cette étude proviennent des affleurements de Floride.

- Type de *Pectinidae* sans ornementation de Floride : *Amusium ocalanum* (Dall, 1898) et *Amusium precursor* (Dall, 1898) de la Formation de Chipola d'âge Miocène inférieur (Figure III.2D).
- Type de *Pectinidae* avec ornementation (côtes) de Floride : *Antillipecten alumensis* (Dall, 1898) de la Formation de Chipola (Miocène inférieur).

III.1.1.3. La famille des Glycymerididae

La répartition stratigraphique de la famille des *Glycymerididae* couvre le Crétacé supérieur (~100.5 Ma) jusqu'à l'actuel. Leur coquille constituée majoritairement d'aragonite (Carter, 1980), montre également un motif ultrastructural de lamines croisées. La coquille est composée de deux couches : la première calcitique dite externe de couleur claire séparée par le myostracum palléale de la seconde couche aragonitique de couleur plus sombre. L'espèce représentative étudiée est l'espèce *Glycymeris cor* d'âge Miocène provenant du Bassin Aquitain (Figure III.2E). Ces coquilles ont été acquises dans le cadre d'une collaboration avec Pr. Thierry

Corrège et Dr. Laurent Londeix du laboratoire EPOC de Bordeaux, et ont été analysées en partie dans le cadre du stage de recherche de L. Le Signor, que j'ai co-encadré (Le Signor, 2019), et en partie dans le cadre de cette thèse.

III.1.1.4. La famille des Veneridae

Les bivalves appartenant à la famille des *Venerididae* sont des organismes filtreurs vivant dans le sédiment. La coquille est formée de plusieurs couches composée d'aragonite. La répartition stratigraphique de cette famille couvre le Crétacé supérieur (~100.5 Ma) jusqu'à l'actuel. L'espèce appartenant à cette famille ayant été déterminée est *Sinodia suorbicularis* aussi appelée *Venus incrassata* (Brocchi, 1814) caractéristique de l'Éocène du Bassin de l'Hampshire (Figure III.2F), notamment dans le niveau d'âge Priabonien appelé « Venus Bed » de la baie de Colwell de l'Ile de Wight présentée dans le chapitre II.

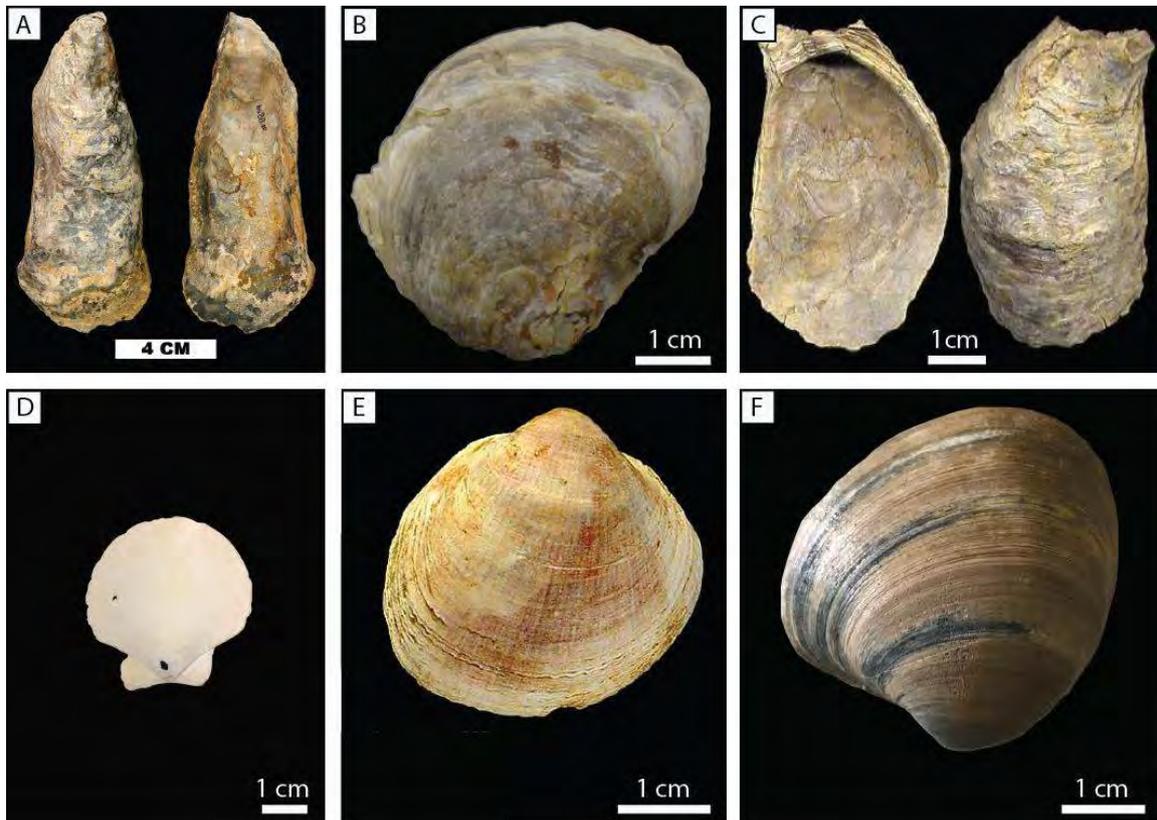


Figure III.2 : Illustration des différentes espèces de bivalves sélectionnés. A : *Crassostera normalis* de la Formation de Chipola d'âge Miocène inférieur (Floride, États-Unis) ; B : *Ostrea fimbriata* de l'unité clastique de Rouet d'âge Miocène inférieur (Carry-Le-Rouet, France) ; C : *Ostrea velata* du Membre de la baie de Colwell d'âge Éocène supérieur (Ile de Wight, Angleterre) ; D : *Amusium ocalanum* de la Formation du calcaire d'Ocala d'âge Éocène supérieur (Floride, États-Unis) ; E : *Glycymeris cor* provenant des faluns d'âge Miocène inférieur (Bassin Aquitain, France) ; F : *Sinodia suorbicularis* provenant du Membre de baie de Colwell d'âge Éocène supérieur (Ile de Wight, Angleterre).

III.1.2. Utilisation des bivalves pour les reconstitutions paléoclimatiques et paléoenvironnementales

Au cours des 60 dernières années un nombre considérable de marqueurs paléoenvironnementaux ont vu le jour, suivant les nombreuses avancées technologiques, avec le développement de spectromètres de masse plus performants et/ou de technique de prélèvements, permettant de mesurer des quantités de plus en plus faibles de certains éléments chimiques.

III.1.2.1. Les marqueurs paleoenvironnementaux isotopiques

Le marqueur isotopique le plus utilisé actuellement sur les coquilles de bivalves pour reconstruire les paléotempératures est le rapport isotopique de l'oxygène, exprimé sous la forme $\delta^{18}\text{O}$. Ce marqueur dépendant de la température mais aussi du $\delta^{18}\text{O}$ du fluide dans lequel le carbonate a précipité (eau de mer, lac, rivière) sera développé en partie 2.1. Les « clumped isotopes ou isotopologues multi-substitués », aussi appelé Δ_{47} , est un nouveau marqueur développé depuis une dizaine d'année, basé sur le nombre de liaison des isotopes lourds de l'oxygène et du carbone ^{13}C - ^{18}O , et est considéré comme uniquement dépendant de la température. L'utilisation de ce marqueur isotopique sera également développée en partie 2.2 (Tableau III.1).

Isotopes	Marqueurs
$\delta^{18}\text{O}$	Température
Δ_{47} (« isotopologues multi-substitués »)	
$\delta^{44}\text{Ca}$	
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Salinité

Tableau III.1 : Rapports isotopiques utilisés pour les reconstitutions paléoenvironnementales.

Depuis l'arrivée de la technologie de spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (MC-ICP-MS), les isotopes autres que les H, C, O, N et S traditionnels ont fait l'objet de nombreuses études. Les isotopes du calcium ($\delta^{44}\text{Ca}$) dans l'aragonite inorganique et les foraminifères planctoniques cultivés sont positivement corrélés à la température (Nägler et al., 2000 ; Gussone et al., 2003). Mais de possible biais sont associés à ce marqueur pour les

reconstructions de température, comme les différences d'incorporation du calcium dans les structures minérales des organismes (foraminifères, gastéropodes, rudistes) mais aussi la dépendance au $\delta^{44}\text{Ca}$ de l'eau de mer, dont la valeur liée au temps de résidence du calcium dans l'océan est difficile à déterminer dans le passé (Immenhauser et al., 2005). Les isotopes du strontium dans les coquilles bivalves se sont révélés être un indicateur potentiel de la salinité et de la source des eaux douces apportées dans le mélange avec de l'eau de mer (Holmden et Hudson, 2003 ; Vonhof et al., 1998, 2003). L'utilisation de ce marqueur isotopique sera développée en partie 2.3.

III.1.2.2. Les marqueurs paleoenvironnementaux élémentaires

Le strontium et le magnésium sont sans doute les éléments les plus étudiés dans les carbonates en raison de leur facilité à se substituer au calcium dans les structures minéralogiques carbonatés. Les rapports élémentaires Mg/Ca et Sr/Ca sont proposés dans la littérature comme marqueurs de température mais dépendant également du Mg/Ca et du Sr/Ca de l'eau de mer dans les carbonates biogéniques (Tableau III.2 ; Weber 1973 ; Beck et al., 1992 ; Nürnberg et al., 1996 ; Elderfield and Ganssen, 2000 ; Rosenheim et al., 2004 ; Mouchi et al., 2013 ; Bougeois et al., 2014, 2016). Il existe aujourd'hui de nombreuses courbes de calibration reliant ces rapports à la température, mettant en évidence des effets vitaux prononcés et différents selon l'espèce, impliquant l'utilisation d'une équation de transfert spécifique à chaque espèce de foraminifère ou de bivalve. Au cours de ces dix dernières années, d'autres biais ont été mis en lumière, comme l'influence du pH (Lea, 2014) et de la salinité notamment dans les zones subtropicales (Arbuzewshi et al., 2010 ; Hönisch et al., 2013), rendant encore plus complexe l'utilisation de ces marqueurs de température qui nécessite donc une correction du pH environnemental et la connaissance précise de l'environnement où les organismes ont évolué (par ex. milieu estuarien, marin ouvert, lagunaire).

Rapport Élémentaire	Marqueurs
Mg/Ca	Température
Sr/Ca	
Li/Mg	
B/Ca	Salinité

Tableau III.2 : Rapports élémentaires utilisés pour les reconstitutions paléoenvironnementales.

De nouveaux marqueurs élémentaires ont par la suite été développés comme le rapport Li/Mg sur les foraminifères (Bryan et Marchitto, 2008), les coraux (Case et al., 2010 ; Raddatz et al., 2013 ; Montagna et al., 2014 ; Cuny-Guirrec et al., 2019) et les bivalves (Vihtakari et al., 2017) qui montre une relation exponentielle avec la température. Cependant, certaines incertitudes demeurent, comme les mécanismes d'incorporation du lithium et de magnésium dans la structure minéralogique lors des processus de biominéralisation ou encore les mécanismes expliquant le lien entre le rapport Li/Mg avec la température (Rollion-Bard et Blamart, 2015 ; Marchitto et al., 2018).

III.1.3. *État de préservation*

Avant toute analyse géochimique, il est nécessaire de s'assurer de la bonne préservation du matériel afin d'écartier tout risque de recristallisation qui pourrait engendrer la perte du signal primaire et l'impossibilité de déterminer les conditions environnementales réelles dans lesquelles les organismes ont biominéralisé leur coquille carbonatée. Plusieurs contrôles existent selon la minéralogie du matériel dont : la microscopie à cathodoluminescence (CL) principalement utilisée pour les coquilles calcitiques et la diffraction des rayons X (DRX) pour les coquilles aragonitiques (Figure III.3).

III.1.3.1. La microscopie à cathodoluminescence

Le contrôle de la préservation par microscopie à cathodoluminescence se réalise au niveau de la zone ligamentaire (crochet) pour les huitres (Langlet et al., 2006 ; Lartaud et al., 2006 ; 2010). En effet, cette zone principalement composée de calcite foliée est beaucoup plus résistante et moins sujette à la recristallisation. De plus, cette zone regroupe la totalité des stries de croissance minéralisées durant la vie de l'organisme. La cathodoluminescence (CL) correspond à l'émission de lumière du matériau lors de l'excitation par un faisceau d'électrons. La longueur d'onde de la lumière émise dépend de la structure du réseau cristallin et des centres émetteurs de lumière constitués par des défauts cristallins ou des éléments chimiques (appelés activateurs). Les observations microscopiques CL des crochets permettent ainsi de vérifier les défauts cristallins et d'évaluer l'état de conservation des échantillons (e.g. recristallisation, dissolution ; Figure III.2A) pour s'assurer que les concentrations en éléments obtenues et les rapports isotopiques reflètent le signal d'origine (Barbin, 2000 ; Pagel et al., 2000). Dans la calcite, Mn^{2+} est le principal activateur de luminescence provoquant l'émission de lumière de couleur jaune à orange (620 nm) (Michel et al., 1991) dont l'intensité est positivement corrélée

à la concentration de manganèse (de Rafélis et al., 2000 ; Habermann, 2002 ; Langlet et al., 2006). L'incorporation du manganèse peut être lié à deux processus :

- La recristallisation de l'échantillon avec pour conséquence une concentration possible de manganèse relativement élevée dans les zones crayeuses en association avec de gros cristaux de calcite et la perte de reconnaissance des stries de croissance (Figure III.3B). Cependant, l'incorporation de manganèse au cours de phase de recristallisation est dépendante de sa concentration dans le fluide diagénétique, ce qui peut occasionner des possibles biais à l'utilisation de la microscopie à cathodoluminescence si le fluide en question en contient très peu. Cette méthode facile d'application et non destructive permet tout de même d'éliminer une bonne partie des échantillons présentant une luminescence et peut être complétée par des mesures de concentration en d'autres éléments comme le fer et le strontium en cas de doute sur l'état de préservation du matériel. Cependant les mesures d'éléments nécessitent généralement beaucoup de carbonate par analyse.
- Un processus saisonnier où l'incorporation de manganèse dans calcite se fera préférentiellement pendant les mois d'été dans la calcite des coquilles d'huître (Lartaud et al., 2010). Cette alternance entre non luminescence et faible luminescence naturelle associée à la conservation des stries de croissance (qui la diffère des zones recristallisées ; Figure III.3B) peut être utilisée pour identifier les successions des saisons au cours de la vie de l'huître en utilisant la méthode décrite par Langlet et al. (2006) et Lartaud et al. (2006, 2010) : c'est la sclérochronologie par CL.

Les analyses CL ont été réalisées au Laboratoire Biogéosciences (Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon) avec un luminoscope ELM-3R couplé à un microscope LEICA MZ12 surmonté par une caméra Lumenera Infinity 3. La totalité des échantillons calcitiques analysés au cours de ce projet de thèse ont été examinés par microscopie à cathodoluminescence. Seuls les parties non luminescentes ou avec une luminescence liée aux processus saisonnier ont été analysées.

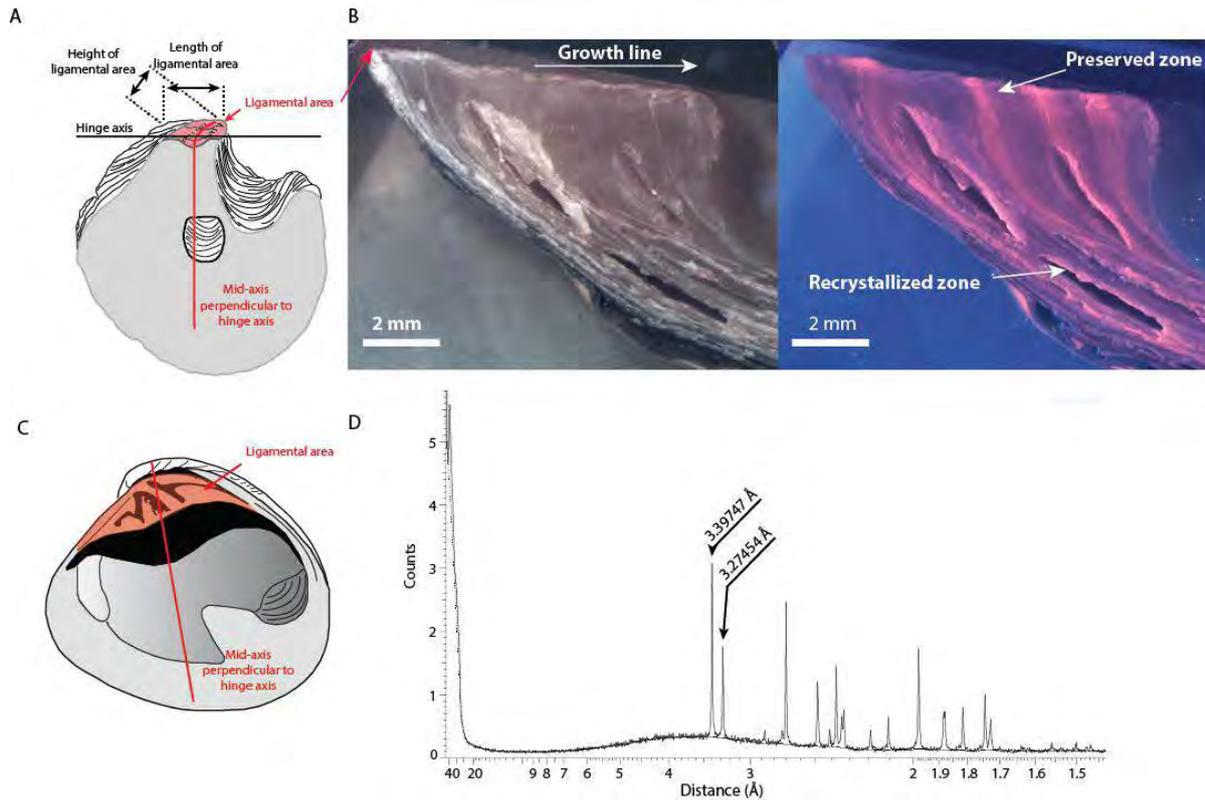


Figure III.3 : Étude de la préservation des coquilles selon leur minéralogie. A : Schéma d'une coquille d'huître calcitique et B : Étude de son état de préservation au niveau de la zone ligamentaire (crochet) à partir d'une observation par cathodoluminescence. C : Schéma d'une coquille aragonitique et D : Son diffractogramme montrant la préservation de sa minéralogie.

III.1.3.2. La diffraction des rayons X

Pour les coquilles aragonitiques (Figure III.3C), la méthode de microscopie à cathodoluminescence ne convient pas pour étudier la préservation. Comme précisé précédemment, l'élément chimique activateur de la luminescence est le Mn^{2+} . Cependant cet élément ne s'incorpore pas de la même façon dans la calcite et dans l'aragonite. Cette incorporation reste mineure dans la structure aragonitique, et la quantité de manganèse n'est donc pas suffisante pour être visible en microscopie à cathodoluminescence dont le seuil de détection est de l'ordre de 10 ppm (Habermann et al., 1998). Il existe tout de même une exception pour les organismes aragonitiques d'eaux douces (rivières et lacs) qui peuvent incorporer un peu plus de Mn^{2+} car cet ion est présent en plus grande quantité dans les eaux douces, ce qui permet d'observer une luminescence de couleur jaune à verte (Sommer, 1972 ; Hawkes et al., 1996 ; England et al., 2006). Cependant dans cette étude nous utiliserons uniquement des bivalves aragonitiques vivants en domaine côtier où les quantités de manganèse

restent moins importantes qu'en domaine continentale, il est donc nécessaire d'utiliser une autre méthode pour déterminer l'état de préservation du matériel.

Pour juger de la conservation de l'aragonite, la spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX) est recommandée pour savoir si la minéralogie aragonitique a été préservée. En effet, l'aragonite a une structure plus instable que la calcite et est donc plus sensible à la diagenèse. C'est pourquoi la conservation de cette minéralogie primaire sur un fossile est généralement gage de la bonne préservation de cet échantillon. Une petite partie de chaque coquille aragonitique a été broyée en fine poudre (~ 10 mg) à l'aide d'un pilon et d'un mortier et transférée sur une plaque de verre pour les analyses DRX. Chaque échantillon est analysé pendant 18 min avec un diffractomètre Bruker AXS D8 Endeavour au Laboratoire de Biogéosciences (Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon). Un diffractogramme est obtenu par échantillon et permet l'identification des pics caractéristiques des deux polymorphes de CaCO_3 . Les pics caractéristiques de l'aragonite sont situés à 3.396 Å et à 3.273 Å différents du pic situé à 3.036 Å caractéristique de la calcite. Seules les coquilles composées d'aragonite pure ont été utilisées pour les analyses isotopiques (Figure III.3D). Cette méthode reste tout de même moins précise que la microscopie à cathodoluminescence, car même si en cas de dissolution de l'aragonite celle-ci recristallise en calcite dans la plupart des cas, il existe quelques exceptions où l'aragonite primaire dissoute recristallise en aragonite secondaire. Comme ce mode de recristallisation aragonite-aragonite ne peut être mis en évidence à partir de la diffraction des rayons X, il est également nécessaire d'observer en microscopie optique chacune des coquilles aragonitiques pour déceler les possibles recristallisations (présence de cristaux secondaires entrecoupant les stries de croissance).

III.1.3.3. Préservation du signal Δ_{47}

Comme tout marqueur géochimique, le signal Δ_{47} peut être affecté par la diagenèse occasionnée lors de l'enfouissement des séries sédimentaires. Les mesures de Δ_{47} peuvent être impactées par un autre processus beaucoup plus subtil et difficilement identifiable lié à la diagenèse appelé réorganisation des liaisons chimiques à l'état solide. L'enfouissement des séries sédimentaires et la diagenèse associée peuvent générer une réorganisation à l'état solide (absence de dissolution et de recristallisation) dans les structures minérales carbonatées avec des substitutions d'isotopes dans les liaisons Carbone-Oxygène et produire la perte du signal primaire en Δ_{47} . Cependant, selon une étude ayant compilée les mesures de Δ_{47} réalisées sur les biocarbonates provenant de différentes périodes, la température limite de réorganisation totale et de réorganisation partielle à l'état solide semble augmenter avec l'âge de la série sédimentaire

(Henkes et al., 2018). Pour l'ère Cénozoïque, aucune réorganisation ne pouvait être démontrée si la température d'enfouissement ne dépasse pas les 100 à 110°C, une réorganisation partielle est présente entre 110 et 200°C et une réorganisation complète est démontrée lorsque la température dépasse les 200°C pour les biocarbonates (Henkes et al., 2018). Les différents sites d'âge Éocène-Oligocène n'ont subi qu'un enfouissement restreint. C'est notamment le cas de la série Paléogène du Bassin de l'Hampshire présentée pour l'Île de Wight (Angleterre), où le Bassin de l'Hampshire n'a subi qu'un enfouissement de l'ordre de quelques centaines de mètres impliquant des températures d'enfouissement peu élevées (Gale et al., 1999). Concernant les séries Paléogène du Nord de la Floride (États-Unis), les calcaires rencontrés ont été exposés à un environnement proche de la surface, mais n'ont pas encore atteint une profondeur d'enfouissement suffisante pour un compactage chimique intense et une réduction de la porosité associée d'après une étude sur l'état diagénétique et de préservation de la porosité des calcaires de Floride (Maliva et al., 2009). Les différents sites miocènes du Bassin Aquitain (France), des Bassins Liguro-Rhodano Provençaux (France) et de la Carrière de Willacoochee (États-Unis) ont un enfouissement limité. L'inhumation du Bassin Aquitain débute au Crétacé supérieur et se termine au Miocène-Pliocène. La température maximale est enregistrée entre 70 et 95°C et concerne le Crétacé supérieur (Fillon et al., 2013). La température d'enfouissement de la série sédimentaire du Miocène est donc beaucoup plus basse que celle des sédiments du Crétacé supérieur car ils sont moins enfouis. Concernant les bassins Méditerranéens, ces derniers n'ont rencontré qu'un enfouissement peu profond inférieur à 100 mètres (Reynaud et al., 2006; Hamon et al., 2013 ; Seibel et James, 2017) comme en témoigne l'absence de trace de compactage et l'absence de dépôts sédimentaires plus jeunes dans la région. De telles profondeurs d'enfouissement peu profondes (Choquette et James, 1990) garantissent que les sédiments n'ont pas rencontré une forte pression ou des températures élevées. La Floride étant une région peu tectonique au Miocène, la série sédimentaire présente au niveau de la carrière de Willacoochee n'a sans aucun doute subi un enfouissement limité qui ne dépassait pas les 100°C.

Les échantillons sélectionnés pour la totalité de ce projet de thèse couvrant la Transition Éocène-Oligocène et le Miocène moyen dans ces différents bassins n'ont donc pas été soumis à une réorganisation à l'état solide. Cette conservation du signal primaire en Δ_{47} permet ainsi de conclure que les températures calculées correspondront bien aux températures des environnements littoraux dans lesquels les différents bivalves analysés ont biominéralisé leur coquille.

III.2. Les Méthodes géochimiques

III.2.1. Les isotopes stables de l'oxygène

Le rapport isotopique de l'oxygène est utilisé depuis près d'un siècle pour reconstruire les variations de température au cours des temps géologiques (Urey, 1948 ; Epstein et al., 1951). Ce rapport isotopique peut être utilisé aussi bien sur du matériel biogène phosphaté comme des dents de poissons et de mammifères marins (Pucéat et al., 2007 ; Dera et al., 2009) que carbonaté comme les foraminifères (benthiques et planctoniques), les mollusques (bivalves, gastéropodes, céphalopodes), les brachiopodes, les bryozoaires et les coraux pour reconstruire les températures des eaux profondes (BWTs) ou de surface (SSTs). Il peut également être utilisé pour reconstruire les températures atmosphériques (MATs) à partir de spéléothèmes, paléosols, dents et os de mammifères terrestres ou gastéropodes d'eaux douces.

III.2.1.1. Principe de thermodépendance

Ce marqueur géochimique se base sur le fractionnement thermodynamique qui apparaît entre les isotopes de l'oxygène : (^{16}O (99,757 %), ^{17}O (0,038 %) et ^{18}O (0,205 %)) lors de la précipitation d'un carbonate (nous restons focalisés ici sur l'application aux carbonates dans ce travail). La composition isotopique en oxygène d'un carbonate est exprimée par le rapport entre l'isotope le plus lourd (^{18}O) et l'isotope le plus léger et abondant (^{16}O) par rapport à un standard international VPDB (*Vienna PeeDee Belemnite*, exprimé en ‰).

$$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = \left[\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{ech}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{std}} - 1 \right] * 1000$$

Au cours des dernières années, plusieurs équations de thermodépendance ont été proposées dans la littérature liant le $\delta^{18}\text{O}$ du carbonate à la température de l'eau dans laquelle il a précipité (Figure III.4). Ces équations sont basées soit à partir de la calcite inorganique produite en laboratoire (Kim et O'Neil 1997 ; Watkins et al., 2014), soit à partir d'organismes à test ou coquille carbonatés (calcitique / aragonitique) comme les foraminifères benthiques et planctoniques (Shakleton, 1974 ; Erez et Luz, 1983 ; Bemis et al., 1998), les mollusques (Anderson et Arthur, 1983 ; Grossman et Ku, 1986 ; Kobashi et Grossman, 2003) ou les coraux (Weber et Woodhead, 1970 ; Juillet-Leclerc et Schmidt, 2001). Cependant, les équations proposées pour chacun de ces biocarbonates sont utilisables uniquement sur la famille ou l'espèce en question. Par exemple, il existe même plusieurs équations de thermodépendance

réalisées sur plusieurs espèces de coccolithophoridés. En effet, ces micro-organismes peuvent induire des effets vitaux pouvant impacter le rapport isotopique de l'oxygène (différence entre le $\delta^{18}\text{O}$ d'un biocarbonate et d'un carbonate de synthèse précipité dans les mêmes conditions physico-chimiques). Ainsi, pour une température donnée, il est possible d'obtenir un fractionnement de l'ordre de 5 ‰ pour deux espèces différentes de coccolithophoridés (Dudley et al., 1986). Hormis les coccolithophoridés d'autres espèces comme les coraux peuvent précipiter en déséquilibre isotopique sous l'influence d'effets cinétiques et/ou métaboliques (McConnaughey, 1989a, 1989b).

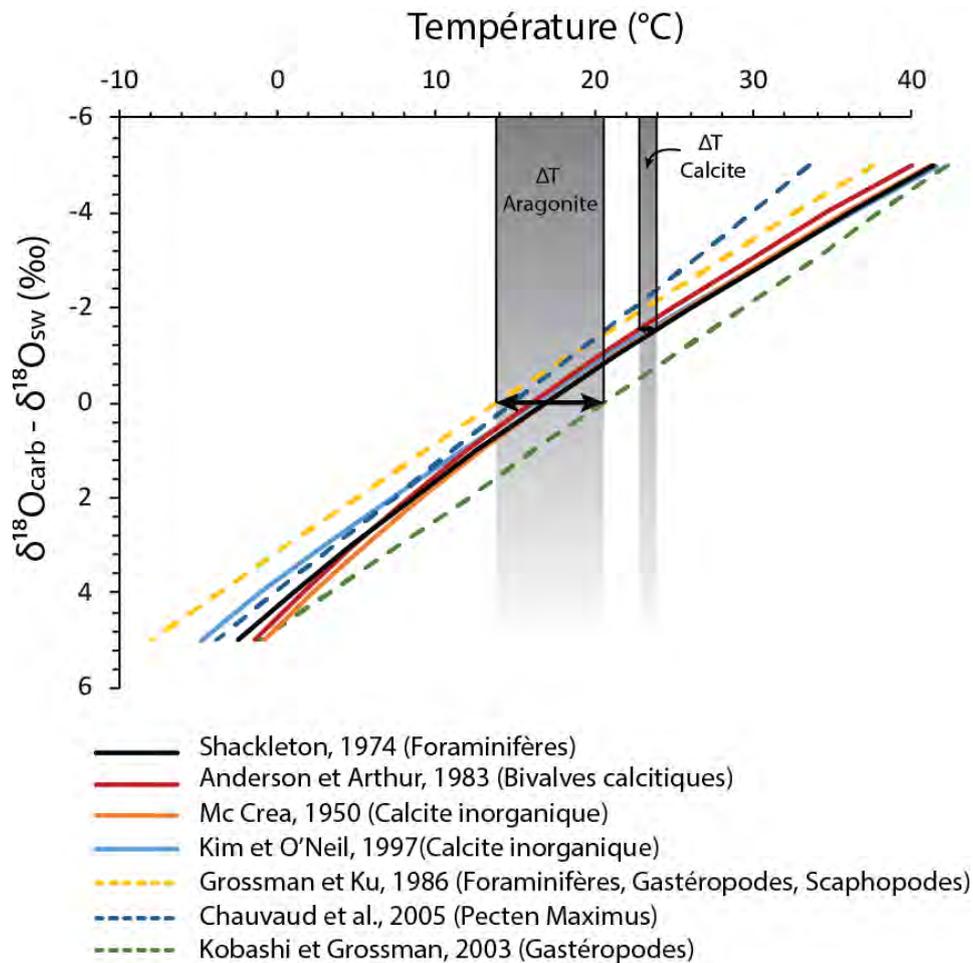


Figure III.4 : Représentation des équations de thermodépendances proposées pour l'aragonite et la calcite les plus utilisées dans la littérature.

La plupart des mollusques et plus spécifiquement des bivalves ne montrent pas d'effets vitaux prononcés pouvant produire un déséquilibre isotopique pour l'oxygène car il peut y en avoir pour le carbone) (Wefer et Berger, 1991 ; Lee et Carpentier, 2001), bien que des effets vitaux aient été mis en évidence sur certaines espèces de rudistes (Steuber, 1999). Il est ainsi largement considéré que les bivalves secrètent, sauf exception, leur coquille proche de

l'équilibre avec l'eau de mer (Epstein et al., 1953 ; Krantz et al., 1987 ; Surge et al., 2001 ; Elliot et al., 2003). Pour cette étude nous utiliserons l'équation de thermodépendance proposée par Anderson et Arthur (1983) pour les bivalves calcitiques (Équation 1) :

$$T(^{\circ}C) = 16 - 4.14 * (\delta^{18}O_c - \delta^{18}O_{sw}) + 0.13 * (\delta^{18}O_c - \delta^{18}O_{sw})^2 \text{ Eq. 1}$$

et l'équation de Kobashi et Grossmann (2003) pour les bivalves aragonitiques (Équation 2):

$$T(^{\circ}C) = 20.6 - 4.34 * (\delta^{18}O_a - \delta^{18}O_{sw}) \text{ Eq. 2}$$

III.2.1.2. Le $\delta^{18}O$ de l'eau de mer

La composition isotopique d'un biocarbonate dépend donc de la température mais aussi du $\delta^{18}O$ de l'eau de mer ($\delta^{18}O_{sw}$) dans laquelle l'organisme a précipité sa coquille. Cependant, dans le cas des reconstitutions de températures marines passées, il peut être difficile de déterminer avec exactitude le $\delta^{18}O_{sw}$ dans laquelle le foraminifère ou encore le mollusque a précipité sa coquille. Le $\delta^{18}O_{sw}$ exprimé en ‰ par rapport au standard SMOW (*Standard Mean Ocean Water*) pour l'océan ouvert varie actuellement à la surface du globe entre -3 et 2 ‰ mais aussi au cours des temps géologiques (Figure III.5).

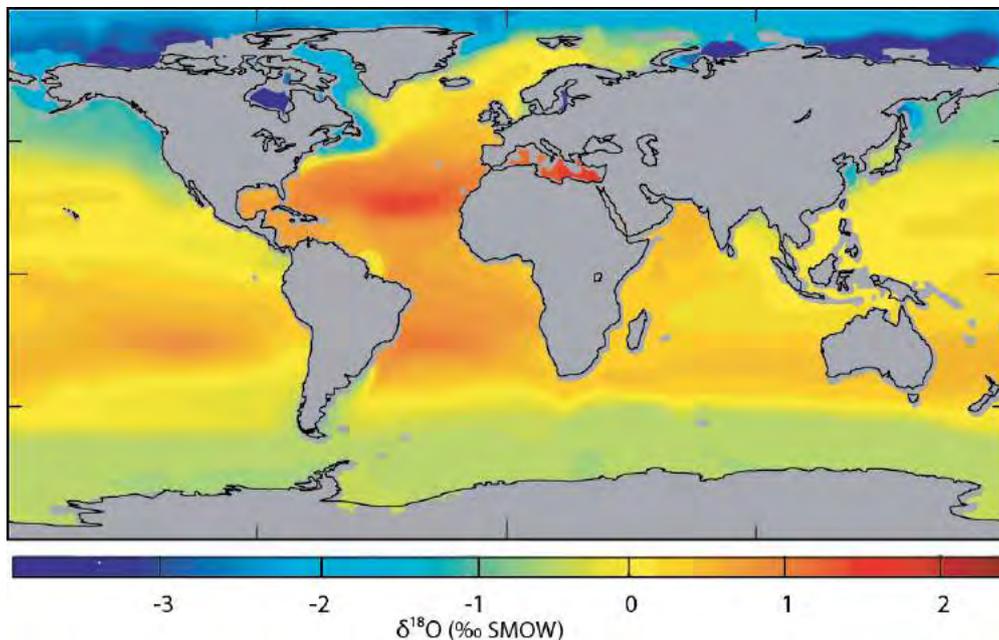


Figure III.5 : Représentation de la variation en $\delta^{18}O$ de l'eau de mer (‰ SMOW) actuelle à la surface du globe (d'après LeGrande et Schmidt, 2006).

La valeur moyenne du $\delta^{18}O$ de l'océan dans son ensemble pour une période donnée dépend principalement du volume de glace continentale permanente accumulée au niveau des

pôles (calottes polaires). L'effet des glaciations continentales sur la composition isotopique des océans dérive directement du fractionnement isotopique dans le cycle météorologique. Les précipitations aux hautes latitudes sont significativement appauvries en ^{18}O par rapport aux eaux océaniques. Par conséquent, quand les glaciers continentaux se développent et grossissent, le ^{16}O est préférentiellement retiré de l'eau de mer et le $\delta^{18}\text{O}$ augmente dans les océans résiduels ; la réciproque est également valable quand les calottes polaires fondent. Lors de la dernière période chaude sans glace dite de « greenhouse » le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ global était proche de -1 ‰ (Kennett et Shackleton, 1975) et à contrario lors de la dernière période froide actuelle dite de « icehouse », le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ est plus élevé avec des valeurs proches de 0 ‰ (Figure III.6A).

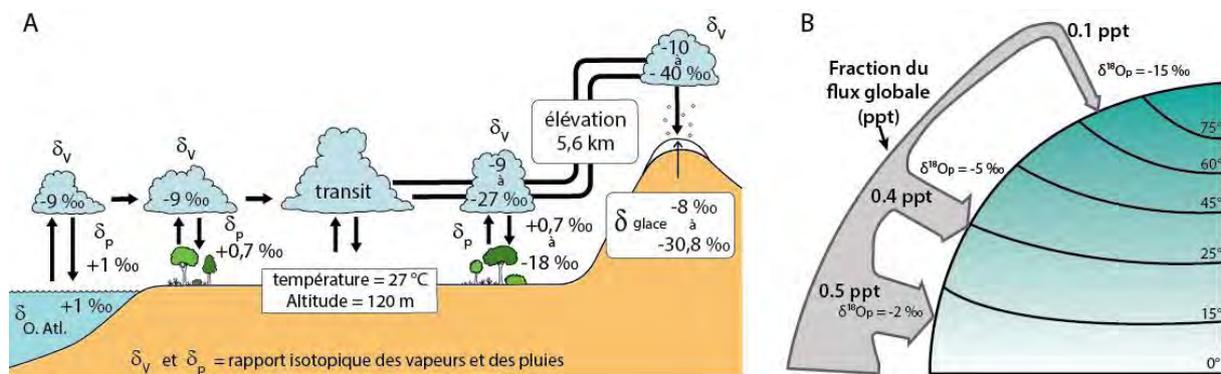


Figure III.6 : A : Variation de la quantité relative de la composition isotopique des précipitations et de l'évaporation avec l'altitude (Renard et al., 2018) ; B : Variation de la quantité relative et de la composition isotopique des précipitations atmosphériques avec la latitude (d'après Craig et Gordon, 1965).

Pour une période donnée, le $\delta^{18}\text{O}$ de l'océan n'est pas homogène dans les eaux de surface mais présente une variabilité spatiale qui est directement liée au bilan entre évaporation et apports d'eaux douces. En effet, lors de l'évaporation la vapeur d'eau est appauvrie en ^{18}O par rapport à l'eau de mer dont elle est issue. Une fois les nuages formés, les condensations successives l'appauvrissent davantage en ^{18}O , l'eau liquide étant enrichie en cet isotope par rapport à la vapeur d'eau lors de la condensation (Figure III.6A et III.6B). Le $\delta^{18}\text{O}$ d'un nuage diminue ainsi au cours des condensations successives, et donc celui des précipitations qui en sont issues également. Les eaux météoriques ont ainsi un $\delta^{18}\text{O}$ très largement négatif. Leur apport dans des eaux de surface océanique a donc pour effet de diminuer le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux océaniques. Le rapport évaporation/précipitation impacte donc le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de surface océaniques qui peut atteindre des valeurs très positives entre 1 et 2 ‰ dans les régions à forte évaporation qu'elles soient dans l'océan ouvert comme l'Océan Atlantique Equatorial ou confinées comme la Mer Méditerranée (Figure III.4). Au contraire, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ peut aussi

diminuer notamment au niveau du pôle Nord où il peut atteindre -3 ‰ (Figure III.5) dans l'océan ouvert, ou des valeurs plus négatives encore dans des milieux côtiers, en particulier proches d'estuaires ou de deltas.

III.2.1.3. La salinité

La salinité étant également gouvernée par le bilan entre évaporation et apports d'eaux douces, la salinité et le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de surface océaniques co-varient. La relation entre ces deux paramètres est cependant différente selon la zone géographique concernée (Figure III.7), car elle dépend de la composition isotopique de l'eau douce apportée au mélange, qui est plus négative aux hautes qu'aux basses latitudes. Au premier ordre, l'évaporation intense dans la zone intertropicale (région des alizés) fait augmenter les valeurs $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ et de salinité, tandis que les précipitations intenses aux latitudes équatoriales abaissent les valeurs $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ et de salinité. Aux hautes latitudes, l'eau de fonte des glaciers entrant dans l'océan a des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ très faibles, de sorte que les rapports isotopiques de l'oxygène sont en conséquence plus fortement affectés que la salinité. En revanche, la formation de glace de mer, un processus particulièrement important près des pôles notamment en Mer de Weddell au large de l'Antarctique, affecte la salinité plus fortement que le rapport isotopique de l'oxygène. En effet, le fractionnement isotopique de l'oxygène entre la glace et l'eau de mer est négligeable (O'Neil, 1968), mais la formation de glace (qui ne contient globalement pas ou peu de sel) augmentera fortement la salinité de l'eau liquide restante. La salinité de l'eau environnante augmente ainsi tandis que sa valeur $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ diminue très légèrement.

De ce fait, il existe plusieurs équations linéaires avec des pentes différentes reliant le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ et la salinité pour chaque océan (Figure III.7). Pour réaliser des reconstitutions de paléosalinités, il est donc primordial de déterminer la paléolatititude de la zone d'étude ainsi que sa paléogéographie (mer ouverte, fermée etc.) de la période géologique considérée afin de choisir au mieux l'équation reliant le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ à la salinité.

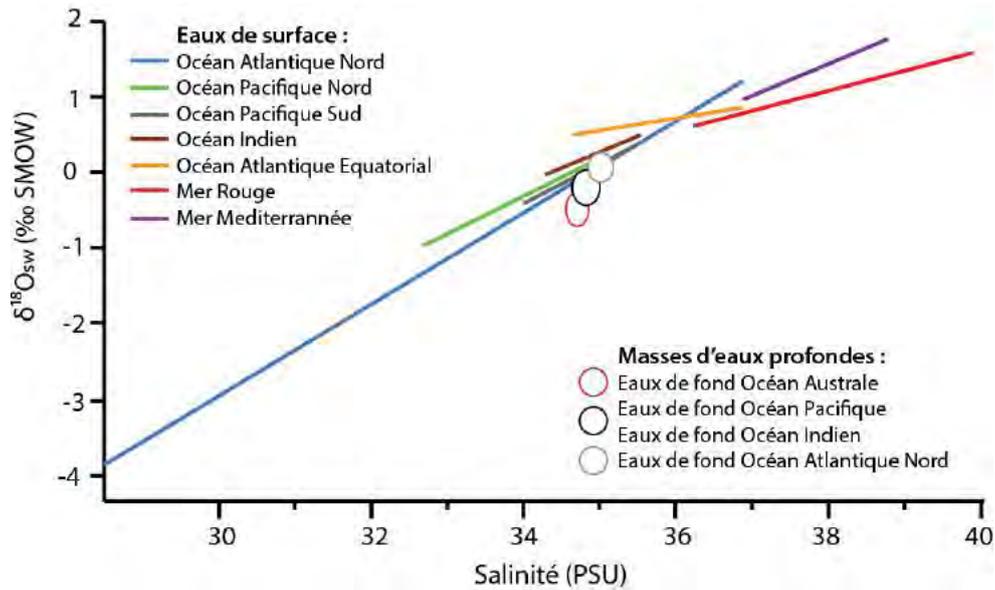


Figure III.7 : Variation du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ en fonction de la salinité par océan pour les eaux de surface et les eaux de fond (modifiée d'après Railsback et Anderson, 1989).

III.2.1.4. Méthode analytique

Seulement 30 à 40 μg de poudre de carbonate sont nécessaires pour réaliser les mesures géochimiques en $\delta^{18}\text{O}$. Les poudres carbonatées sont dissoutes avec de l'acide phosphorique à 100 % à 70°C en utilisant une ligne de préparation KIEL IV Carbonate Device couplée à un spectromètre de masse Delta V Plus au laboratoire Biogéosciences (Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon). Les compositions isotopiques de l'oxygène ont été corrigées de la dérive instrumentale et sont rapportées dans la notation standard delta « δ » par rapport au VPDB (*Vienna PeeDee Belemnite*) en ‰ en attribuant une valeur $\delta^{18}\text{O}$ de -2,20 ‰ au standard NBS19. La reproductibilité externe est inférieure à $\pm 0,08$ ‰ (1 σE) pour les isotopes d'oxygène, basée sur la répliquabilité du standard de NBS19 mesuré tout au long des analyses.

III.2.2. *Les « clumped isotopes »*

III.2.2.1. Principe de thermodépendance

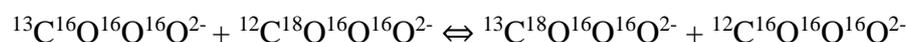
Depuis une dizaine d'années, l'abondance des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ dans les carbonates, exprimée par la notation Δ_{47} , a été reliée à la température de précipitation du minéral (Ghosh et al 2006 ; Eiler, 2007, 2011). Cette méthode est basée sur la quantification d'anomalies statistiques dans l'abondance des isotopologues d'un carbonate doublement substitués ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{2-}$) par rapport à une distribution aléatoire d'isotopes. Les isotopologues sont des molécules qui diffèrent dans l'identité isotopique d'un ou plusieurs de leurs atomes constitutifs (Eiler, 2007). Par exemple, la molécule de CO_2 a 12 isotopologues et la plus courante est

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (98,40 %) (Tableau III.3). Les isotopologues à substitution simple sont des molécules avec un isotope commun étant substitué par un isotope rare, tel que $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (1.11 %), $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ (748 ppm) et $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (0,40%) (Tableau III.3). Les isotopologues multi-substitués (appelé « clumped isotopes ») sont des molécules contenant deux isotopes rares ou plus. Les clumped isotopes ont une très faible abondance par rapport aux autres isotopologues.

m/z	Isotopologues	Abondance relative	Substitution
44	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	98.40%	Non substitué
45	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	1.11%	Substitution simple
45	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	748 ppm	
46	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	0.40%	
46	$^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	8.4 ppm	Substitution multiple Ou « Clumped isotopes »
46	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$	0.142 ppm	
47	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	44.4 ppm	
47	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	1.50 ppm	
47	$^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$	1.60 ppb	
48	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	3.96 ppm	
48	$^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	16.8 ppb	
49	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	44.5 ppb	

Tableau III.3 : Abondance stochastique des isotopologues du dioxyde de carbone dans l'atmosphère à 25°C (Eiler, 2007).

Ces anomalies dans l'abondance des isotopologues doublement substitués peuvent être considérées comme le reflet des réactions d'équilibre se produisant dans les phases aqueuses et / ou minérales, telles que :



Pour des raisons physiques fondamentales, la partie droite de cette réaction est favorisée thermodynamiquement et sa constante d'équilibre (K_{eq}) correspondante varie avec la température (Schauble et al., 2006). En effet, K_{eq} tend vers 1 à haute température (les isotopes sont répartis aléatoirement au sein des liaisons) et à contrario augmente quand la température diminue (plus la température diminue, plus la formation de liaisons rares d'isotopes lourds ^{13}C - ^{18}O est favorisée). Par conséquent, les minéraux carbonatés précipitant dans des conditions proches de l'équilibre isotopique devraient contenir une abondance légèrement plus élevée de liaisons rares ^{13}C - ^{18}O par rapport à celles prévues avec une distribution stochastique (ou aléatoire) des isotopes. Cette anomalie statistique devrait donc diminuer systématiquement avec la température de cristallisation et peut être conservée au cours des temps géologiques en l'absence de diagénèse et de redistribution des isotopes à l'état solide (Eiler, 2011 ; Passey et Henkes, 2012 ; Stolper et Eiler, 2016). Ne pouvant mesurer directement l'abondance des liaisons ^{13}C - ^{18}O dans les carbonates à partir des techniques analytiques actuelles, il est nécessaire de réaliser une digestion du carbonate avec de l'acide phosphorique pour mesurer l'abondance des liaisons rares sur le CO_2 généré par la réaction suivante :



Cette réaction préserve aussi cette anomalie, de sorte que la température de calcification peut être estimée en mesurant avec précision le Δ_{47} exprimé en ‰, défini comme la surabondance statistique de CO_2 de masse 47 (Ghosh et al., 2006).

$$\Delta_{47} = \left[\left(\frac{R^{47}}{R^{47*}} - 1 \right) - \left(\frac{R^{46}}{R^{46*}} - 1 \right) - \left(\frac{R^{45}}{R^{45*}} - 1 \right) \right] * 1000$$

Avec R^{47} , R^{46} et R^{45} les rapports d'abondance des isotopologues de masse 47, 46, 45 par rapport à l'abondance de l'isotopologue de masse 44. R^{47*} , R^{46*} et R^{45*} sont ces mêmes rapports avec une distribution aléatoire.

La différence principale entre les thermomètres $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} est que ce dernier ne nécessite aucune hypothèse concernant la composition isotopique en oxygène de la phase aqueuse dans laquelle précipite le carbonate. Cet avantage certain permet à ce thermomètre d'être utilisé dans de nombreuses branches que comptent les géosciences comme la paléoclimatologie, l'histoire diagenétique et thermique des roches crustales si celle-ci est inférieure à 200°C ou encore les processus de minéralisation.

Au cours des dix dernières années, de nombreuses calibrations ont été proposées pour relier le Δ_{47} à la température pour les carbonates inorganiques (Ghosh et al., 2006 ; Dennis et Schrag 2010 ; Tang et al., 2014 ; Tripathi et al., 2015 ; Bonifacie et al., 2017) et carbonates biogéniques comme les coraux (Saenger et al., 2012 ; Kimball et al., 2013), otolithes de poissons, brachiopodes (Dennis et al., 2013 ; Came et al., 2014), mollusques (Henkes et al., 2013 ; Eagle et al., 2013), foraminifères et coccolithes (Tripathi et al., 2010 ; Katz et al., 2017 ; Peral et al., 2018 ; Piasecki et al., 2019 ; Meinicke et al., 2020). Cependant, il existe plusieurs écarts entre les courbes de calibrations (Figure III.8). Ces écarts conduisent à des incertitudes lors de la conversion de Δ_{47} en températures. L'origine de ces écarts reste encore débattue, mais pourrait inclure la préparation d'acide phosphorique, la purification du gaz de référence (CO_2), les standards utilisés, les méthodes de traitement des données (Kelson et al., 2017), le nombre de replicas par échantillons, le nombre total d'échantillon et la plage de températures considérée (Fernandez et al., 2017).

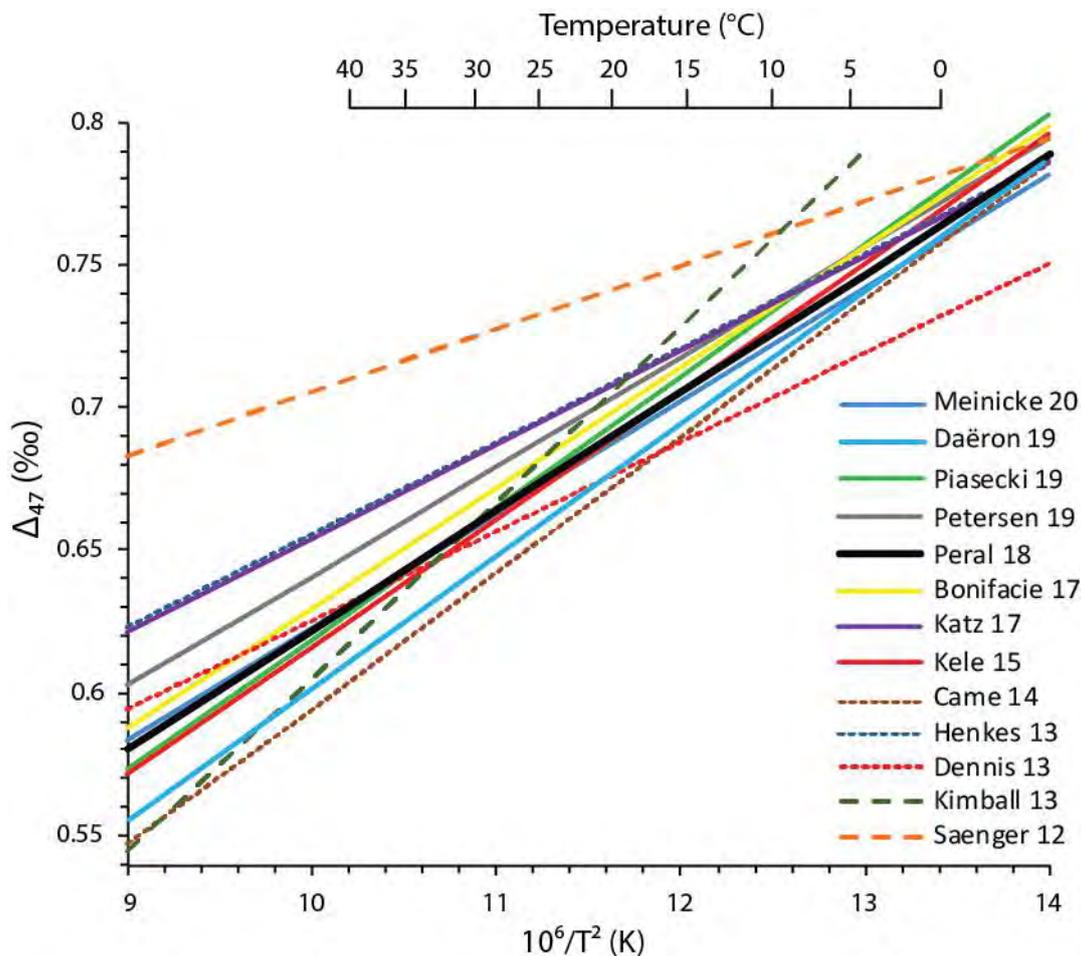


Figure III.8 : Représentation des courbes de calibrations, les plus récentes et connues dans la littérature, réalisées sur les coraux (grands tirets), mollusques et brachiopodes (petits tirets) et sur les foraminifères, coccolithes et calcite inorganique (trait pleins).

Dans cette étude, nous utiliserons la calibration proposée par Peral et al., 2018 (Equation 3) qui a été élaborée au LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat, Gif-Sur-Yvette), laboratoire où les données de Δ_{47} présentées dans ce manuscrit ont été acquises afin de s'affranchir de tous les biais présentés ci-dessus. De plus, une seconde calibration réalisée sur les bivalves dans le même laboratoire est similaire à celle proposée sur les foraminifères (Huyghe et al., en préparation).

$$\Delta_{47}(\text{‰}) = 41.63 * \frac{10^3}{T^2} + 0.2056 \text{ Eq. (3)}$$

III.2.2.2. Méthode analytique

La poudre de carbonate est dissoute dans un bain d'acide phosphorique concentré à 103 % à 90°C pendant 15 minutes. Après élimination de l'eau grâce à un piège cryogénique, le CO₂ dégagé par la réaction traverse une colonne Porapak Q (Maille 50/80, longueur 1 m, DI 2,1 mm) maintenue à - 20°C sous un flux d'hélium 6.0 (25 ml / min). Le CO₂ est ensuite collecté quantitativement par piégeage cryogénique et transféré par expansion de gaz dans un spectromètre de masse à double entrée Isoprime 100 équipé de six cages de Faraday (m/z 44 à 49). Chaque analyse dure environ 3 heures, pendant lesquelles le gaz produit par dissolution de l'échantillon et le gaz de référence s'écoulent dans la source dans leurs réservoirs correspondant de 10 mL, à travers une paire de capillaires en silice (longueur 65 cm, DI 110 µm). Toutes les 20 minutes, les pressions des gaz sont ajustées pour atteindre un courant de masse 44 de 40 nA, avec des différences entre les deux gaz, généralement inférieures à 0,1 nA. Les courants sont mesurés pour toutes les cages de Faraday pour les masses élevées (m/z 45 à 49) avant et après chaque ajustement de pression, avec du gaz s'écoulant dans la source, et se sont révélés fortement corrélés avec le courant de masse 44. Les valeurs de courant ionique ont été corrigées à l'aide des paramètres de correction IUPAC ¹⁷O (Brand et al., 2010) pour calculer les valeurs $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ et Δ_{47} « brutes » pour chaque analyse. La composition isotopique ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) du gaz de référence utilisé a été calculée sur la base des valeurs en $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ du standard carbonaté ETH-3 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1.71 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -1.78 \text{ ‰}$, Bernasconi et al., 2018) et d'un facteur de fractionnement du $\delta^{18}\text{O}$ de 1.008176 (Das Sharma et al., 2002). Trois standards carbonatés, ETH-1 à ETH-3 (Meckler et al., 2014 ; Bernasconi et al., 2018), ont ensuite été utilisés pour convertir les valeurs Δ_{47} brutes en valeurs Δ_{47} « absolues », en suivant la procédure décrite par Daëron et al. (2016). Les valeurs nominales de Δ_{47} pour ces standards sont celles proposées par Bernasconi et al. (2018) en utilisant les paramètres IUPAC: 0.258 ‰ pour ETH-1, 0.256 ‰ pour ETH-2 et 0.691 ‰ pour ETH-3.

III.2.2.3. Traitement des données « brutes » de Δ_{47}

Le traitement des données de Δ_{47} « brutes » sortant du spectromètre de masse est ensuite réalisé à partir de la procédure décrite par Daëron et al. (2016). La conversion des valeurs de Δ_{47} « brutes » en Δ_{47} « absolues » contrainte par les gaz standards thermodynamiques peut être décrite par la relation suivante :

$$\Delta_{47}^{raw} = a * \Delta_{47}^{absolute} + b * \delta_{47} + c$$

Où Δ_{47}^{raw} et δ_{47} sont des valeurs mesurées (données par le spectromètre de masse), a , b et c sont des paramètres inconnus (pouvant varier entre chaque session d'analyse) ; $\Delta_{47}^{absolute}$ est la valeur absolue du Δ_{47} connue pour chacun des standards ETH-1, ETH-2 et ETH-3 et inconnue pour les échantillons.

Définition des paramètres de l'équation polynomiale de Taylor de 2nd ordre :

- Le paramètre a est appelé « scrambling factor » et est essentiellement lié à l'usure du filament présent dans la source du spectromètre de masse. En effet, celui-ci dépend de l'âge du filament et de la pression employée lors des analyses. Lorsque le filament est jeune a va tendre vers 1, plus celui-ci vieillit plus a va tendre vers 0. Cette diminution de a au cours de la vie du filament est principalement due à l'augmentation du nombre de molécule se cassant et se reformant de façon stochastique et la diminution des liaisons rares.
- Le paramètre b est un paramètre de non linéarité compositionnel correspondant au bruit électrique et aux électrons pouvant se déplacer. Celui-ci serait égal à 0 si le gaz de référence n'avait pas de masse 47. Ce paramètre est proportionnel au δ_{47} mesuré.
- Le paramètre c représente le décalage entre un gaz de référence stochastique et un gaz de référence non stochastique.

Pour déterminer les paramètres a , b , c pour les standards et a , b , c et Δ_{47} pour les échantillons inconnus un code statistique a été réalisé afin de trouver les meilleurs paramètres à partir de la méthode des moindres carrées. Cette technique statistique consiste à donner aux paramètres des valeurs initiales puis de comparer le Δ_{47}^{raw} prédit par ces paramètres initiaux avec le Δ_{47}^{raw} observées à partir de la relation suivante :

$$\chi^2 = \sum (\Delta_{47}^{raw} \text{ observé} - \Delta_{47}^{raw} \text{ prédit})^2$$

Le but de ce code statistique est de faire varier les paramètres inconnus jusqu'à obtenir la plus petite valeur de χ^2 .

III.2.2.4. Incertitudes sur les valeurs de Δ_{47}

La reproductibilité interne est en lien direct avec le spectromètre utilisé. Elle peut être définie lors de l'analyse d'un réplica d'échantillon, où chaque réplica est analysé pendant 2h40 entrecoupé de 20 minutes de pompage. Pendant l'analyse, le spectromètre va réaliser 120 mesures de Δ_{47} sur lesquelles une déviation standard va être calculée. Pour l'Isoprime 100 utilisé dans cette étude, la variation standard oscille entre 6 et 7 ppm pour chaque réplica, mais il s'agit uniquement d'une valeur permettant de vérifier le bon fonctionnement et la stabilité du spectromètre de masse et n'est pas incluse dans l'estimation des barres d'erreur des valeurs de Δ_{47} dépendant uniquement de la reproductibilité externe.

La reproductibilité externe correspond à la déviation standard mesurée sur un échantillon (comptant plusieurs réplicas). Il est possible d'évaluer la reproductibilité externe à long terme des mesures de Δ_{47} sur la base d'analyses répétées des standards ETH-1, ETH-2 et ETH-3 et des échantillons au cours d'une session d'analyse par l'équation:

$$\sigma^2 = \frac{\sum(x_r - \bar{x}_s)^2}{N_r - N_s}$$

Où σ est une estimation de la reproductibilité externe à long terme, x_r sont les valeurs pour chaque mesure de replica de tous les échantillons et standards, \bar{x}_s est la valeur moyenne pour le standard ou échantillon correspondant, N_r est le nombre total de réplica de l'échantillon ou du standard analysé et N_s est le nombre total d'échantillon et standard considéré.

Ainsi les barres d'erreur associés aux mesures de Δ_{47} sont principalement contrôlées par la reproductibilité externe des échantillons et des standards mais aussi dans une moindre mesure par l'estimation des paramètres a , b et c décrit plus haut.

III.2.3. *Les isotopes stables du strontium*

Le strontium est un élément chimique possédant 4 isotopes stables qui représentent la totalité du strontium naturel présent sur Terre : ^{84}Sr (0,56%), ^{86}Sr (9,86%) ^{87}Sr (7,0%) et le ^{88}Sr (82,58%). Le ^{87}Sr est un isotope du strontium radiogénique stable formé à partir d'une désintégration β du ^{87}Rb qui a une demi-vie de l'ordre de 10^{10} ans. L'abondance de cet isotope est exprimée par convention par rapport à l'abondance de l'isotope stable ^{86}Sr . La composition

isotopique du strontium apporté par l'érosion continentale dépend de la nature du matériel érodé. Les compositions isotopiques de ces sources de strontium dépendent de leur âge et du rapport de leurs abondances élémentaires de l'isotope parent radioactif (^{87}Rb) à l'isotope fils radiogénique (^{87}Sr). Les éléments incompatibles passant préférentiellement de la roche au magma lors d'une fusion partielle, et sachant que le rubidium est un élément un peu plus incompatible que le strontium, la croûte formée à partir de magma sera plus enrichie en rubidium que le manteau résiduel découlant de la fusion partielle. Ainsi, la croûte continentale s'est développée avec un rapport Rb/Sr (et $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$) plus élevé que le manteau supérieur. Par conséquent, l'évolution de ces deux réservoirs géochimiques avec le temps conduit à des compositions isotopiques distinctement différentes : des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus élevés dans la croûte continentale que dans le manteau supérieur (Figure III.9).

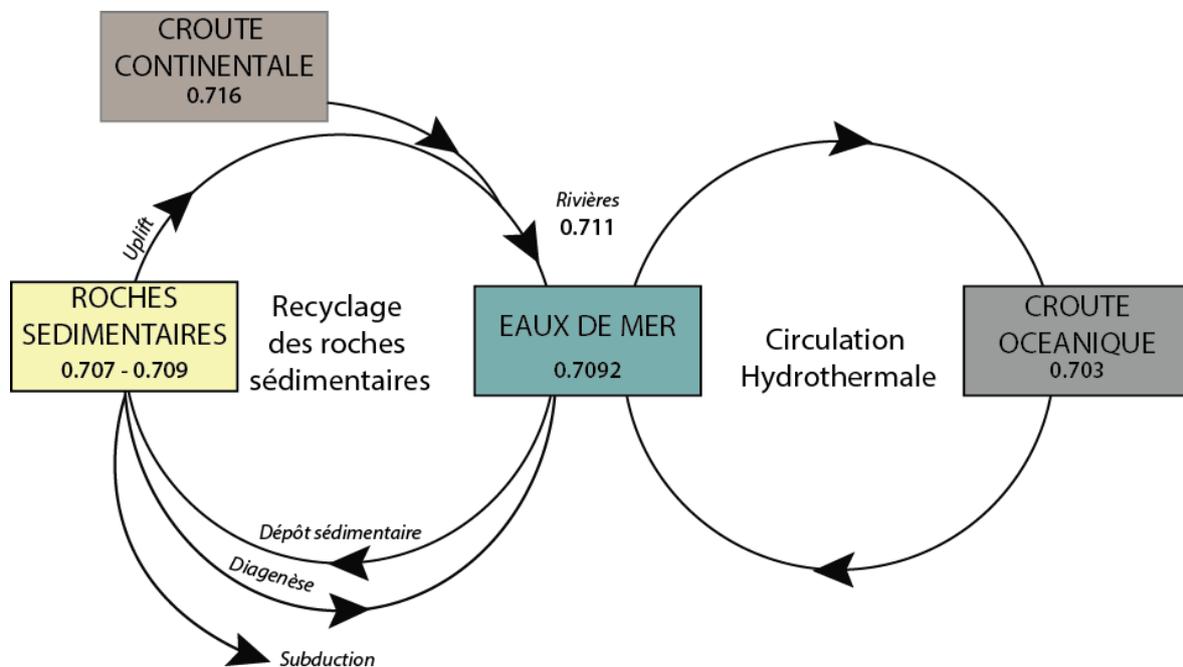


Figure III.9 : Schéma simplifié du cycle géochimique marin du strontium (d'après Elderfield, 1986).

La composition isotopique en strontium de l'océan est gouvernée par l'activité hydrothermale des dorsales océaniques, qui apportent à l'océan du strontium peu radiogénique du manteau supérieur, et par l'érosion des continents qui apportent à l'océan du strontium radiogénique par l'intermédiaire des fleuves, rivières, et eaux souterraines (Figure III.9 ; Faure, 1986 ; Taylor et Lasaga, 1999).

III.2.3.1. Double emploi du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

L'augmentation de la résolution de la courbe du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer a incité à utiliser ce rapport pour corrélérer et dater des séries sédimentaires aux hautes et basses latitudes, correspondant à tous type d'environnement marin : de l'environnement profond à peu profond et de marin ouvert à restreint (Koepnick et al., 1988). La méthode est basée sur le fait que la précipitation de carbonate biogénique (des coquilles de mollusques et de foraminifères) et de phosphate (dents et arêtes de poissons) ne fractionnent pas les isotopes du strontium incorporés dans leurs squelettes par rapport à l'eau dans laquelle ils vivent (DePaolo et Ingram, 1985 ; Schmitz et al., 1991). Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer change au cours du temps géologique, reflétant la variation des flux de strontium provenant de sources avec des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ distincts. De plus, pour une période donnée, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ marin est homogène dans l'océan en raison du temps de résidence relativement long du strontium dans les océans (~ 2,5 Ma), supérieur au temps de mélange des masses d'eaux océaniques (DePaolo et Ingram, 1985 ; Hodell et al., 1989). Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ carbonates et phosphates anciens peut donc être comparé à la courbe marine globale du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pour fournir des estimations d'âge pour une grande partie du Phanérozoïque (Figure III.10).

Mais l'utilisation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ comme outil de datation montre certains biais. Tout d'abord l'effet de la diagénèse sur un carbonate ou phosphate biogénique peut entraîner une perte du signal primaire en strontium, et donner un âge faussé même si de nombreuses techniques existent afin de juger la préservation du matériel à dater (Carroll et Lerche, 1990 ; Bryant et al., 1992 ; Kaufman et al., 1993). Des études paléocéologiques (Schmitz et al., 1991) et sur la chimie des océans (Muller et al., 1990 ; Ingram and Sloan, 1992 ; Andersson et al., 1994) ont démontrées que dans les environnements très proximaux, où des arrivées d'eaux douces par les rivières, fleuves ou nappes d'eaux souterraines sont présentes, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer peut être impacté par ces apports. En effet, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des eaux de ruissellement est défini par le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des roches exhumées dans le bassin versant ou des roches d'aquifère (Chaudhuri and Clauer, 1986 ; Goldstein and Jacobsen, 1987 ; Palmer and Edmond, 1989, 1992) et est souvent très différent du signal global de l'eau de mer.

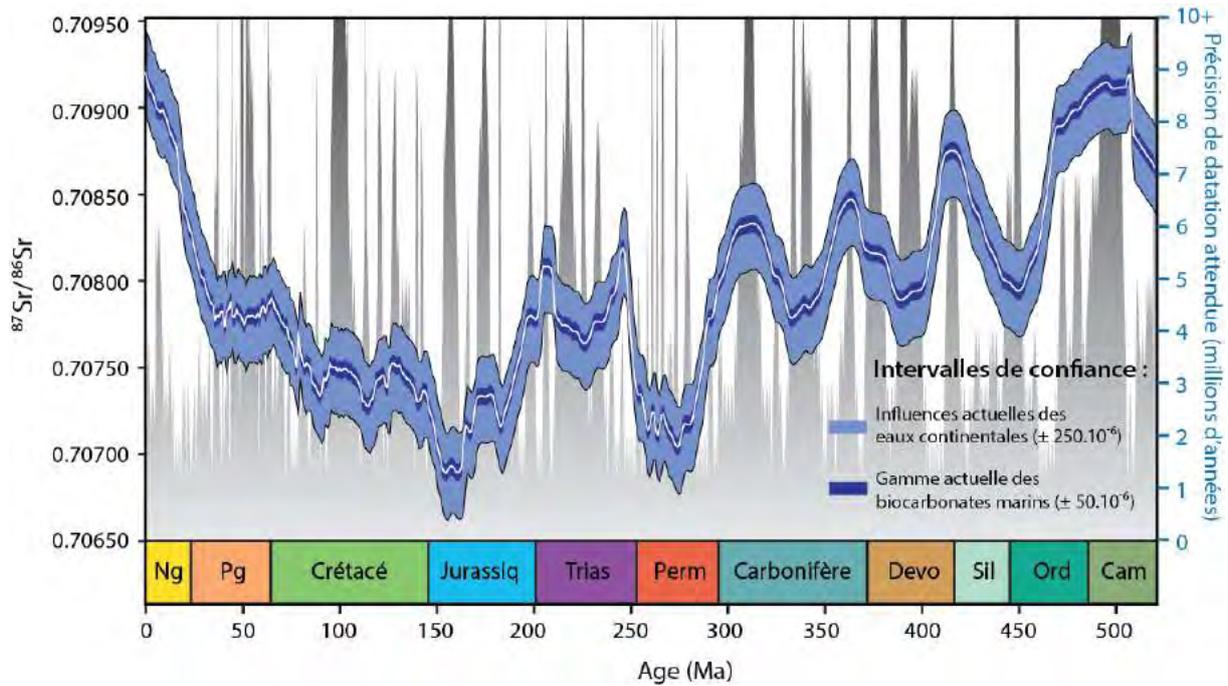


Figure III.10 : Variations du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer phanérozoïque (ligne blanche) lissé avec un filtre gaussien (Prokoph et al., 2013) et précision de datation attendue correspondante (gris) calculées à partir des données de Veizer et al. (1999). Les données sont ajustées à la valeur du standard de référence NBS987 pour les carbonates de valeurs 0,710250. Deux intervalles de confiance sont également proposés pour la variation en strontium des biocarbonates marins fossiles (bleu marine) mais aussi pour l'influence des eaux continentales comme les rivières et les nappes d'eaux souterraines (bleu clair ; Modifiée d'après El Meknassi et al., 2018).

Une récente étude présentant une importante compilation des données de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurées sur des biocarbonates marins fossiles a mis en évidence de nombreuses anomalies pouvant impacter les études chemostratigraphiques dans les environnements côtiers (El Meknassi et al., 2018). En effet, des âges aberrants peuvent être obtenus, avec des différences de plusieurs millions d'années pour des biocarbonates par rapport à leurs âges stratigraphiques (Cochran et al., 2003 ; Wierzbowski et al., 2012 ; Eidvin et al. 2014 ; El Meknassi et al., 2018). Ces auteurs suggèrent que les décharges d'eaux souterraines pourraient être responsables de ces anomalies, avec une signature en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ comprise entre le signal de l'eau de mer et le signal des roches karstiques environnantes. Afin de tenir compte de ces anomalies, plusieurs intervalles de confiance pour les valeurs de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ont été proposés comme celui de $\pm 50 \cdot 10^{-6}$ correspondant aux variations liées aux espèces de biocarbonates marins utilisées et un intervalle de confiance plus important de $\pm 250 \cdot 10^{-6}$ intégrant l'effet d'arrivées potentielles d'eaux douces continentales. En se basant sur ces incertitudes estimées, ces auteurs proposent que seulement 10 %, 33 % et 52 % de la courbe phanérozoïque en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ peut fournir une calibration temporelle avec des précisions respectives de ± 1 , ± 2 et ± 3 Ma, remettant ainsi en

cause un nombre important de datations effectuées pour certains étages du Phanérozoïque (Figure III.10 ; El Meknassi et al., 2018).

Du fait de l'impact des apports d'eau douce sur la signature isotopique du strontium des eaux côtières, les isotopes du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) ont été utilisés comme marqueur de la paléosalinité dans certains environnements marins proximaux (Schmitz et al., 1991, 1997 ; Ingram and Sloan, 1992 ; Ingram et DePaolo, 1993 ; Bryant et al., 1995). Les apports d'eaux douces continentales, ayant des signatures isotopiques en strontium différentes par rapport de celle de l'océan global, avec des signatures plus ou moins radiogéniques selon les lithologies, pourraient avoir un impact sur la signature des eaux côtières. L'intensité de cet impact dépend de la concentration en strontium et de la différence de composition isotopique par rapport à celle de l'océan. D'une manière générale, comme les eaux douces continentales sont peu concentrées en cet élément par rapport à l'océan global, il est nécessaire d'avoir un apport d'eau douce conséquent pour qu'il y ait un effet visible sur la composition isotopique de l'eau de mer. Dans un papier ancien, Bryant et al. (1995) ont démontré qu'il fallait être en dessous d'une valeur seuil de 12 ‰ en salinité pour observer un effet sur la composition isotopique en strontium de l'eau de mer au niveau du fleuve Mississippi (Figure III.11). Cependant, une étude en cours de publication réalisée sur le lagon de Salse-Leucate (Sud de la France) met en évidence un changement du rapport isotopique du strontium par rapport au signal en strontium actuel si les salinités enregistrées tournent autour de 10 ‰ et remet ainsi en question le seuil auquel le rapport isotopique du strontium a un impact sur la salinité (El Meknassi et al., en préparation). Au cours de ce projet de thèse, plusieurs types d'environnements côtiers seront rencontrés allant du marin ouvert aux environnements saumâtres. L'application de ce marqueur isotopique utilisé sur les différents bivalves collectés dans le cadre de cette étude pourrait ainsi apporter des éléments de réponse intéressants à cette discussion sur l'impact de la salinité sur le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

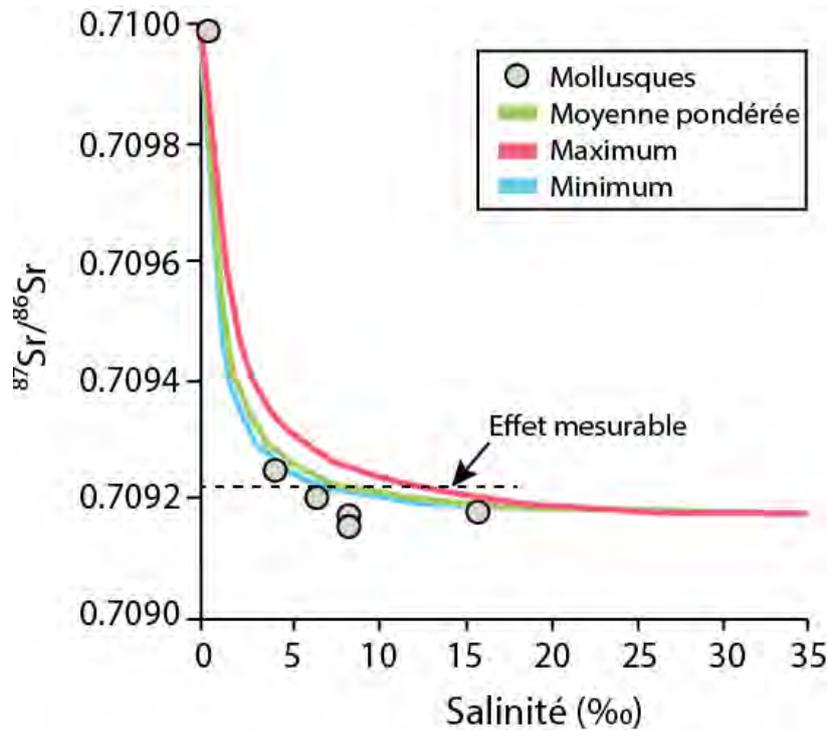


Figure III.11: Calcul des courbes de mélange et mesure $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pour les mollusques du Mississippi (Modifiée d'après Bryant et al., 1995).

III.2.3.2. Protocole de purification du strontium

10 mg de poudre de carbonate, préalablement broyés finement avec un mortier en agate, sont placés dans un SavillexTM en téflon avant d'être par la suite dissous avec 2 mL d' HNO_3 2N et placés sur une plaque chauffante pour accélérer le processus de dissolution pendant 24h à 90°C. Afin de pouvoir extraire le strontium des échantillons, l'utilisation d'une résine spéciale est nécessaire. La résine Eichrom Sr-Spec est principalement utilisée pour la séparation de cet élément. L'extrait utilisé dans cette résine est un éther couronne dilué dans l'octanol. Environ 200 μL de cette résine est placée dans chaque colonnes, puis lavées à plusieurs reprises avec de l'eau MilliQ pendant 30 minutes. La dernière phase de lavage de la résine avant de placer l'échantillon est de passer dans les colonnes 1 mL de HCl 6N puis 2 fois 2 mL de HNO_3 0.05N. La résine doit ensuite être conditionnée à la même molarité que l'échantillon en passant 0.5 mL de HNO_3 2N à deux reprises avant de pouvoir charger 0.5 mL d'échantillon préalablement remobilisé dans du HNO_3 2N. Une fois l'échantillon mis en place, il est nécessaire d'éluer la résine avec des acides aux molarités différentes afin de séparer les éléments chimiques et ne garder que le strontium. Pour cela, les colonnes sont éluées à 2 reprises avec 0.2 mL de HNO_3 2N, à deux reprises avec 0.25 mL de HNO_3 7N, à 1 reprise avec 1 mL de HNO_3 7N et pour finir à 3 reprises avec du 0.1 mL de HNO_3 2N. Une fois l'élution terminée il est possible de récupérer

le strontium dans un pilulier avec 0.25 mL de HNO₃ 0.05N. La solution de récupération est ensuite placée sur plaque chauffante à 70°C pendant 12h avant d'être conditionnée pour les analyses isotopiques au spectromètre de masse à ionisation thermique.

III.2.3.3. Mesures isotopiques

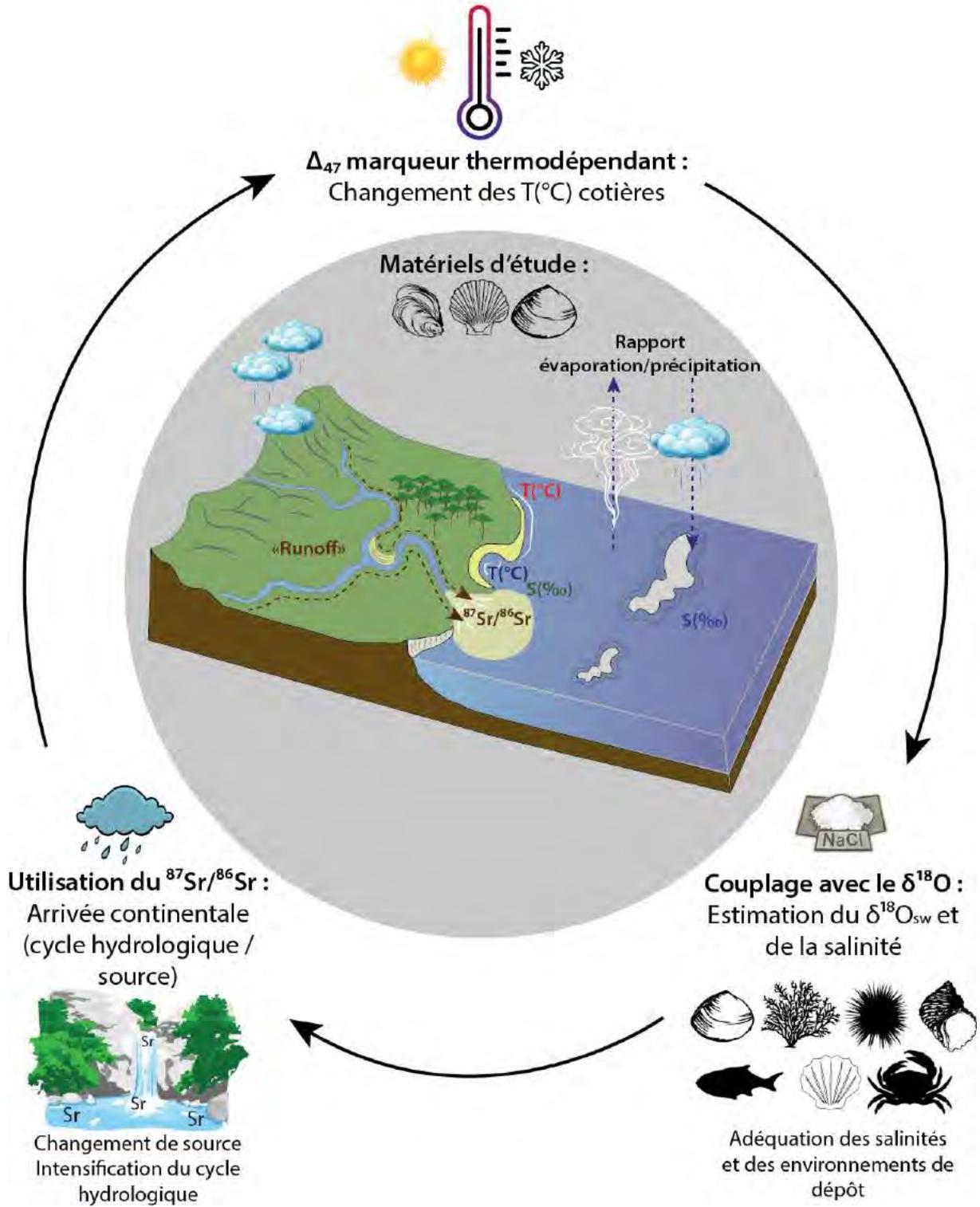
La thermo-ionisation ou ionisation de surface, est la technique employée pour produire des faisceaux d'ions dans les sources des spectromètres de masse à ionisation thermique Thermo Triton Plus (TIMS+) utilisés pour l'analyse isotopique. Elle consiste à faire évaporer et ioniser par chauffage l'élément chimique à analyser, provenant d'un échantillon solide ou liquide déposé sur un ruban en métal. L'échantillon est préalablement purifié en salle de chimie (voir partie ci-dessus), puis déposé avec une micro-seringue après une remobilisation avec 1.5 µL d'une solution de mélange (1/6 HPO₄ 0.02N, 5/6 de HCl 1N) sur le filament métallique, ici de tungstène, séché puis installé dans la source de l'instrument. Après mise en pompage, le ruban est parcouru sous vide par un courant électrique qui provoque son échauffement par effet Joule. L'échantillon chauffé s'évapore et s'ionise, le plus souvent positivement par la perte d'un électron, pour former un faisceau d'ions qui est accéléré par un champ électrostatique. Ce faisceau est ensuite analysé dans le spectromètre de masse par une séparation en masse donnant plusieurs faisceaux détectés par des collecteurs d'ions. Les résultats sont présentés sous forme de rapports isotopiques, donnés par les intensités relatives mesurées des différents faisceaux. Par convention, les rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ont été définis comme la moyenne de 150 mesures d'intensité ionique suivant le mode de collecte multiple normalisé à ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr = 0.1194.

La précision des résultats des analyses dépend en particulier de l'intensité du faisceau d'ions obtenu et de la durée de vie. Elle est donc fonction de la quantité de l'échantillon disponible, mais aussi de l'efficacité de la thermo-ionisation. Il arrive en effet qu'une grande proportion d'atomes s'évapore sans perdre d'électron, ce qui les empêche de réagir aux forces électromagnétiques et donc d'être analysés. Ce mauvais taux d'ionisation est l'une des limites essentielles de la technique. Selon les conditions d'analyse, la quantité d'émission peut être très différente. Elle dépend notamment de la nature de l'élément à mesurer, de sa quantité, de sa pureté, d'un additif éventuel (activateur), du matériau qui constitue le ruban, de sa température et de la géométrie de la source.

Afin de s'assurer de la fiabilité des mesures, plusieurs standards sont utilisés. Tout d'abord le standard interne au spectromètre de masse NBS 987 (valeur de référence de 0.710250) est utilisé pour corriger les éventuelles dérives lors d'une session de mesure. Ainsi

tous les rapports isotopiques sont normalisés par rapport à ce standard interne. Ensuite plusieurs standards externes dont la composition isotopique est connue sont analysés comme le standard Jct-1 (Giant Clam *Tridacna gigas*) qui a une valeur certifiée de $0.709150 \pm 0,000050$ (Ohno et Hirata, 2007), le standard CAL-S (carbonate) qui a une valeur certifiée de $0.706924 \pm 0,000018$ (Yeghicheyan et al., 2013) et le standard IAPSO (eau de mer) avec une valeur certifiée de $0.709179 \pm 0,000005$ (Nayar et al., 2014). La bonne reproductibilité de ces standards permet de s'assurer du bon fonctionnement du spectromètre de masse et du bon déroulement de la phase de purification du strontium, ces standards peuvent également être associés à des blancs afin d'écartier toutes pollutions potentielles lors de la phase de chimie en salle blanche.

Utilité de l'approche multi-marqueurs en domaine côtier



Références

- Anderson, T.F., et Arthur, M.A. (1983). Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. *Unknown Journal*.
- Andersson, P. S., Wasserburg, G. J., Ingri, J., et Stordal, M. C. (1994). Strontium, dissolved and particulate loads in fresh and brackish waters: The Baltic Sea and Mississippi Delta: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 124, p. 195–210.
- Arbuszewski, J., deMenocal, P., Kaplan, A., et Farmer, E. C. (2010). On the fidelity of shell-derived $\delta^{18}\text{O}$ seawater estimates. *Earth and Planetary Science Letters*, 300(3-4), 185-196.
- Barbin, V. (2000). Cathodoluminescence of carbonate shells: biochemical vs diagenetic process. In *Cathodoluminescence in geosciences* (pp. 303-329). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Beck, A. E., Shen, P. Y., Beltrami, H., Mareschal, J. C., Šafanda, J., Sebagenzi, M. N., Vasseur, G., et Wang, K. (1992). A comparison of five different analyses in the interpretation of five borehole temperature data sets. *Global and planetary change*, 6(2-4), 101-112.
- Bemis B. E., Spero H. J., Bijma J. et Lea D. W. (1998) Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera: Experimental results and revised paleotemperature equations. *Paleoceanography*, 13, 150-160.
- Bernasconi, S. M., Müller, I. A., Bergmann, K. D., Breitenbach, S. F., Fernandez, A., Hodell, D. A., Jaggi, M., Meckler, A. N., Millan, I., et Ziegler, M. (2018). Reducing uncertainties in carbonate clumped isotope analysis through consistent carbonate-based standardization. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19(9), 2895-2914.
- Bonifacie, M., Calmels, D., Eiler, J. M., Horita, J., Chaduteau, C., Vasconcelos, C., Agrinier, P., Katz, A., Passey, B. H., Ferry, J. M., et Bourrand, J. J. (2017). Calibration of the dolomite clumped isotope thermometer from 25 to 350 C, and implications for a universal calibration for all (Ca, Mg, Fe) CO₃ carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 200, 255-279.
- Bougeois, L., De Rafélis, M., Reichart, G. J., De Nooijer, L. J., Nicollin, F., et Dupont-Nivet, G. (2014). A high resolution study of trace elements and stable isotopes in oyster shells to estimate Central Asian Middle Eocene seasonality. *Chemical geology*, 363, 200-212.
- Bougeois, L., De Rafélis, M., Reichart, G. J., de Nooijer, L. J., et Dupont-Nivet, G. (2016). Mg/Ca in fossil oyster shells as palaeotemperature proxy, an example from the Palaeogene of Central Asia. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, 441, 611-626.
- Brand, W. A., Assonov, S. S., et Coplen, T. B. (2010). Correction for the ¹⁷O interference in δ (¹³C) measurements when analyzing CO₂ with stable isotope mass spectrometry (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 82(8), 1719-1733.

- Brocchi, G. (1814). *Conchiologia fossile subappennina con osservazioni geologiche sugli Appennini e sul suolo adiacente*. Vol. 2. Stamperia Reale, Milano. 472 pp.
- Bryan, S. P., et Marchitto, T. M. (2008). Mg/Ca–temperature proxy in benthic foraminifera: New calibrations from the Florida Straits and a hypothesis regarding Mg/Li. *Paleoceanography*, 23(2).
- Bryant, J. D., MacFadden, B. J., et Mueller, P. A. (1992). Improved chronologic resolution of the Hawthorn and the Alum Bluff Groups in northern Florida: Implications for Miocene chronostratigraphy. *Geological Society of America Bulletin*, 104(2), 208-218.
- Bryant, J. D., Jones, D. S., et Mueller, P. A. (1995). Influence of freshwater flux on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ chronostratigraphy in marginal marine environments and dating of vertebrate and invertebrate faunas: *Journal of Paleontology*, v. 69, p. 1–6.
- Came, R. E., Brand, U., et Affek, H. P. (2014). Clumped isotope signatures in modern brachiopod carbonate. *Chemical Geology*, 377, 20-30.
- Carriker, M. R., et Palmer, R. E. (1979). A new mineralized layer in the hinge of the oyster. *Science*, 206(4419), 691-693.
- Carroll, J. L., et Lerche, I. (1990). A cautionary note on the use of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sediment ages in stratigraphy studies. *Nuclear Geophysics*, 4(4), 461-466.
- Carter, J. G. (1980). Environmental and biological controls of bivalve shell mineralogy and microstructure. *Skeletal growth of aquatic organisms*, 69-113.
- Case, D. H., Robinson, L. F., Auro, M. E., et Gagnon, A. C. (2010). Environmental and biological controls on Mg and Li in deep-sea scleractinian corals. *Earth and Planetary Science Letters*, 300(3-4), 215-225.
- Chaudhuri, S., et Clauer, N. (1986). Fluctuations of isotopic composition of strontium in seawater during the Phanerozoic Eon. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 59, 293-303.
- Chauvaud, L., Lorrain, A., Dunbar, R. B., Paulet, Y. M., Thouzeau, G., Jean, F., Guarini, J. M., et Mucciarone, D. (2005). Shell of the Great Scallop *Pecten maximus* as a high-frequency archive of paleoenvironmental changes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(8).
- Choquette, P. W., et James, N. P. (1990). Limestones—the burial diagenetic environment. *Diagenesis. Geoscience Canada Reprint Series*, 4, 75-111.
- Cochran, J. K., Landman, N. H., Turekian, K. K., Michard, A., et Schrag, D. P. (2003). Paleoceanography of the late Cretaceous (Maastrichtian) Western Interior seaway of North America: evidence from Sr and O isotopes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 191(1), 45-64.

- Craig, H., et Gordon, L.I. (1965). Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the mairitme atmosphere. In: *Paper presented at the Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, Spoleto, Italy.
- Cuny-Guirriec, K., Douville, E., Reynaud, S., Allemand, D., Bordier, L., Canesi, M., Mazzoli, C., Taviani, M., Canese, S., McCulloch, M., Trotter, J., Rico-Esenaro, S. D., Sanchez-Cabeza, J. A., Ruiz-Fernández, A. C., Carricart-Ganivet, J. P., Scott, P. M., Sadekov, A., et Montagna, P. (2019). Coral Li/Mg thermometry: caveats and constraints. *Chemical Geology*, 523, 162-178.
- Daëron, M., Blamart, D., Peral, M., et Affek, H. P. (2016). Absolute isotopic abundance ratios and the accuracy of Δ_{47} measurements. *Chemical Geology*, 442, 83-96.
- Das Sharma, S. D., Patil, D. J., et Gopalan, K. (2002). Temperature dependence of oxygen isotope fractionation of CO₂ from magnesite-phosphoric acid reaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(4), 589-593.
- Dennis, K. J., et Schrag, D. P. (2010). Clumped isotope thermometry of carbonatites as an indicator of diagenetic alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14), 4110-4122.
- Dennis, K. J., Cochran, J. K., Landman, N. H., et Schrag, D. P. (2013). The climate of the Late Cretaceous: New insights from the application of the carbonate clumped isotope thermometer to Western Interior Seaway macrofossil. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, 51-65.
- DePaolo, D. J., et Ingram, B. L. (1985). High-resolution stratigraphy with strontium isotopes. *Science*, 227(4689), 938-941.
- Dera, G., Pucéat, E., Pellenard, P., Neige, P., Delsate, D., Joachimski, M. M., Reisberg, L., et Martinez, M. (2009). Water mass exchange and variations in seawater temperature in the NW Tethys during the Early Jurassic: evidence from neodymium and oxygen isotopes of fish teeth and belemnites. *Earth and Planetary Science Letters*, 286(1-2), 198-207.
- Dudley, W. C., Blackwelder, P., Brand, L., et Duplessy, J. C. (1986). Stable isotopic composition of coccoliths. *Marine micropaleontology*, 10(1-3), 1-8.
- Eagle, R. A., Eiler, J. M., Tripathi, A. K., Ries, J. B., Freitas, P. S., Hiebenthal, C., Wanamaker, A. D., Taviani, M., Elliot, M., Marensi, S., Nakamura, K., Ramirez, P., et Roy, K. (2013). The influence of temperature and seawater carbonate saturation state on ¹³C–¹⁸O bond ordering in bivalve mollusks. *Biogeosciences*, 10(7), 4591-4606.
- Eidvin, T., Ullmann, C. V., Dybkjær, K., Rasmussen, E. S., et Piasecki, S. (2014). Discrepancy between Sr isotope and biostratigraphic datings of the upper middle and upper Miocene successions (Eastern North Sea Basin, Denmark). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 411, 267-280.

- Eiler, J. M. (2007). “Clumped-isotope” geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and planetary science letters*, 262(3-4), 309-327.
- Eiler, J. M. (2011). Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry. *Quaternary Science Reviews*, 30(25-26), 3575-3588.
- Elderfield, H. (1986). Strontium isotope stratigraphy. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, 57(1), 71-90.
- Elderfield, H., et 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.
- Elliot, M., deMenocal, P.B., Linsley, B.K., et Howe, S.S. (2003). Environmental controls on the stable isotopic composition of *Mercenaria mercenaria*: Potential application to paleoenvironmental studies. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v. 4, p. 1-16.
- El Meknassi, S., Dera, G., Cardone, T., De Rafélis, M., Brahmi, C., et Chavagnac, V. (2018). Sr isotope ratios of modern carbonate shells: Good and bad news for chemostratigraphy. *Geology*, 46(11), 1003-1006.
- El Meknassi, S., Dera, G., de Rafélis, M., Brahmi, C., Lartaud, F., Hodel, F., Jeandel, C., Menjot, L., Mounic, S., Henry, M., Besson, P., Chavagnac, et V. (en préparation). Seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic compositions along continental margins: patterns and processes in open and restricted shelf domains.
- England, J., Cusack, M., Paterson, N. W., Edwards, P., Lee, M. R., et Martin, R. (2006). Hyperspectral cathodoluminescence imaging of modern and fossil carbonate shells. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 111(G3).
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H., et Urey, H. C. (1951). Carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin*, 62(4), 417-426.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A., et Urey, H.C., (1953). Revised carbonate water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin*, v. 64, p. 1315-1326.
- Erez J. et Luz B. (1983) Experimental paleotemperature equation for planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1025-1031.
- Faure, G. (1986). Principles of isotope geology. *Wiley, New York*, 589p.
- Fernandez, A., Müller, I. A., Rodríguez-Sanz, L., van Dijk, J., Looser, N., et Bernasconi, S. M. (2017). A reassessment of the precision of carbonate clumped isotope measurements: Implications for calibrations and paleoclimate reconstructions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(12), 4375-4386.
- Fillon, C., Gautheron, C., et van der Beek, P. (2013). Oligocene–Miocene burial and exhumation of the Southern Pyrenean foreland quantified by low-temperature thermochronology. *Journal of the Geological Society*, 170(1), 67-77.

- Gale, A. S., Jeffery, P. A., Huggett, J. M., et Connolly, P. (1999). Eocene inversion history of the Sandown Pericline, Isle of Wight, southern England. *Journal of the Geological Society*, 156(2), 327-339.
- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, W., Schauble, E. A., Schrag, D., et Eiler, J. M. (2006). ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals: a new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6), 1439-1456.
- Gillikin, D. P., Lorrain, A., Navez, J., Taylor, J. W., André, L., Keppens, E., Baeyens, W., et Dehairs, F. (2005). Strong biological controls on Sr/Ca ratios in aragonitic marine bivalve shells. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(5).
- Goldstein, S. J., et Jacobsen, S. B. (1987). The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 66(3-4), 245-272.
- Grossman, E. L., et Ku, T. L. (1986). Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects. *Chemical Geology*, 59(1), 59-74.
- Gussone, N., Eisenhauer, A., Heuser, A., Dietzel, M., Bock, B., Böhm, F., Spero, H. J., Lea, D. W., Bijma, J., et Nägler, T. F. (2003). Model for kinetic effects on calcium isotope fractionation ($\delta^{44}\text{Ca}$) in inorganic aragonite and cultured planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(7), 1375-1382.
- Habermann, D., Neuser, R. D., et Richter, D. K. (1998). Low limit of Mn^{2+} -activated cathodoluminescence of calcite: state of the art. *Sedimentary Geology*, 116 (1-2), 13-24.
- Habermann, D. (2002). Quantitative cathodoluminescence (CL) spectroscopy of minerals: possibilities and limitations. *Mineralogy and Petrology*, 76(3-4), 247-259.
- Hamon, Y., Santerre, Y., Granjeon, D., Conesa, G., et Borgomano, J. (2013). Early diagenesis in meteoric versus brackish environments: Example of the Late Oligocene-Early Miocene, littoral, mixed sedimentary succession of Carry-Le-Rouet (southeastern France). *Bulletin de la Société géologique de France*, 184(6), 601-620.
- Hawkes, G. P., Day, R. W., Wallace, M. W., Nugent, K. W., Bettioli, A. A., Jamieson, D. N., et Williams, M. C. (1996). Analyzing the growth and form of mollusc shell layers, in situ, by cathodoluminescence microscopy and Raman spectroscopy. *Journal of Shellfish Research*, 15(3), 659-666.
- Henkes, G. A., Passey, B. H., Wanamaker Jr, A. D., Grossman, E. L., Ambrose Jr, W. G., et Carroll, M. L. (2013). Carbonate clumped isotope compositions of modern marine mollusk and brachiopod shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 106, 307-325.
- Henkes, G. A., Passey, B. H., Grossman, E. L., Shenton, B. J., Yancey, T. E., et Pérez-Huerta, A. (2018). Temperature evolution and the oxygen isotope composition of Phanerozoic oceans from carbonate clumped isotope thermometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 490, 40-50.

- Hodell, D. A., Mueller, P. A., McKenzie, J. A., et Mead, G. A. (1989). Strontium isotope stratigraphy and geochemistry of the late Neogene ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 92(2), 165-178.
- Holmden, C., et Hudson, J. D. (2003). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Sr/Ca Investigation of Jurassic mollusks from Scotland: Implications for paleosalinities and the Sr/Ca ratio of seawater. *Geological Society of America Bulletin*, 115(10), 1249-1264.
- Hönisch, B., Allen, K. A., Lea, D. W., Spero, H. J., Eggins, S. M., Arbuszewski, J., deMenocal, P., Rosenthal, Y., Russel, A. D., et Elderfield, H. (2013). The influence of salinity on Mg/Ca in planktic foraminifers—Evidence from cultures, core-top sediments and complementary $\delta^{18}\text{O}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121, 196-213.
- Huyghe, D., Daëron, M., de Rafelis, M., Blamart, D., Sébilo, M., Paulet, Y. M., et Lartaud, F. (en préparation). Calibration of the Δ_{47} thermometer in marine mollusks.
- Immenhauser, A., Nägler, T. F., Steuber, T., et Hippler, D. (2005). A critical assessment of mollusk $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, Mg/Ca, and $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratios as proxies for Cretaceous seawater temperature seasonality. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 215(3-4), 221-237.
- Ingram, B. L., et Sloan, D. (1992). Strontium isotopic composition of estuarine sediments as paleosalinity-paleoclimate indicator: *Science*, v. 255, p. 68–72.
- Ingram, B. L., et DePaolo, D. J., (1993). A 4300 year strontium isotope record of estuarine paleosalinity in San Francisco Bay, California: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 119, p. 103–119.
- Juillet-Leclerc A. et Schmidt G. (2001). A calibration of the oxygen isotope paleothermometer of coral aragonite from Porites. *Geophysics Research Letter*. 28, 4135-4138.
- Katz, A., Bonifacie, M., Hermoso, M., Cartigny, P., et Calmels, D. (2017). Laboratory-grown coccoliths exhibit no vital effect in clumped isotope (Δ_{47}) composition on a range of geologically relevant temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 208, 335-353.
- Kaufman, D., Carter, L. D., Miller, G. H., Farmer, G. L., et Budd, D. A. (1993). Strontium isotopic composition of Pliocene and Pleistocene molluscs from emerged marine deposits, North American Arctic. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 30(3), 519-534.
- Kele, S., Breitenbach, S. F., Capezzuoli, E., Meckler, A. N., Ziegler, M., Millan, I. M., Kluge, T., Deák, J., Hanselmann, K., John, C. M., Yan, H., Liu, Z., et Bernasconi, S. M. (2015). Temperature dependence of oxygen-and clumped isotope fractionation in carbonates: a study of travertines and tufas in the 6–95 C temperature range. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 168, 172-192.
- Kelson, J. R., Huntington, K. W., Schauer, A. J., Saenger, C., et Lechler, A. R. (2017). Toward a universal carbonate clumped isotope calibration: Diverse synthesis and preparatory methods suggest a single temperature relationship. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 197, 104-131.

- Kennett, J. P., et Shackleton, N. J. (1975). Laurentide ice sheet meltwater recorded in Gulf of Mexico deep-sea cores. *Science*, 188(4184), 147-150.
- Kim S. T., et O'Neil J. R. (1997). Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(16):3461–3475.
- Kimball, J. B., Dunbar, R. B., et Guilderson, T. P. (2013). Oxygen and carbon isotope fractionation in calcitic deep-sea corals: Implications for paleotemperature reconstruction. *Chemical Geology*, 381, 223-233.
- Kobashi, T., et Grossman, E. L. (2003). The oxygen isotopic record of seasonality in *Conus* shells and its application to understanding late middle Eocene (38 Ma) climate. *Paleontological Research*, 7(4), 343-355.
- Koepnick, R.B., Denison R.E., et Dahl D. A. (1988). The Cenozoic seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve: data review and implications for correlation of marine strata. *Paleoceanography*, 3:743-756.
- Krantz, D.E., Williams, D.F., et Jones, D.S., (1987). Ecological and paleoenvironmental information using stable isotope profiles from living and fossil molluscs. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 58, p. 249-266.
- Langlet, D. (2002). Enregistrement haute fréquence des conditions environnementales par les tests de bivalves: application des techniques de marquage, cathodoluminescence et chimie à l'huître *Crassostrea gigas* de l'Etang de Thau (Hérault, France) (*Doctoral dissertation*, Paris 6).
- Langlet, D., Alunno-Bruscia, M., de Rafélis, M., Renard, M., Roux, M., Schein, E., et Buestel, D. (2006). Experimental and natural manganese-induced cathodoluminescence in the shell of the Japanese oyster *Crassostrea gigas* (Thunberg, 1793) from Thau Lagoon (Hérault, France): ecological and environmental implications.
- Lartaud, F., Langlet, D., De Rafelis, M., Emmanuel, L., et Renard, M. (2006). Mise en évidence de rythmicité saisonnière dans la coquille des huîtres fossiles *Crassostrea aginensis* Tournouer, 1914 (Aquitainien) et *Ostrea bellovacina* Lamarck, 1806 (Thanétien). Approche par cathodoluminescence et par sclérochronologie. *Geobios*, 39(6), 845-852.
- Lartaud, F., De Rafélis, M., Ropert, M., Emmanuel, L., Geairon, P., et Renard, M. (2010). Mn labelling of living oysters: artificial and natural cathodoluminescence analyses as a tool for age and growth rate determination of *C. gigas* (Thunberg, 1793) shells. *Aquaculture*, 300(1-4), 206-217.
- Lea, D. W. (2014). 8.14 Elemental and Isotopic Proxies of Past Ocean Temperatures. *Treatise on Geochemistry: Second Edition*. Elsevier Ltd, 373-397.
- Lee, D., et Carpenter, S.J. (2001). Isotopic disequilibrium in marine calcareous algae. *Chemical Geology*, 172, 307-329.

- Le Signor, L. (2019). Expression locale du MMCO (Mid-Miocene Climatic Optimum) dans le Bassin Aquitain : apports de la composition isotopique de l'oxygène de bivalves et de dents de poissons. *Mémoire de Master 2*. 48p.
- LeGrande, A. N., et Schmidt, G. A. (2006). Global gridded data set of the oxygen isotopic composition in seawater. *Geophysics Research Letter*, 33, L12604.
- Maliva, R. G., Missimer, T. M., Clayton, E. A., et Dickson, J. A. D. (2009). Diagenesis and porosity preservation in Eocene microporous limestones, South Florida, USA. *Sedimentary Geology*, 217(1-4), 85-94.
- Marchitto, T. M., Bryan, S. P., Doss, W., McCulloch, M. T., et Montagna, P. (2018). A simple biomineralization model to explain Li, Mg, and Sr incorporation into aragonitic foraminifera and corals. *Earth and Planetary Science Letters*, 481, 20-29.
- McConnaughey, T. (1989a). ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1), 151-162.
- McConnaughey, T. (1989b). ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. In vitro simulation of kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1), 163-171.
- McCrea J.M. (1950). On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* 18, 849–857.
- Meckler, A. N., Ziegler, M., Millán, M. I., Breitenbach, S. F., et Bernasconi, S. M. (2014). Long-term performance of the Kiel carbonate device with a new correction scheme for clumped isotope measurements. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28(15), 1705-1715.
- Meinicke, N., Ho, S. L., Hannisdal, B., Nürnberg, D., Tripathi, A., Schiebel, R., et Meckler, A. N. (2020). A robust calibration of the clumped isotopes to temperature relationship for foraminifers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270, 160-183.
- Michel, F. C., Dass, S. B., Grulke, E. A., et Reddy, C. A. (1991). Role of manganese peroxidases and lignin peroxidases of *Phanerochaete chrysosporium* in the decolorization of kraft bleach plant effluent. *Appl. Environ. Microbiol.*, 57(8), 2368-2375.
- Montagna, P., McCulloch, M., Douville, E., Correa, M. L., Trotter, J., Rodolfo-Metalpa, R., Dissard, D., Ferrier-Pagès, C., Frank, N., Freiwald, A., Goldstein, S., Mazzoli, C., Reynaud, S., Rüggeberg, A., Russo S., et Taviani, M. (2014). Li/Mg systematics in scleractinian corals: Calibration of the thermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 132, 288-310.
- Mouchi, V., De Rafélis, M., Lartaud, F., Fialin, M., et Verrecchia, E. (2013). Chemical labelling of oyster shells used for time-calibrated high-resolution Mg/Ca ratios: a tool for estimation of past seasonal temperature variations. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, 373, 66-74.

- Müller, D. W., McKenzie, J. A., et Mueller, P. A. (1990). Abu Dhabi sabkha, Persian Gulf, revisited: application of strontium isotopes to test an early dolomitization model. *Geology*, 18(7), 618-621.
- Nägler, T. F., Eisenhauer, A., Müller, A., Hemleben, C., et Kramers, J. (2000). The $\delta^{44}\text{Ca}$ -temperature calibration on fossil and cultured Globigerinoides sacculifer: New tool for reconstruction of past sea surface temperatures. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1(9).
- Nayar, K. G., Panchanathan, D., McKinley, G. H., et Lienhard, J. H. (2014). Surface tension of seawater. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 43(4), 043103.
- Nürnberg, D., Bijma, J., et 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.
- Ohno, T., et Hirata, T. (2007). Simultaneous determination of mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of strontium in geochemical samples by multiple collector-ICP-mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 23(11), 1275-1280.
- O'Neil, J. R. (1968). Hydrogen and oxygen isotope fractionation between ice and water. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(10), 3683-3684.
- Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., et Ohnenstetter, D. (2000). Cathodoluminescence in geosciences: an introduction. In *Cathodoluminescence in Geosciences* (pp. 1-21). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Palmer, M. R., et Edmond, J. M. (1989). The strontium isotopic budget of the modern ocean: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 92, p. 11–26.
- Palmer, M. R., et Edmond, J. M. (1992). Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5), 2099-2111.
- Passey, B. H., et Henkes, G. A. (2012). Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 351, 223-236.
- Peral, M., Daëron, M., Blamart, D., Bassinot, F., Dewilde, F., Smialkowski, N., Isguder, G., Bonnin, J., Jorissen, F., Kissel, C., Michel, E., Vasquez Riveiros, N., et Waelbroeck, C. (2018). Updated calibration of the clumped isotope thermometer in planktonic and benthic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239, 1-16.
- Petersen, S. V., Defliese, W. F., Saenger, C., Daëron, M., Huntington, K. W., John, C. M., Kelson, J. R., Bernasconi, S. M., Colman, A. S., Kluge, T., Olack, G. A., Schauer, A. J., Bajnai, D., Bonifacie, M., Breitenbach, S. F., Fiebig, J., Fernandez, A. B., Henkes, G. A., Hodell, D., Katz, A., Kele, S., Lohmann, K. C., Passey, B. H., Peral, M. Y., Petrizzo, D. A., Rosenheim, B. E., Tripathi, A., Venturelli, R., Young, E. D., et Winkelstern I. Z. (2019). Effects of improved ^{17}O correction on interlaboratory agreement in clumped isotope calibrations, Estimates of mineral-specific offsets, and

- temperature dependence of acid digestion fractionation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20(7), 3495-3519.
- Piasecki, A., Bernasconi, S. M., Grauel, A. L., Hannisdal, B., Ho, S. L., Leutert, T. J., Marchitto, T. M., Meinicke, N., Tisserand, A., et Meckler, N. (2019). Application of clumped isotope thermometry to benthic foraminifera. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20(4), 2082-2090.
- Prokoph, A., El Bilali, H., et Ernst, R. (2013). Periodicities in the emplacement of large igneous provinces through the Phanerozoic: relations to ocean chemistry and marine biodiversity evolution. *Geoscience Frontiers*, 4(3), 263-276.
- Pucéat, E., Lécuyer, C., Donnadiou, Y., Naveau, P., Cappetta, H., Ramstein, G., Huber, B., T., et Kriwet, J. (2007). Fish tooth $\delta^{18}\text{O}$ revising Late Cretaceous meridional upper ocean water temperature gradients. *Geology*, 35(2), 107-110.
- Raddatz, J., Liebetrau, V., Rüggeberg, A., Hathorne, E., Krabbenhöft, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Vollstraedt, H., Fietzke, J., Lopez Carrea, M., Freiwald, A., et Dullo, W. C. (2013). Stable Sr-isotope, Sr/Ca, Mg/Ca, Li/Ca and Mg/Li ratios in the scleractinian cold-water coral *Lophelia pertusa*. *Chemical geology*, 352, 143-152.
- de Rafélis, M., Renard, M., Emmanuel, L., et Durllet, C. (2000). Apport de la cathodoluminescence à la connaissance de la spéciation du manganèse dans les carbonates pélagiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 330(6), 391-398.
- Railsback, L. B., Anderson, T. F., Ackerly, S. C., et Cisne, J. L. (1989). Paleooceanographic modeling of temperature-salinity profiles from stable isotopic data. *Paleoceanography*, 4(5), 585-591.
- Renard, M., Lagabrielle, Y., de Rafélis, M., et Martin, E. (2018). *Éléments de géologie*. 16^{ème} édition. *Dunod*, 1152 p., 978-2-1007-7867-6.
- Reynaud, J. Y., Dalrymple, R. W., Vennin, E., Parize, O., Besson, D., et Rubino, J. L. (2006). Topographic controls on production and deposition of tidal cool-water carbonates, Uzès Basin, SE France. *Journal of Sedimentary Research*, 76(1), 117-130.
- Rio, M., Roux, M., Renard, M., et Schein, E. (1992). Chemical and isotopic features of present day bivalve shells from hydrothermal vents or cold seeps. *Palaios*, 7(4), 351-360.
- Rollion-Bard, C., et Blamart, D. (2015). Possible controls on Li, Na, and Mg incorporation into aragonite coral skeletons. *Chemical Geology*, 396, 98-111.
- Rosenheim, B. E., Swart, P. K., Thorrold, S. R., Willenz, P., Berry, L., et Latkoczy, C. (2004). High-resolution Sr/Ca records in sclerosponges calibrated to temperature in situ. *Geology*, 32(2), 145-148.
- Saenger, C., Affek, H. P., Felis, T., Thiagarajan, N., Lough, J. M., et Holcomb, M. (2012). Carbonate clumped isotope variability in shallow water corals: Temperature

- dependence and growth-related vital effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 99, 224-242.
- Schauble, E. A., Ghosh, P., et Eiler, J. M. (2006). Preferential formation of ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(10), 2510-2529.
- Schmitz, B., Åberg G., Werdelin, L., Forey, P., et Bendix-Almgreen, S. E., (1991). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Na, F, Sr, and La in skeletal fish debris as a measure of the paleosalinity of fossil-fish habitats: *Geological Society of America Bulletin*, v. 103, p. 786–794.
- Schmitz, B., Ingram, S. L., Dockery, D. T., III, et Åberg, G., (1997). Testing $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ as a paleosalinity indicator on mixed marine, brackish-water and terrestrial vertebrate skeletal apatite in late Paleocene-early Eocene near-coastal sediments, Mississippi: *Chemical Geology*, v. 140, p. 275–287.
- Seibel, M. J., et James, N. P. (2017). Diagenesis of Miocene, incised valley-filling limestones; Provence, Southern France. *Sedimentary Geology*, 347, 21-35.
- Shackleton N. J. (1974). Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthonic foraminifera genus *Uvigerina*: Isotopic changes in the ocean during the last glacial. *Colloque Interne du C.N.R.S.* 219, 203-210.
- Sommer, S. E. (1972). Cathodoluminescence of carbonates, 2. Geological applications. *Chemical geology*, 9(1-4), 275-284.
- Stenzel, H. B. (1963). Aragonite and calcite as constituents of adult oyster shells. *Science*, 142(3589), 232-233.
- Stenzel, H.B. (1971). Oysters. In *Treatise in Invertebrate Paleontology, Mollusca 6, Bivalvia* (ed. R.C. Moore), *Geological Society of America, University of Kansas*, pp. 271.
- Steuber, T. (1999). *Cretaceous rudists of Boeotia, central Greece*. Palaeontological Association.
- Stolper, D. A., et Eiler, J. M. (2016). Constraints on the formation and diagenesis of phosphorites using carbonate clumped isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 181, 238-259.
- Surge, D., Lohmann, K. C., et Dettman, D. L. (2001). Controls on isotopic chemistry of the American oyster, *Crassostrea virginica*: implications for growth patterns. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, 172(3-4), 283-296.
- Tang, J., Dietzel, M., Fernandez, A., Tripathi, A. K., et Rosenheim, B. E. (2014). Evaluation of kinetic effects on clumped isotope fractionation (Δ_{47}) during inorganic calcite precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 134, 120-136.
- Taylor, A. S., et Lasaga, A. C. (1999). The role of basalt weathering in the Sr isotope budget of the oceans. *Chemical Geology*, 161(1-3), 199-214.

- Tripati, A. K., Eagle, R. A., Thiagarajan, N., Gagnon, A. C., Bauch, H., Halloran, P. R., et Eiler, J. M. (2010). ^{13}C - ^{18}O isotope signatures and 'clumped isotope' thermometry in foraminifera and coccoliths. *Geochimica et cosmochimica acta*, 74(20), 5697-5717.
- Tripati, A. K., Hill, P. S., Eagle, R. A., Mosenfelder, J. L., Tang, J., Schauble, E. A., Eiler, J. M., Zeebe, R. E., Uchikawa, J., Coplen, T. B., et Ries, J. B. (2015). Beyond temperature: Clumped isotope signatures in dissolved inorganic carbon species and the influence of solution chemistry on carbonate mineral composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 166, 344-371.
- Urey, H. C. (1948). Oxygen isotopes in nature and in the laboratory. *Science*, 108(2810), 489-496.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G. A., Diener, A., Ebner, S., Goddard, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O. G., et Strauss, H. (1999). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical geology*, 161(1-3), 59-88.
- Vihtakari, M., Ambrose Jr, W. G., Renaud, P. E., Carroll, M. L., Berge, J., Clarke, L. J., Cottier, F., et Hop, H. (2017). A key to the past? Element ratios as environmental proxies in two Arctic bivalves. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 465, 316-332.
- Vonhof, H. B., Wesselingh, F. P., et Ganssen, G. M. (1998). Reconstruction of the Miocene western Amazonian aquatic system using molluscan isotopic signatures. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 141(1-2), 85-93.
- Vonhof, H. B., Wesselingh, F. P., Kaandorp, R. J. G., Davies, G. R., Van Hinte, J. E., Guerrero, J., Räsänen, M., Romero-Pittman, L., et Ranzi, A. (2003). Paleogeography of Miocene Western Amazonia: Isotopic composition of molluscan shells constrains the influence of marine incursions. *Geological Society of America Bulletin*, 115(8), 983-993.
- Watkins, J. M., Hunt, J. D., Ryerson, F. J., et DePaolo, D. J. (2014). The influence of temperature, pH, and growth rate on the $\delta^{18}\text{O}$ composition of inorganically precipitated calcite. *Earth and Planetary Science Letters*, 404, 332-343.
- Weber J. et Woodhead P. (1970). Carbon and oxygen isotope fractionation in the skeletal carbonate of reef-building corals. *Chemical Geology*, 6, 93-117.
- Weber, J. N. (1973). Temperature dependence of magnesium in echinoid and asteroid skeletal calcite: a reinterpretation of its significance. *The Journal of Geology*, 81(5), 543-556.
- Wefer, G., et Berger, W. H. (1991). Isotope paleontology: growth and composition of extant calcareous species. *Marine geology*, 100(1-4), 207-248.
- Wierzbowski, H., Anczkiewicz, R., Bazarnik, J., et Pawlak, J. (2012). Strontium isotope variations in Middle Jurassic (Late Bajocian–Callovian) seawater: Implications for Earth's tectonic activity and marine environments. *Chemical Geology*, 334, 171-181.

- Wood, S. V. (1861). A Monograph of the Eocene Mollusca, or, Descriptions of Shells from the Older Tertiaries of England. Part I. Bivalves. *Monographs of the Palaeontographical Society*, 13(58), 1-74.
- Yeghicheyan, D., Bossy, C., Bouhnik Le Coz, M., Douchet, C., Granier, G., Heimburger, A., Lacan, F., Lanzaova, A., Rousseau, T., Seidel, J., Tharaud, M., Candaudap, F., Chmeleff, J., Cloquet, C., Delpoux, S., Labatut, M., Losno, R., Pradoux, C., Sivry, Y., et Sonke, J.E. (2013). A compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water reference material SLRS-5 (NRC-CNRC). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(4), 449-467.

Chapitre IV

Expression des changements climatiques et
paléoenvironnementaux à la Transition Éocène
Oligocène dans les domaines côtiers de l'Océan
Atlantique Nord

IV.1. Résumé étendu

La Transition Éocène-Oligocène est l'une des transitions climatiques de l'ère Cénozoïque les plus étudiées, que ce soit par le biais de l'acquisition de données de paléoclimat et de paléoenvironnement qu'au travers la modélisation climatique. Cette période marque la transition d'un mode climatique dit de « greenhouse », associé à des taux de CO₂ dans l'atmosphère proche des 1000 ppm et à une absence de calottes polaires permanentes bien développées, au mode climatique actuel dit de « icehouse » marqué par la présence de calottes polaires permanentes. La majorité des études paléoclimatiques présentes dans la littérature sont basées soit sur l'analyse isotopique ($\delta^{18}\text{O}$) ou élémentaire (ex. Mg/Ca) de foraminifères benthiques, donnant des informations sur l'évolution des températures océaniques dans des environnements profonds, soit en domaine continental à partir d'assemblages polliniques ou d'analyses isotopiques de dents de mammifères, de gastéropodes continentaux ou de paléosols, très discontinues.

Les environnements côtiers restent à l'heure actuelle sous-étudiés du fait des incertitudes importantes pouvant affecter les marqueurs paléoclimatiques dans ce genre d'environnement. C'est notamment le cas pour le $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur des organismes côtiers à coquille carbonatée qui dépend de la température de l'eau environnante mais aussi du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer dans lequel le spécimen minéralise sa coquille, qui peut être très variable dans ce type d'environnement. C'est également le cas pour le rapport élémentaire Mg/Ca qui dépend principalement de l'espèce carbonatée considérée (aragonite, calcite) et de la température de l'environnement, mais est affecté par des effets vitaux importants. Depuis quelques années, un nouveau marqueur géochimique, le Δ_{47} , a pu être développé et utilisé pour des reconstitutions paléoclimatiques grâce aux nombreux avantages qu'il apporte (principalement développé dans le chapitre III). Ce marqueur isotopique thermodépendant, qui est indépendant du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau environnante, peut ainsi être couplé à des mesures de $\delta^{18}\text{O}$ sur le même organisme afin de déconvoluer le signal lié à la température et le signal lié aux variations du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer lui-même, rattaché à la salinité du milieu. Ce couplage permet ainsi d'utiliser la composition isotopique d'organismes à coquille carbonatée pour accéder à l'évolution paléoclimatique et paléoenvironnementale des domaines côtiers.

Dans ce projet de thèse, j'ai dans un premier temps souhaité tester ce nouveau couplage géochimique Δ_{47} - $\delta^{18}\text{O}$ dans un environnement côtier marqué par de possibles et fortes variations de salinité et de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer afin de valider ce nouveau protocole analytique.

Pour cela, une prospection mondiale a été réalisée afin de sélectionner des coupes géologiques correspondant à des environnements côtiers principalement saumâtres, bien calibrées stratigraphiquement et possédant une richesse et une diversité en bivalves importantes. Deux affleurements de l'Île de Wight (Angleterre) correspondant à des environnements de baie à fortes variations de salinité ont donc été sélectionnés pour cette première étude couvrant la Transition Éocène-Oligocène. Ce nouveau couplage géochimique utilisé sur des échantillons prélevés sur l'Île de Wight a permis de mettre en évidence d'importantes variations de salinité, en accord avec les environnements de dépôts observés sur le terrain. De plus, ces changements majeurs de salinité sont observables autour de l'accident EOT-1 synchrone à la formation de la calotte Antarctique, et par association à la chute du niveau marin. Ces faibles salinités sont également en accord avec les valeurs très radiogéniques du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ réalisées sur les mêmes échantillons, qui marquent soit une restriction de l'environnement concentrant la signature $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ continentale dans le milieu, soit une intensification du cycle hydrologique avec davantage d'apport de $^{87}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ continental arrivant en domaine côtier et/ou un changement de source continentale. Cette première étude paléoclimatique permet aussi de proposer de nouvelles températures côtières pour l'Océan Atlantique Nord, comprises entre 21 et 27°C pour l'intervalle considéré et une chute des températures comprises entre 4 et 10°C durant l'évènement EOT-1 qui sont en accord avec les données existant dans la littérature pour cette période en environnement marin ouvert. Ce premier atelier permet donc de valider ce nouveau couplage géochimique et de l'étendre par la suite à d'autres environnements côtiers.

Pour explorer davantage les changements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux intervenant à la Transition Éocène-Oligocène et affectant l'Océan Atlantique Nord, une seconde localité a été sélectionnée pour l'application de cette approche géochimique couplée $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$. Les sites sélectionnés sont les carrières de Limestone Products, Beachville Mine, Brandford, Brooksville, et Marianna se trouvant sur la marge opposée de l'Océan Atlantique Nord, à plus basses latitudes, en Floride (États-Unis). À l'inverse des affleurements de l'Île de Wight, les affleurements sélectionnés pour étudier l'expression des changements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux à la Transition Éocène-Oligocène correspondent cette fois à des environnements côtiers marins ouverts avec peu de variations de salinité, au regard des assemblages floro-fauniques présents dans les différentes formations géologiques de ces sites. Les mesures isotopiques ont permis de confirmer les observations sédimentologiques réalisées sur le terrain, avec des salinités estimées par l'approche couplée $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ comprises entre 29 et 36 ‰. Le minimum de salinité est observé à la Transition Éocène-Oligocène, et est

probablement lié à la chute du niveau marin et à une intensification du cycle hydrologique local, de façon similaire à ce qui a pu être observé pour les sites de l'Île de Wight. Ces fluctuations restent cependant plus limitées, l'environnement de dépôt restant largement ouvert au niveau des sites de Floride, contrairement à celui de l'Île de Wight. Les valeurs du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurées sur les bivalves de Floride restent en effet similaires aux valeurs du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer globale pour cette période considérée. Cette similarité entre le signal en strontium enregistré par les bivalves en domaine côtier et le signal marin global induit donc un impact limité des apports continentaux dans cette zone sans changement de source majeur. Les températures côtières reconstruites sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour l'Île de Wight malgré l'écart latitudinal présent entre ces deux localités. Une chute de 8°C des températures est également identifiée en Floride à la Transition Éocène-Oligocène, suivie d'une augmentation de l'ordre de 3°C au cours de l'Oligocène inférieur. Contrairement aux sites anglais, plusieurs bivalves ont pu être analysés par formation pour leur composition isotopique. La multiplication des mesures a également permis de mettre en évidence une augmentation de la saisonnalité des températures mais aussi du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer entre l'Éocène supérieur et l'Oligocène inférieur.

L'étude sur l'Île de Wight a donné lieu à la rédaction d'un article, qui va être soumis prochainement. Cet article forme le corps de ce chapitre IV. L'étude réalisée sur les sites de Floride n'est pas encore complète, du fait de retards dans les analyses isotopiques directement liés à la crise sanitaire. Cette étude forme la deuxième partie de ce chapitre, mais n'a pas encore été structurée sous forme d'article. Les résultats de cette étude sont ensuite replacés dans le cadre général présenté dans le chapitre I, avec une comparaison des résultats avec les données de température de surface disponibles dans la littérature pour l'Océan Atlantique Nord.

IV.2. Article 2: Paleotemperatures and paleosalinities evolution across Eocene - Oligocene Transition in brackish environments on Isle of Wight (UK) deduced from geochemical measurements on bivalves shells.

J. Briard^{1,2,*}, M. de Rafélis¹, E. Pucéat², E. Vennin², M. Daëron³, V. Chavagnac¹, L. Emmanuel⁴, D. Merle⁵

¹ Géosciences Environnement Toulouse (GET), Université de Toulouse, CNRS, IRD, UPS, 14 avenue Edouard Belin F-31400 Toulouse, France.

² Biogéosciences, UMR 6282, UBFC/CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 6 boulevard Gabriel, F-21000 Dijon, France.

³ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.

⁴ Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre Paris, ISTeP UMR 7193, F-75006 Paris, France.

⁵ Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR CRNS 7207 (CR2P-MNHN,) & Sorbonne Université, 8 rue Buffon F-75005 Paris, France.

* E-mail address: justine.briard@get.omp.eu

Keywords: Paleoclimate, Isle of Wight, Brackish environments, Bivalve shells, Shallow seawater temperatures, Salinities, Last Greenhouse – Icehouse Transition, Clumped isotopes.

Highlights:

- **4 to 10°C temperature decrease in East margin of North Atlantic Ocean across the Eocene-Oligocene Transition.**
- **Change of runoff source synchronous with sea-level fall during Eocene-Oligocene Transition revealed by $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations.**
- **New geochemical coupling ($\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$) highlights important variation in salinities coherent with bay environments.**

IV.2.1. Abstract

One of the most pronounced climate transitions in Earth's history occurred at the Eocene-Oligocene Transition, (~34.0–33.6 m.y. ago). Marine sedimentary records, well documented in literature, indicate a dramatic decline in $p\text{CO}_2$ coeval with a global cooling event during this transition in all oceans. However, coastal temperature records remain relatively sparse and are mainly based on geochemical proxies (e.g. Mg/Ca and $\delta^{18}\text{O}$) impacted by fluctuations in local seawater composition, that can encounter important variations in this type of environment. Here, we test a new approach to explore paleoenvironmental changes across the Eocene-Oligocene Transition in brackish environments of the Isle of Wight, based on coupled $\delta^{18}\text{O}$ and clumped isotope analyses (Δ_{47}) of calcitic and aragonitic bivalve shells, that allow deciphering variations in temperatures and in local seawater $\delta^{18}\text{O}$, linked to salinity variations. This approach, coupled to additional $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analyses of the shells, show that $T(\Delta_{47})$ dropped from $26.7 \pm 1.7^\circ\text{C}$ to $19.6 \pm 1.6^\circ\text{C}$ across the Eocene-Oligocene Transition, indicating 4 to 10°C cooling of coastal shallow sea temperature. This cooling is associated to a decrease in salinity as evidenced by fluctuations in local seawater $\delta^{18}\text{O}$, likely linked to the sea level drop associated with ice-sheet formation and an evolution toward more proximal, brackish environment in this region. Strontium isotope analyses of the same bivalve shells support this interpretation, displaying values close to that of seawater up to the Eocene-Oligocene Transition but highlighting a departure from contemporaneous global seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values after the transition, toward higher values. This strontium deviation with less and more radiogenic values points to a change in continental inputs sources, that may derive from a reorganization in river patterns related to the sea level fall.

IV.2.2. Introduction

The Cenozoic period encompasses the last transition from the “greenhouse” climate of the late Early Eocene (~50 Ma) to our modern “icehouse” climate with its much CO_2 levels and significant polar glaciation. The Eocene-Oligocene Transition (~34 Ma, EOT), that marks the first major ice-sheet build-up on Antarctica, has been extensively studied as it represents the entrance into an icehouse mode (Zachos et al., 2001; Lear et al., 2008; Eldrett et al., 2009). Identification of this major step of Antarctica ice-sheet build-up strongly relies on $\delta^{18}\text{O}$ and Mg/Ca benthic foraminifera records from ODP/DSDP sites around the world (Lear et al., 2000. Billups and Schrag, 2002; Lear et al., 2008; Bohaty et al., 2012). These datasets suggest a large increase in seawater $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) interpreted as reflecting the establishment of a permanent ice-sheet between $\sim 1.55 \times 10^7 \text{ km}^3$ and $3.30 \times 10^7 \text{ km}^3$, (equivalent to ~60-130 % modern ice

sheet) on Antarctica, associated to a moderate cooling of bottom seawater temperatures. By contrast, few and scattered data currently exist for continental environments, based on pollen assemblages (Dupont-Nivet et al., 2008; Quan et al., 2012; Sun et al., 2014; Sun and Windley, 2015) or on $\delta^{18}\text{O}$ of mammal tooth and paleosols (Zanazzi et al., 2007; Sheldon et al., 2009; 2012; Fan et al., 2018), and are mainly concentrated on the North Hemisphere. Similarly, few data exist from shallow marine environments despite the presence of fossil archives in coastal environments, like bivalve shells, that can give access to environmental variations at the seasonal scale. Yet environmental records from these environments at the transition between open ocean and continents could bring information on how what react to global climate changes and help us to further understand the behavior of our climate system.

Bivalves recovered from coastal environments have been successfully used to reconstruct temperature and/or salinity evolution in past environments based on isotopic or elemental analyses of the shells ($\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca, Sr/Ca; Klein et al., 1996; Freitas et al., 2008; Wanamaker et al., 2008; Huyghe et al., 2015; Bougeois et al., 2016; Mouchi et al., 2018). In coastal environments, the main source of uncertainties for paleotemperature reconstruction using bivalve $\delta^{18}\text{O}$ is linked to the lack of knowledge of local seawater $\delta^{18}\text{O}$, often departing from global ocean $\delta^{18}\text{O}$ due to variations in precipitation, runoff, groundwater discharges, and evaporation that can strongly impact these proximal environments. Combination of conventional oxygen ($\delta^{18}\text{O}$), dependent of temperature and of $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, with clumped isotopes that only depends on temperature (Δ_{47} ; Ghosh et al., 2006; Schauble et al., 2006; Eiler et al., 2009; Henkes et al., 2013), offers the possibility to decipher variations in temperature and local seawater $\delta^{18}\text{O}$, linked to salinity. In addition, strontium isotopes of bivalve shells ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) can be used to identify the occurrence of large freshwater discharges in coastal environments or environment restrictions, and can provide additional information on environmental conditions (Ingram and Sloan, 1992; Bryant et al., 1995; Widerlund and Andersson, 2006; El Meknassi et al., 2018; Zaky et al, 2019).

In this context, we propose a new study to test the potential of a multi-proxy approach combining $\delta^{18}\text{O}$, Δ_{47} and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ applied on aragonitic and calcitic bivalves living in restricted environments to reconstruct the evolution of shallow (<50 m) seawater temperatures and salinity across the Eocene-Oligocene Transition. The two selected outcrops, i.e. Colwell Bay and Gurnard Bay located within the Hampshire Basin (NE of the North Atlantic Ocean), present sediments deposited in estuarine to lagoonal conditions with abundant bivalve shells. This work allows to test this combined approach, already successfully applied to track environmental

changes in an open marine environment (Douglas et al., 2011; Dennis et al., 2013; Henkes et al., 2018; de Winter et al., 2020; Briard et al., 2020), in more restricted, brackish environment. Our dataset provides new information on temperature and salinity evolution across the Eocene-Oligocene Transition in shallow coastal environments, that are still understudied. As such, this work contributes to improve our knowledge of the climatic and environmental changes occurring during the last greenhouse-icehouse transition, and opens new perspectives for the use of bivalve shell isotopic composition from proximal settings to access paleoenvironmental changes.

IV.2.3. Geological setting

The Isle of Wight is located in the South of England (UK) in the Hampshire Basin (Figure IV.1A). This basin broadly comprises a gently folded succession of sedimentary rocks dated from the Cretaceous and Paleogene periods (Figure IV.1B).

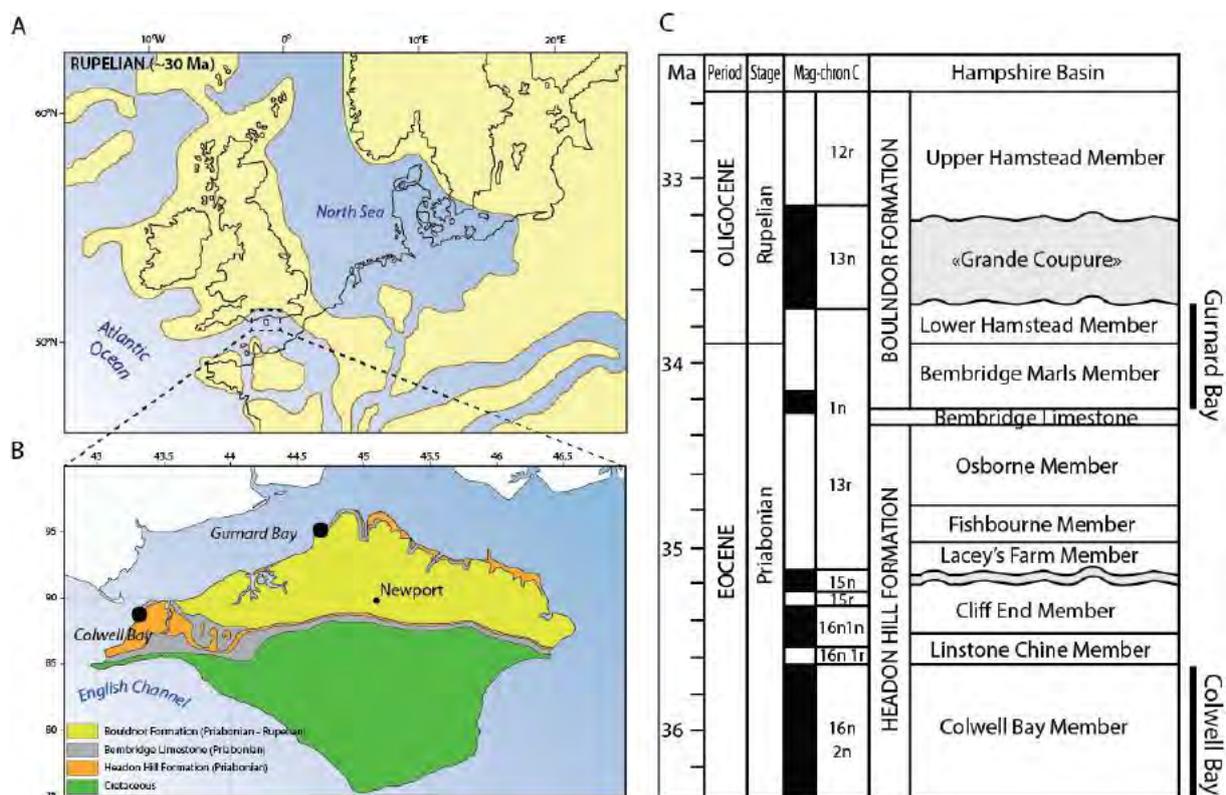


Figure IV.1. Location of studied outcrops. A. Palaeogeography map of the Northwestern Europe during the Rupelian stage (~30 Ma; Modified after Ziegler, 1990; Sissingh, 2003). B. Geological map of the Isle of Wight (modified from Jenkins et al., 2011), main Formations encountered and outcrops positions (black circles). C. Stratigraphic column of Hooker et al., (2009) and Sheldon et al., (2016).

This locality has been selected for this study because of the well defined stratigraphic framework based on biostratigraphic (Curry et al., 1978; Aubry, 1986) and magnetostratigraphy (Townsend and Hailwood 1985; Aubry 1986; Hooker et al., 2009) abundantly documented in literature, which is synthesized in Hooker et al. (2009) that has been used in this work. The Solent Group is a succession of mainly fluvio-marine strata of Late Eocene (~35Ma; Priabonian) to Early Oligocene (~30Ma; Rupelian) age and it is divided into the Headon Hill, the Brembridge Limestone and the Bouldnor Formation (Figure IV.1B; Hooker et al., 2009). Lithologies (mud with subordinated limestones or sandstones) and floro-faunistic assemblages (molluscs, vertebrates, charophytes and vascular plants) of the Solent Group correspond to lacustrine / palustrine, lagoonal to fluvial and rarely open marine (except for «Brockenhurst Bed» in the base of Headon Hill Formation) environments (e.g., Daley, 1999). Two outcrops are selected for this study, located in the western part of Isle of Wight (Colwell Bay; Figure IV.1B) corresponding to Colwell Bay Member on Headon Hill Formation (Early Priabonian) and in the Northern part of Isle of Wight (Gurnard Bay; Figure IV.1B) corresponding to Bembridge Marls and Hamstead Members on Bouldnor Formation (Late Priabonian to Early Rupelian).

IV.2.3.1. Colwell Bay outcrops

The Colwell Bay outcrops (50°41'31.50"N, 1°32'04.99W) represents a ~3 m succession of Early Priabonian stage corresponding to Colwell Bay Member (Figure IV.1C; Middle Headon Hill Formation). This geological Formation varies in thickness, up to ~9 m in the West and up to ~ 30 m in the East of Isle of Wight (Insole et al., 1998).

“Venus Bed” is a characteristic marker level on Colwell Bay Member, identifiable by abundant and diverse molluscan assemblage in bioturbated blue sandy muds. Emblematic mollusk of this level is bivalve *Sinodia suborbicularis* (currently called *Venus* in literature) in association with *Corbicula* and gastropods *Globularia*, *Potamides* and *Pollia*. This unit was deposited within a hyposaline lagoon (Insole et al., 1998). The “Venus Bed” passes up into green bioturbated muds, overlain by a green muddy sand with another emblematic mollusk *Ostrea velata* in association with *Murex sexdentatus* and *Nucula headonensis*. This bed, called “Oyster Bed”, is rich in oyster shell and represents a tidal channel-fill (Insole et al., 1998).

Several magnetostratigraphy and biostratigraphy studies allows to attribute age constrains and to estimate the duration of deposition of this Member. The base of the Colwell Bay Member is marked by the “Brockenhurst Bed” (transition between the Totland Bay

Member and Colwell Bay Member and the only level with global marine indicators in this section), and has been attributed to the nannoplankton zones NP19-20 (Aubry, 1985, 1986), corresponding to an age between 34.5 and 36 Ma (GTS 2012). A new study based on magnetostratigraphy correlated between different basins in North Atlantic Ocean proposed a Colwell Bay Member duration of 0.712 m.y. (between 36.355 and 35.643 Ma) as the chron 16n2n (Figure IV.1C; Hooker et al., 2009).

IV.2.3.2. Gurnard Bay outcrops

The Gurnard Bay outcrops (50°45'39.00''N, 1°19'31.79W), a ~ 5 m succession of Late Priabonian to Rupelian stage corresponds to the Bembridge Marls Member (maximum of ~34 m; Daley, 1973) and the Lower Hamstead Member (Figure IV.1C).

The lower part of Bembridge Marls Member is composed of grey muds with shell bands and contains a restricted brackish water fauna including the corbiculid bivalve, *Potamides*, *Melanoides* and *Ostrea*. Presence of foraminifera and ostracods from this part of Bembridge Marls Member confirms the brackish nature of water and an estuarine environment deposits (Daley, 1973; Murray and Wright, 1974). This part includes the famous level called “Bembridge Insect Bed” dated at 34.2 Ma (Hooker et al., 2009), often described in literature because it delivered over 200 species of insects, a diverse flora and other delicate fossils, including bird feathers (Daley, 1973; Munt, 2014; Ross and Self, 2014). The upper part of Bembridge Marls Member consists of grey to blue-green muds, marls and a thin limestone containing large numbers of brackish water molluscs.

The Hamstead Member completed the Gurnard outcrops (Figure IV.1C). The transition between the Hamstead and the Bembridge Marls Members marks the Eocene-Oligocene boundary according to Hooker et al. (2007, 2009) based on microfossil and mammal biostratigraphy. The lower Hamstead Member is composed of clays dominated by freshwater pulmonate gasteropods, indicative of a shallow lake or marsh (Daley, 1972). The upper Hamstead Member (not studied here) consist of bone-rich lenses within color-mottled clays, indicative of still-water bodies in a floodplain overbank environment (Daley, 1972). These two parts of Hamstead Member are separated by a significant sedimentary gap (~ 350 k.y; Hooker et al., 2009) called “Grande Coupure” that encompasses the large European mammalian faunal turnover with extinction of many endemic taxa and their replacement by Asian taxa (Figure IV.1C; Stehlin, 1910; Sheldon et al., 2009).

IV.2.4. *Materials and geochemical methods*

IV.2.4.1. Preservation of studied material

Each bivalve shell was enclosed in Araldite ® 2020 resin from Huntsman (Basel, Switzerland), and carefully polished after sawed perpendicularly to growth lines along the major growth axis.

To assess the preservation state of each calcitic shell, polished sections were screened under cathodoluminescence microscopy (CL). CL analyses were performed at the Biogeosciences Laboratory (University of Burgundy, Dijon, France) on a lumnoscope (ELM – 3R) conjugated to LEICA MZ12 microscope surmounted by a camera Lumenera Infinity 3. Each shell section were carefully mapped to highlight luminescent zone with large disordered calcite crystals (principally chalky zone that are more affected to recrystallization; Lartaud et al., 2006) and faintly luminescent to non-luminescent areas with detectable growth seasonal patterns (Figure IV.S1, Suppl. Materials). Mn²⁺ is the main luminescence activator in calcite, generating orange luminescence emission its intensity is positively correlated with Mn concentration (de Rafélis et al., 2000; Langlet et al., 2006). Manganese is also positively correlated with seawater temperature and thus preferably integrated during summer months in calcitic oyster shell growth (Lartaud et al., 2010). Therefore, luminescence intensity fluctuations following the growth axis of shell's coincided to natural luminescence, in opposition with recrystallization luminescence, which mainly appears in chalky areas and does not follow the direction of growth. For isotopic analyses, the luminescent parts are representative of recrystallized calcite and have not been sampled. Only the faintly luminescent to non-luminescent areas of the umbo (corresponding to growth seasonal patterns), have been sampled for $\delta^{18}\text{O}$, Δ_{47} and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analyses, conferring to the recent works of (Lartaud et al., 2006; Huyghe et al., 2015; Bougeois et al., 2016).

For aragonitic shell, as aragonite recrystallize in the more stable calcite mineral during diagenesis, we used X-ray diffraction spectroscopy (XRD) to check whether aragonite still composes the shells. A little part of each aragonitic shell was ground into fine powder (~ 10 mg) using pestle and mortar and transferred to a glass plate for XRD analysis. Each sample has been analyzed during 18 min with a D8 Endeavor, Brucker AXS diffractometer at the Biogeosciences Laboratory (University of Burgundy, Dijon, France). The two CaCO₃ polymorphs are recognizable on the diffractogram at 111 for the aragonite peak and at 104 for the calcite peak. Only the shells composed of pure aragonite were used for the isotopic analyzes.

IV.2.4.2. Oxygen isotope analyses

For this study, 209 microsamples were collected from about around twenty shells (9 aragonitic shells and 8 calcitic shells). Microsampling along a line perpendicular to the growth direction was realized in the ligamental zone of the largest *Ostrea* (calcitic shell) and *Venus* (aragonitic shell) to determine the isotopic signal variability joined with seasonal fluctuation. The sampled powders were analyzed for their oxygen isotope composition. Analyzes require 30 to 40 µg of aragonite or calcite collected using a scalpel reacted at 70°C with 100 % phosphoric acid using a KIEL IV Carbonate Device connected to a Delta V Plus Isotope ratio mass spectrometer at the Biogeosciences Laboratory (University of Burgundy, Dijon, France). Oxygen isotope compositions are reported in the standard δ notation relative to VPDB (‰) by assigning a $\delta^{18}\text{O}$ value of - 2.20 ‰ to NBS19. For $\delta^{18}\text{O}$ based on multiple analyses of NBS19 along the runs, external reproducibility was better than ± 0.08 ‰ (1 σ E).

IV.2.4.3. Clumped-isotope analyses

The quantification of statistical anomalies in the abundance of doubly substituted isotopologues of carbonate groups (e.g., $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{2-}$) establishes carbonate clumped-isotope thermometry. The equilibrium abundance of ^{13}C - ^{18}O bonds in a carbonate mineral increases as temperature decreases (e.g. Schauble et al., 2006) for thermodynamic reasons, and this isotopic signal may be preserved over geological time scales under favourable conditions (Passey and Henkes, 2012; Stolper and Eiler, 2015). By precisely measuring the abundance of the multiply-substituted, mass-47, isotopologues in the CO_2 produced by acid digestion of a carbonate sample it is thus possible to constrain its original crystallization temperature without making assumptions regarding the parent water composition (Ghosh et al., 2006; Eiler et al., 2009).

Δ_{47} analyses generally require larger amounts of material than conventional, “single-isotope” analyses, and their precision and accuracy are ultimately limited by ion counting statistics and standardization issues. Each analysis reported here required from 3.2 to 3.5 mg, and four or five replicate analyses per sample were performed (Table IV.1). In this study, ten of the larger shells already analyzed for $\delta^{18}\text{O}$ were selected for Δ_{47} measurements. The 10 clumped-isotope samples using the equipment and protocols proposed by Peral et al. (2018) were analyzed at LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Saint-Aubin, France). Carbonate samples were dissolved in a common, stirred, 104 % phosphoric acid bath at 90°C for 15 minutes. After cryogenic removal of water, the evolved CO_2 passed

through a Porapak Q column (50/80 mesh, 1 m length, 2.1 mm ID) held at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ under helium 6.0 flow (25 mL/min). Into an Isoprime 100 dual-inlet mass spectrometer equipped with six Faraday collectors (m/z 44 to 49), CO_2 molecule was then quantitatively recollected by cryogenic trapping, and transferred by gas expansion. For each analysis, sample gas and working reference gas were allowed to flow from matching, 10 mL reservoirs into the source, through a pair of fused silica capillaries (110 μm ID, 65 cm length) during 3 hours. Gas pressures were regulated to attain a 40 nA in mass 44 current every 20 minutes, with differences between reference and sample gas below 0.1 nA. Before and after each pressure adjustment, background currents were measured in all high-gain collectors (m/z 45 to 49) and are found to strongly correlate with the mass 44 current. For each analysis, using the IUPAC ^{17}O -correction parameters (Brand et al., 2010), background-corrected ion current values were processed to compute “raw” Δ_{47} and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ values. The oxygen isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$) of our working reference CO_2 was computed based on nominal $\delta^{18}\text{O}$ VPDB value for carbonate standard ETH-3 ($\delta^{18}\text{O}$ VPDB = $-1.78\text{ }_{\text{‰}}$, Bernasconi et al., 2018) and an $\delta^{18}\text{O}$ acid fractionation factor of 1.008176 (Das Sharma et al., 2002). To convert raw Δ_{47} to “absolute” Δ_{47} values, following the procedure described by Daëron et al. (2016), three carbonate standards ETH-1 to ETH-3 (Meckler et al., 2014; Bernasconi et al., 2018), were used. These standards have the nominal Δ_{47} values recomputed using IUPAC parameters: 0.258 ‰ for ETH-1, 0.256 ‰ for ETH-2 and 0.691 ‰ for ETH-3 (Bernasconi et al., 2018). The overall external reproducibility (standard deviation) of clumped isotopes measurements is 11.1 ppm ($n = 90$) for bivalve shells and standard.

IV.2.4.4. Strontium isotope analyses

The same clumped-isotope samples were also analyzed for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. In a savillex beaker with 1 ml solution of 2N HNO_3 on a hot plate at 70°C , carbonate powders (~ 6 mg) are dissolved. Conventional Eichrom Sr-Spec columns are using to isolate the strontium from the matrix. A Thermo Triton Plus thermal ionization mass spectrometers was used to measure the strontium isotopic composition for each sample at the GET laboratory (Toulouse, France). The 150 measurements average of ion intensities following the static multi-collection mode normalized to $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ has defined the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. The NBS 987 standard gave $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of 0.710281 ± 0.000011 ($2\sigma\text{D}$, $n = 5$) during the measurement period. The measurement accuracy is verified against the measured ratios of three international standards. Firstly, the *Giant Clam Tridacna gigas* standard (Jct-1 standard) which has a measured value of 0.709174 ± 0.000005 ($2\sigma\text{D}$; $n = 8$) and a certified value of 0.709150 ± 0.000050 (Ohno and

Hirata, 2007). Secondly, the carbonate standard (CAL-S standard) which has a measured value of 0.706949 ± 0.000005 ($2 \sigma_D$; $n = 5$) and a certified value of 0.706924 ± 0.000018 (Yeghicheyan et al., 2013). Thirdly, the seawater standard (IAPSO standard) which has a measured value of 0.709177 ± 0.000005 ($2\sigma_D$; $n = 5$) and a certified value of 0.709179 ± 0.000005 (Nayar et al., 2014). All $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios measured on our samples were adjusted to the NBS 987 standard reference value of 0.710281.

IV.2.5. Results

IV.2.5.1. Bivalve oxygen isotope composition

Along the sedimentary succession at Colwell Bay, the $\delta^{18}\text{O}$ values display a relatively large scattering of about 4 ‰, with values ranging between about -5 and -1 ‰ for $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ and between -4 and 0 ‰ for $\delta^{18}\text{O}_{\text{aragonite}}$ (Figure IV.2A).

Analyses performed on the largest oyster shells recovered from Colwell Bay reveal different patterns of intra-shell $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ variability. One shell presents a sinusoidal signal with an amplitude of $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ variations up to ~ 4 ‰ (Figure IV.2B, 1). Three other shells present variations in $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ values with an amplitude of ~ 4 ‰ (Figure IV.2B, 3 and 4) and ~ 3 ‰ (Figure IV.2B, 2), that could recall a sinusoidal pattern with a truncation of the highest $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ values. For hinges that were sampled with high spatial resolution, we observe an increase in amplitude of the signal between the base of Colwell Bay Member (WTF18-base-3) and the top (COL18-7-13; COL18-7-2 and COL18-7-6). Similarly, to the Colwell Bay section, $\delta^{18}\text{O}$ data from the Gurnard Bay section present a large dispersion (Figure IV.2A) around ~ 3 ‰ with $\delta^{18}\text{O}_{\text{aragonite}}$ values are between -3 and 0 ‰, and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ values range between -4 and -1 ‰. In terms of average per level, there is no significant change in averaged $\delta^{18}\text{O}$ values between Colwell Bay and Gurnard Bay sections (Figure IV.2A). Average values are around -3 ‰ for calcitic shells and around -2 ‰ for aragonitic shells for these two sections.

IV.2.5.2. Clumped isotope analyses

The Δ_{47} values were measured on 10 bulk samples (one sample per one shell except for GUD18-8-3/2 and GUD18-6-2/3, which correspond to a mix of two shells with the same mineralogy into the same sample) and range between 0.6672 and 0.6912 ‰ (Table IV.1). The five analyzed Early Priabonian samples present Δ_{47} values comprised between 0.6698 ± 0.0059 ‰ and 0.6842 ± 0.0059 ‰. The two analyzed Late Priabonian samples show a large variability, with Δ_{47} values comprised between 0.6687 ± 0.0053 ‰ and 0.6912 ± 0.0054 ‰, before a

decreasing of Δ_{47} values during the Priabonian – Rupelian boundary (0.6782 ± 0.0059 ‰) and the Rupelian (0.6672 ± 0.0052 ‰).

IV.2.5.3. Strontium isotope analyses

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios range between 0.707728 and 0.708312 (Table IV.1). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of Early Priabonian are close of each other, between 0.707728 and 0.707792, within the range defined in published values from open ocean environments close to the Eocene – Oligocene Transition, that display a large variability between 0.707731 and 0.708312.

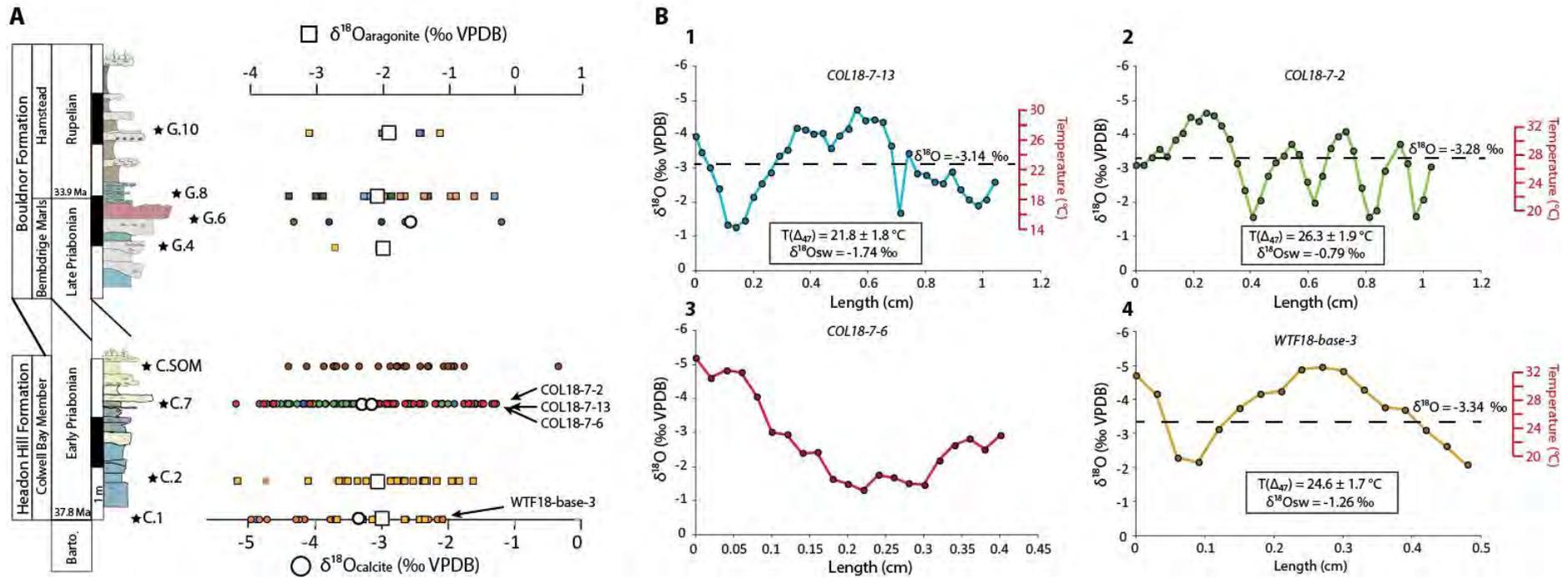


Figure IV.2: Evolution of bivalve $\delta^{18}\text{O}$ throughout the sections of Isle of Wight per stratigraphic levels (black star) and intra-shells $\delta^{18}\text{O}$ variability from the Colwell Bay outcrop. **A.** $\delta^{18}\text{O}$ values obtained from microsampling where each color represent a specific shell and $\delta^{18}\text{O}$ values obtained during clumped isotopes measurements where white square symbols correspond to aragonitic shells and white circle symbols correspond to calcitic shells. The aragonite and calcite $\delta^{18}\text{O}$ scales have been intercalibrated using the equations of Anderson and Arthur (1983) and Kobashi and Grossman (2003) (modified from Grossman and Ku (1986) to express $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ on the SMOW scale) for calcite and aragonite, respectively, and the same $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$. **B.** Intra-shells $\delta^{18}\text{O}$ evolution from oyster shells recovered from the Colwell outcrop. 1. COL18-7-13; 2. COL18-7-2; 3. COL18-7-6; WTF18-base-3. The dotted black lines represent the $\delta^{18}\text{O}$ values of the bulk sample recovered from these oysters for Δ_{47} analyses. The mean temperature calculated from Δ_{47} ($T(\Delta_{47})$) with Peral et al., (2018) equation and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculated with Anderson and Arthur (1983) equation are reported for COL18-7-13, COL18-7-2 and WTF18-base-3 oysters. Seasonal temperature amplitudes are proposed based on the measured $\delta^{18}\text{O}$ values using the Anderson and Arthur (1983) and Kobashi and Grossman (2003) equations and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculated for each shell based on coupled $\delta^{18}\text{O}$ - Δ_{47} analyses (one value per shell).

Chapitre IV : Transition Éocène-Oligocène

Age (m.y)	Sample	N	Mineralogy	$\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ (‰VPDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{shell}}$ (‰VPDB)	Δ_{47} (‰, $\pm 1 \sigma_E$)	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculated (‰VSMOW)	Salinity (PSU)	Local $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Global $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Veizer et al., 1999)	Difference between Global and Local $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
33.8	GUD18-10-4	4	Aragonite	-1.84	-0.67	0.6672 ± 0.0059	27.2 ± 1.9	-0.32	31.5	0.708232 ± 0.000005	0.707912	-0.00032
33.9	GUD18-8-3/2	4	Aragonite	-2.02	-1.29	0.6782 ± 0.0059	23.7 ± 1.9	-1.31	27.6	0.708254 ± 0.000005	0.70788	-0.00037
33.97	GUD18-6-2/3	5	Calcite	-2.56	-0.33	0.6912 ± 0.0054	19.6 ± 1.6	-1.69	26.1	0.707731 ± 0.000005	0.707856	0.00013
34.01	GUD18-4-2	5	Aragonite	-1.9	-2.84	0.6687 ± 0.0053	26.7 ± 1.7	-0.49	30.8	0.708312 ± 0.000006	0.707856	-0.00046
36.17	COL18-7-2	4	Calcite	-3.28	-1.41	0.6698 ± 0.0059	26.3 ± 1.9	-0.79	29.6	0.707728 ± 0.000005	0.707804	0.00008
36.17	COL18-7-13	4	Calcite	-3.14	-0.69	0.6842 ± 0.0059	21.8 ± 1.8	-1.74	25.8	0.707733 ± 0.000005	0.707804	0.00007
36.52	COL18-2-2	4	Aragonite	-2.09	1.03	0.6775 ± 0.0059	23.9 ± 1.8	-1.33	27.8	0.707769 ± 0.000005	0.707836	0.00007
36.7	WTF18-base-3	5	Calcite	-3.34	1.54	0.675 ± 0.0053	24.6 ± 1.7	-1.26	27.7	0.707737 ± 0.000005	0.707777	0.00004
36.7	WTF18-base-7	4	Aragonite	-1.99	0.99	0.6811 ± 0.0059	22.7 ± 1.8	-1.51	26.7	0.707792 ± 0.000005	0.707777	0.00002

Table IV.1: Δ_{47} data for all analyzed samples and conversion to temperature according to Peral et al. (2018) equation. Analytical errors reported here are derived from the external reproducibility of carbonate standards ($N = 111$) and samples ($N = 90$) within each analytical session, and conservatively account for the uncertainties in raw Δ_{47} measurements as well as those associated with the conversion to the “absolute” Δ_{47} reference frame. Local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values were calculated using Δ_{47} -derived temperatures and calcitic $\delta^{18}\text{O}$ with Anderson and Arthur (1983) equation and aragonitic $\delta^{18}\text{O}$ with Kobashi and Grossman (2003) equation. Salinity estimations derives from calculated local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values and Pierre (1999) equation based on current Mediterranean Sea. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of bulk carbonate and their error bars and difference between these local $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values compare to global seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signal (Veizer et al., 1999).

IV.2.6. Discussion

IV.2.6.1. Intra-shell variability of oyster oxygen isotope composition

Growth cessation, on modern oysters and other bivalves during part of the year, can be explained by stressful environmental conditions, due to extreme temperature, nutrient availability, or seawater oxygenation (Brown and Hartwick, 1988; Mitchell et al., 2000; Surge et al., 2001; Ullmann et al., 2013; Huyghe et al., 2019). Incomplete seasonal record of environmental parameters, namely temperature and seawater $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) archived in the carbonate $\delta^{18}\text{O}$ signal of the shells, may result from growth cessation (Ullmann et al., 2010). In this study, only one shell called COL18-7-2 displays growth cessation (Figure IV.2B, 2), showing a truncated $\delta^{18}\text{O}$ signal at maximum $\delta^{18}\text{O}$ values. Therefore, only minimum amplitude of seasonal variations in environmental parameters can be obtained in this shell, along with temperature and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ during summer (represented by minimum carbonate $\delta^{18}\text{O}$ values, that are not truncated). Five seasonal cycles are identified within this shell, with a higher growth rate observable during the first year of life (Kaufmann, 1981; Kirby, 2001; Lartaud et al., 2006). Growth cessation is not apparent in the other shells, although a decrease in growth rate during at maximum $\delta^{18}\text{O}$ values is observed in several shells, especially in COL18-7-13 and WTF18-base-3 (Figure IV.2B, 1 and 4). This decrease in growth rate does not prevent observing the entire seasonal amplitude, as it does not lead to a truncation of the isotopic signal. COL18-7-3 (Figure IV.2B, 3) presents a higher amplitude in seasonal $\delta^{18}\text{O}$ variations than COL18-7-13 and WTF18-base-3, of about 1 ‰ higher, which indicates a larger seasonal contrast in temperature and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ between summer months and winter months. The dispersion of the $\delta^{18}\text{O}$ values obtained from the analyses of several samples per shell and several shells within each stratigraphic level is similar to the seasonal amplitude of variation in $\delta^{18}\text{O}$ observed in the micro-sampled bivalves, suggesting that at least part of this intra-bed dispersion is related to seasonal variations in temperature and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$.

A larger sample of shells has been analyzed for clumped isotopes, as ~10 mg is required for the analyses. The $\delta^{18}\text{O}$ values of these larger samples, that are also determined during clumped isotope analyses (white squares and circles on Figure IV.2A), are very close to the average of $\delta^{18}\text{O}$ values measured on different micro-samples of the shells for each bed (difference ranging from 0.04 and 0.48 ‰ in Table IV.2). Consequently, we consider that the 10 mg samples collected from each shell for clumped isotopes measurements were large enough to archive average environmental conditions during the life of the organisms.

Sample	$\delta^{18}\text{O}$ micro-sampling					$\delta^{18}\text{O}$ bulk shell (Δ_{47} session)	Difference between $\delta^{18}\text{O}_{\text{micro-sampling}}$ means and $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk}}$ shell
	N	Min	Max	Mean	Standard deviation		
GUD18-10-4	3	-2.00	-1.45	-1.80	0.23	-1.84	0.04
GUD18-8-3/2	17	-3.46	0.41	-1.61	0.7	-2.02	0.41
GUD18-6-2/3	6	-4.32	-1.19	-3.03	0.75	-2.56	-0.47
GUD18-4-2	2	-2.71	-2.05	-2.38	0.33	-1.9	-0.48
COL18-7-2	38	-4.63	-1.57	-3.18	0.7	-3.28	0.1
COL18-7-13	36	-4.72	-1.27	-3.08	0.84	-3.14	0.06
COL18-2-2	21	-2.66	-0.64	-1.63	0.47	-2.09	0.46
WTF18-base-3	17	-4.95	-2.08	-3.69	0.8	-3.34	-0.35
WTF18-base-7	8	-2.69	-1.37	-1.89	0.42	-1.99	0.10

Table IV.2: $\delta^{18}\text{O}$ results in micro-sampling and clumped isotopes session and difference between means of $\delta^{18}\text{O}$ microsampling and $\delta^{18}\text{O}$ bulk shell.

IV.2.6.2. Seawater $\delta^{18}\text{O}$ and salinities variations in coastal environments

Altogether, $\delta^{18}\text{O}$ values of the bivalve shells do not show a noticeable evolution throughout the studied interval (Figure IV.2). A statistical treatment from a student's Test can be realized on the $\delta^{18}\text{O}$ from two successive bed to highlight significant differences or not between the different stratigraphic levels recorded on Figure IV.2A. No significant difference (p -values > 0.05 ; Table IV.3) is observed between $\delta^{18}\text{O}$ values of the oysters from two successive beds, including throughout the Eocene-Oligocene Transition. Yet bivalve $\delta^{18}\text{O}$ depends on both temperature and $\delta^{18}\text{O}$ of the seawater in which the organism has lived. Thus, a variation in temperature concomitant to a variation in $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ can result in a stable $\delta^{18}\text{O}$ of carbonate through time despite marked changes in the environmental parameters.

Levels	Samples	Age (Ma)	p-values
C.1	WTF18-base-7	36.7	0.2453
C.2	COL18-2-2	36.52	
C.2	COL18-2-2	36.52	0.232
G.4	GUD18-4-2	34.01	
G.4	GUD18-4-2	34.01	0.1815
G.8	GUD18-8-3/2	33.9	
G.8	GUD18-8-3/2	33.9	0.4307
G.10	GUD18-10-4	33.8	

Table IV.3: Statistical treatment from a student's Test realized on microsampling $\delta^{18}\text{O}$ proposed on Figure IV.2 to highlight no significant difference between two successive stratigraphic levels.

In order to decipher possible concomitant variations in temperature and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, seawater temperatures have been calculated from Δ_{47} values using Peral et al., (2018) equation, elaborated in the same laboratory where Δ_{47} measurements are realized. Shallow seawater temperatures deduced by Δ_{47} values oscillates between $21.8 \pm 1.8^\circ\text{C} \pm$ and $26.3 \pm 1.9^\circ\text{C}$ for the Early Priabonian (Table IV.1). Temperatures in the latest Eocene, calculated from bivalve recovered from the bed characterized by a proximal bay environment with bivalves (*Venus* type) and gasteropods (*Hydrobidae* type) (Facies C1; Table IV.S1 Suppl. Materials) just prior to the Eocene-Oligocene boundary marked by level G.4 (Figure IV.2A) are about 26°C . Our results then highlight a sharp decrease in shallow seawater temperatures of about $7\text{-}8^\circ\text{C}$ event (Figure IV.3C; Table IV.1), with calculated temperatures dropping down to $19.6 \pm 1.6^\circ\text{C}$ in the G.6 level characterized by a proximal lagoon environment with abundant charophytes (facies D1; Table IV.S1 Suppl. Materials) that marks transition between Bembridge Marls and Hamstead Formations characterizing the Oligocene (Hooker et al., 2009). Temperatures increase again up to values of about 26°C again in the level G.10 corresponding to tidal-subtidal to intertidal environment characterized by abundant oyster shells (Facies A1; Table IV.S1 Suppl. Materials).

This temperature evolution is not apparent in $\delta^{18}\text{O}$ values, which suggests the existence of local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ variations in parallel. The temperatures calculated from Δ_{47} measurements have been used with $\delta^{18}\text{O}$ values and the equations of Anderson and Arthur (1983) for calcitic mineralogy and Grossmann and Ku (1986) modified by Kobashi and Grossman (2003) for aragonitic mineralogy to reconstruct $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ variations (Figure IV.3; Table IV.1). The Early Priabonian is marked by negative $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values oscillating between -2 and -1 ‰. These values seem more negative, by up to 1 ‰, compared to $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ data proposed in the literature from measurements of $\delta^{18}\text{O}$ and Mg/Ca on benthic foraminifera for the Eocene (greenhouse period), that close to -1 ‰ (Lear et al., 2000; Katz et al., 2008). During the latest Eocene, reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values are higher than $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values proposed for the Early Priabonian, of about -0.5 ‰, calculated from bivalves recovered from the bed corresponding to proximal bay environment just prior to the Eocene-Oligocene boundary marked by G.4 level. Across the Eocene-Oligocene Transition (~ 33.9 Ma), $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values are marked by a sharp drop in $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ with values down to -1.7 ‰ before rising again to values a little above -0.5 ‰. If we compare these values to the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ data proposed by Lear et al., (2008) based on $\delta^{18}\text{O}_f$ and Mg/Ca realized on planktonic foraminifera, a similar trend can be observed. Indeed, a decrease close of -0.7 ‰ of $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (0.1 ‰ to -0.6 ‰) is observed at the Eocene-Oligocene boundary followed by an

increase during the Early Rupelian with $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ close to 0 ‰ typical of $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ signature of icehouse period with ice-sheet (Figure IV.3A). The amplitude of this $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ shift is however quite larger in our study with a negative shift of about 1.2 ‰ and much lower calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, down to -1.7 ‰. The more negative values, departing from those of the global ocean published in Lear et al. (2008) indicate a local impact of freshwater, which is consistent with the lagoon depositional environments revealed by abundant charophytes. If the negative shift of 0.7 ‰ highlighted in Lear et al. (2008) is linked to ice-sheet built up on Antarctica, the larger shift recorded here points to the occurrence of an increased input of local freshwater and/or a more restricted environment limiting the seawater influence in the studied area of the London Basin during the cooling at the Eocene-Oligocene Transition (Figure IV.3A).

A conversion of $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ data in salinities can be realized using Pierre (1999) equation based on the modern Mediterranean Sea, which should be appropriate considering the corridor established within the Hampshire Basin paleogeography (called “England channel”) during the Paleogene (Figure IV.3A). The Early Priabonian shows salinities oscillating between 25 and 29 ‰ (Figure IV.3A; Table IV.1). This salinity range is in agreement with deposit environments described in Table IV.S1 (in Supplementary Materials) which corresponds to a floatstone with a fine sandstone matrix (facies B1) and a medium sandstone (facies B2) typical of protected distal bay environments with bivalves (*Venus* and *Ostrea*) and gasteropods. These particular environments are similar to the modern Arcachon Bay (France) that displays an annual range of salinity between 25 to 35 ‰ (Lartaud, 2007), and / or to a hyposaline lagoon as proposed in literature for the Colwell Bay Member (Insole et al., 1998). The salinity variability present around 36.17 Ma may be linked to a possible reworking of the sediments, or by a shell transport from a different part of the bay. Indeed, bay environment shows a significant hydrodynamics at high energy especially in the distal bay environments near the dunes closing the bay. Across the Eocene-Oligocene Transition, salinity drops with values down to 25 ‰ (Figure IV.3A, Table IV.1) just below the Eocene-Oligocene boundary. This salinity range corresponds also to different facies described in Gurnard Bay, which corresponded to restricted proximal bay (facies C1; Table IV.S1) characterized by a mudstone with gastropods and subtidal to intertidal environments characterized by a mudstone to siltstone (e.g. estuarine, delta or lagoon environments; facies A1; Table IV.S1). The occurrence of this significant salinity drop across the Eocene-Oligocene Transition might be explained by an intensification of the local hydrological cycle in coastal environment in response to the major climate change occurring at the Eocene-Oligocene boundary. Hydrological cycle intensification and salinity variations are

also supported by evidence of a drastic increase in precipitation on Isle of Wight with a wetter climate establishment at the Eocene-Oligocene transition (Sheldon et al., 2009) and more widely in Northern Europe as suggested by a study realized on $\delta^{13}\text{C}$ measurements on continental mammal teeth (Kocsis et al., 2014). Alternatively, a decrease in salinity may also be explained by a restriction in the depositional environment, that would induce a decrease in the relative proportion of ocean waters arriving in the lagoonal or bay environnements with constant freshwater inputs. The sea-level drop observed at the Eocene-Oligocene Transition would likely have favored such a restriction in shallow coastal environments.

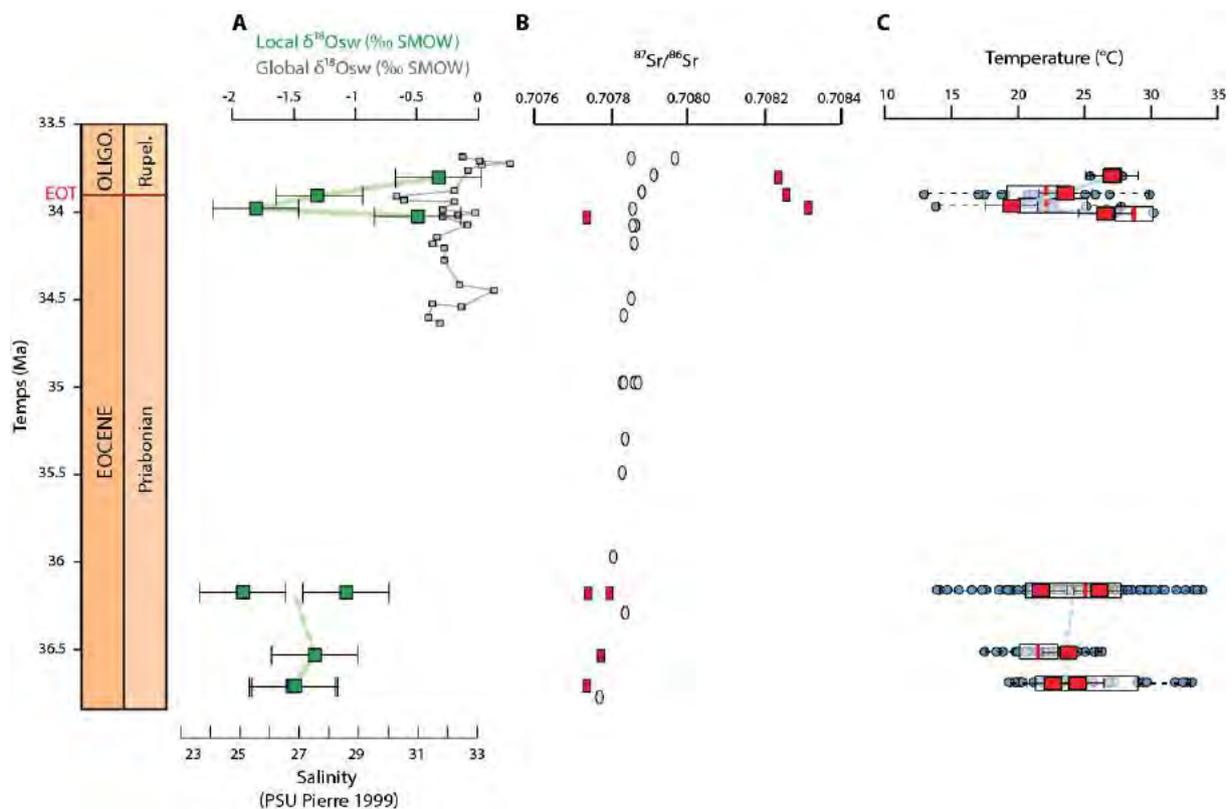


Figure IV.3: A. Evolution of local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculated from $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ and Δ_{47} -derived temperatures using Anderson and Arthur (1983) equation for calcitic shells and Kaboshi and Grossman (2003) for aragonitic shells (Green squares) and variation of salinities calculated from proposed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ using Pierre (1999) equation and global $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (grey squares; Lear et al., 2008). B. Bivalve $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ evolution (Red squares) compared to the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the global ocean (Grey circles; Veizer et al., 1999). C. Evolution of annual shallow seawater temperature (Red square) estimated from clumped isotope analyses bulk shells using equation of Peral et al., (2018) compared to evolution of seasonal amplitude of temperature calculated from microsampling $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculated previously using Anderson and Arthur (1983) equation for calcitic shells and Kobashi and Grossman (2003) for aragonitic shells (Blue circle). Statistical treatments are realized on seasonal amplitude of temperature using “bloxplot” function on R software.

To further explore this question, we analyzed the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the bivalve shells, as departure of this ratio from that of the global seawater curve can highlight the occurrence of large freshwater discharge in coastal environment (Ingram and Sloan, 1992; Bryant et al., 1995; Widerlund and Andersson, 2006; El Meknassi et al., 2018; Zaky et al., 2019; Briard et al., 2020). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values show an important difference between the Early Priabonian data, that are close of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ global signal (Veizer et al., 1999) and data around the Eocene-Oligocene Transition, which markedly depart from the global oceanic signal both toward more radiogenic and toward less radiogenic values (Figure IV.3B; Table IV.1). The significant difference from the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ global signal may also imply an increased contribution of freshwater in environments. This increased contribution can occur either by an intensification of the local hydrological cycle associated to a larger continental rock erosion or by a lower seawater contribution due to the environment closure. This deviation occurring during the Eocene-Oligocene transition, strontium alone is not sufficient to identify an identification of a change in the hydrological cycle or an environmental closure. However, the deviation from the overall curve marked by less radiogenic or more radiogenic values implies a change of source.

The more radiogenic values could be explained by enhanced volcanism or by crystalline rocks erosion (Andersson et al., 1992; Ingri and Widerlund, 1994). The less radiogenic values can also be explained by an intensification of continental erosion, but of limestone rocks which have a more unradiogenic strontium isotopic signature compared to global strontium signal (Stoll and Schrag, 1998). Our data display less radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values than that of the global seawater curve during the Late Priabonian, just before the Eocene-Oligocene Transition, and more radiogenic during the Early Rupelian, after the Eocene-Oligocene Transition (Figure IV.3B; Table IV.1). However, a change in the source of the eroded rocks are required to explain the shift from a less radiogenic to a more radiogenic strontium isotope composition relative to that of the global seawater. Unradiogenic values may derive from the erosion of Cretaceous chalk that is present on the Isle of Wight, while radiogenic values may derive from the erosion of crystalline rocks of the basement. In this region, lithologies underlying the Paleogene series are mainly composed of limestones, including the Upper Cretaceous series called the “Chalk Group” which have a thickness of up to 300 m. The mean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature during Upper Cretaceous is around 0.70758, much less radiogenic than that of the global ocean during the Paleogene signature (between 0.70765 and 0.70835; Veizer et al., 1999). A larger contribution of strontium from this Chalk Group to the coastal waters of the Isle of Wight, through riverine or groundwater inputs, may explain the quite unradiogenic values observed in late Priabonian

samples, yielding lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values than global ocean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ at that time. Two crystalline rock basements were able to feed the Hampshire Basin during the Paleogene, the Armorican massif located in the north west of France and the small granite massifs in the South West of England (called Dartmoor, Bodmin Moor, Hensbarrow, Carnmenllis and Land's End plutons; Dangerfield and Hawkes, 1981).

The large departure from the global seawater curve, either toward more radiogenic or less radiogenic values, may be explained by a larger contribution of freshwaters to the studied environments, either through an evolution toward more restricted environments that would lessen the relative contribution of open ocean waters, or through a larger runoff. The sea level drop that occurred at the Eocene-Oligocene boundary of almost 60 meters (Miller et al., 2008; Katz et al., 2008; Petersen and Schrag 2015), linked to ice-sheet built-up on Antarctica, may have modified the river pattern or led to incision of the basement underlying the chalk but also close proximal environments separating them from marine influence. A larger contribution of strontium from these radiogenic sources to the coastal waters of the Isle of Wight or a more restricted environment further concentrating the signature in continental strontium may thus explain a shift of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ bivalve values toward more radiogenic compositions than those of the global ocean at the Eocene-Oligocene Transition and during the Early Rupelian.

IV.2.6.3. Shallow seawater temperature evolution across Eocene-Oligocene Transition

Using Anderson and Arthur (1983) equation with $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values calculated previously and $\delta^{18}\text{O}$ obtained by microsampling, a seasonal temperature range can be proposed for the micro-sampled oysters that display a periodic, seasonal pattern in $\delta^{18}\text{O}$ (Figure IV.2B and IV.3C). A constant $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ for each level has been used however, as it is calculated from the combination of Δ_{47} and associated $\delta^{18}\text{O}$ value from a large oyster sample integrating a shell mineralized on a period of over a year, which does not allow to accommodate seasonal variations in $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$. A statistical treatment has been applied on temperatures calculated for each bivalve shell from Colwell Bay, and per stratigraphic level for Gurnard bay using the “boxplot” function on R software. “Boxplot” is a method for graphically represented groups of numerical data through their quartiles. These statistical treatments are non-parametric, they display variation in samples of a statistical population without making any assumptions of the underlying statistical distribution (though Turkey's boxplot assumes symmetry for the whiskers and normality for their length). The spacings between different parts of the box indicate the degree of dispersion (spread) and skewness in the data, and show outliers. The comparison between mean shallow seawater temperatures deduced by Δ_{47} measurements and these boxplots

shows that all average temperatures are included between the first and the third quartiles of boxplots and approach quite well the average temperature between winter and summer temperatures (Figure IV.3C). For the Early Priabonian, seasonal temperature amplitude ranges between 13 and 15°C, with seawater summer temperatures of 29-34°C, only slightly higher than the terrestrial summer temperatures of 27-28°C estimated for the Lower Rhine and Weissenster basins (Mosbrugger et al., 2005; Utescher et al., 2015) and in agreement with the terrestrial summer temperatures of 27-32°C estimated for the Hampshire Basin (Grimes et al., 2005; Sheldon et al., 2016).

The Eocene-Oligocene Transition is well documented in benthic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$, recording temperature and ocean $\delta^{18}\text{O}$ variations in the deep oceans (Zachos et al., 2001, 2008; Katz et al., 2008; Houben et al., 2012). This transition lasts approximately ~500 ka and corresponds to two major isotopic events (Figure IV.4A). First the EOT-1 which corresponds to a drop around 0.9 ‰ of $\delta^{18}\text{O}$ benthic foraminifera with a part linked to the 2.5°C drop in bottom temperatures and another part linked to minor ice-sheet formation associated with a sea level fall of 30 m (Katz et al., 2008). Secondly, the Oi-1 event occurs later and corresponds to the main phase of Antarctic ice-sheet formation without major changes of bottom water temperatures (Lear et al., 2008; Katz et al., 2008; Pusz et al., 2011; Houben et al., 2012). According to the age model proposed by Hooker et al., (2009) for Isle of Wight, the Gurnard Bay outcrop covers only the EOT-1 event and the observation of the entire Eocene-Oligocene Transition and in particular the Oi-1 event is impossible due to the sedimentary gap (around ~2 Ma) linked to the “Grande Coupure” and to the maximum sea level fall ~ 60 m occurring during this period (Figure IV.1C).

Our results highlight a shallow seawater temperature decrease of 4 to 10°C across the EOT-1 event (Figure IV.3C; Table IV.1). The amplitude of this cooling is in the higher range of published estimates at sites located at similar latitudes, between 30 and 60° of latitude in Northern hemisphere (Figure IV.4B). A drop of 4 to 6°C for annual air temperature and 4°C for summer air temperature are proposed for the Hampshire Basin (Grimes et al., 2005; Hren et al., 2013) and a decrease of sea surface temperature of 3-4°C and around 7°C for annual air temperature in South of United States (Figure IV.4B). Our data, if they follow the overall cooling trend defined by published sea surface and air temperatures for the Northern hemisphere (Figure IV.4B), tend however to lay in the lower range of these data sets. This is particularly the case for the temperatures proposed by Grimes et al., (2005), which is expected as these data represent summer temperatures only. This is also the case for the temperatures

described by Hren et al., (2013) which correspond to the temperatures of the hottest months (between April and October) where the growth rate of the gastropods, on which the Δ_{47} measurements were realized, is the most important (Figure IV.4B). The sea surface temperatures proposed by Wade et al., (2012) are also higher but can be explained by the Mg/Ca proxy used on planktonic foraminifera, which can give higher temperatures if no correction for vital effects is realized on data as in this study (Nürnberg et al., 1996; Rosenthal et al., 1997; Lea et al., 1999), and / or by the differences in latitudes ($\sim 30^{\circ}\text{C}$) between our study sites. Only the temperature data from Fan et al., (2018) and Sheldon et al., (2016) are of the similar magnitude order and were also obtained from measurement of Δ_{47} on vadose carbonates and pulmonate gastropods representing mean annual air temperatures. In comparison, our shallow seawater temperatures are very close to sea surface temperature deduced by alkenone especially for studies realized on the North Sea (Śliwińska et al., 2019) and on U1404 drilling (Liu et al., 2018), which proposed temperatures between 20 and 25°C across the Eocene-Oligocene Transition (Figure IV.4B). Higher sea surface temperature are inferred from organic proxies for low latitude sites, around 30°C (e.g. Leg 628; Liu et al., 2009), and lower temperatures for the sites at higher latitudes (between 10 and 18°C; e.g. Leg 336 and 913; Liu et al., 2009). Overall, our shallow seawater temperature data inferred from coupled clumped isotope and $\delta^{18}\text{O}$ analyses of bivalve shells are coherent with the literature data of the North Atlantic Ocean and follows the global cooling trend recording at the Eocene-Oligocene Transition (Figure IV.4B).

In addition, our shallow seawater temperatures indicate a post-EOT-1 event rebound to slightly warmer conditions. This rebound is also observed in marine environment with $\delta^{18}\text{O}$ (Zachos et al., 2008) and Mg/Ca (Lear et al., 2008; Wade et al., 2012) records realized on foraminifera characterized by a decrease in benthic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ around 0.8 ‰ at 33.85 Ma (red line in Figure IV.4A; Zachos et al., 2008). This temporary return to warmer condition is also recorded in continental environment with annual air temperature deduced by $\delta^{18}\text{O}$ and Δ_{47} records in Hampshire Basin (Hren et al., 2013; Sheldon et al., 2016) and by δD records in the South hemisphere in Patagonia (Colwyn and Hren, 2019). This return of pre-EOT conditions is additionally in agreement with reconstruction of atmospheric $p\text{CO}_2$ based on the $\delta^{11}\text{B}$ composition of planktonic foraminifera (Pearson et al., 2009), that recorded an increase of $p\text{CO}_2$ after the Eocene-Oligocene Transition which may have induced partial melt of the ice cap and warming at this time.

The Δ_{47} adoption to reconstruct the temperature variations appearing at the Eocene-Oligocene transition is therefore essential for restricted environments. Our new results highlight

the importance of combining $\delta^{18}\text{O}$ and Δ_{47} measurements in biocarbonates to track changes in seawater temperature in coastal environments, as $\delta^{18}\text{O}$ measurements only were not able to capture the environmental changes observed here, that involved a co-evolution of both temperature and local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ leading to highlight the cooling appearing during EOT-1 and the post-EOT-1 rebound caused by excessive $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ variations in this particular environment and masking the temperature signal.

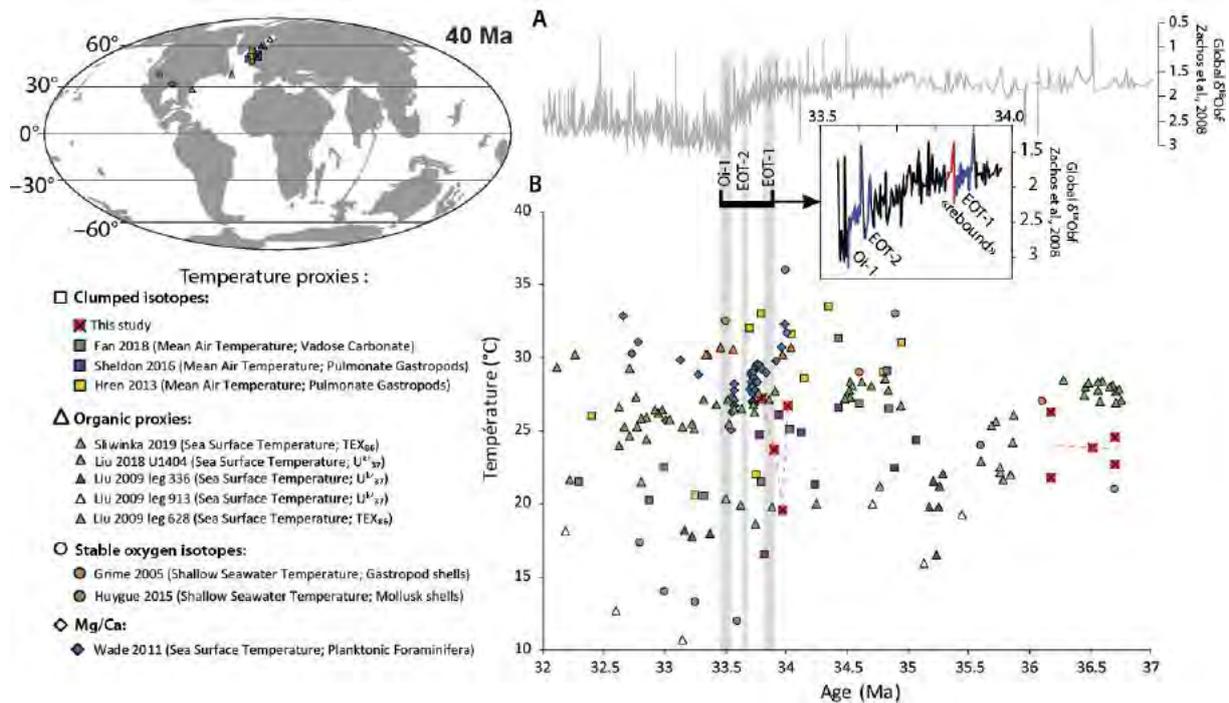


Figure IV.4 : Compilation of temperature reconstructed from inorganic and organic proxies across Eocene-Oligocene Transition between 30° and 60°N of latitude. A. Evolution of the benthic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ global record (Zachos et al., 2008) and zoom on their $\delta^{18}\text{O}$ events (EOT-1; EOT-2; Oi-1; Katz et al., 2008; Miller et al., 2008; Pusz et al., 2011). B. Evolution of temperature in North hemisphere using different temperature proxies: clumped isotopes (square); organic proxies (U^k_{37} and TEX_{86} , triangle); stable oxygen isotopes (circle) and Mg/Ca ratio (diamond).

IV.2.7. Conclusion

This promising new $\delta^{18}\text{O}$ - Δ_{47} geochemical coupling provides access to the temperature evolutions in environments that deviate from normal salinity conditions, which opens up a new field of possibilities for the paleoclimatic study of restricted environments. In addition, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and the salinities calculated from this new coupling are well below the salinities of the open ocean and in total adequacy with the deposit environments described in this study. The significant $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and salinity variations of the local water at the Eocene-Oligocene Transition, which are linked to the global climate changes occurring at this transition, could be induced by

a more pronounced restriction of the environment and/or by an increase of freshwater inputs. Both contribute to a decrease in the local water salinity. This freshwater influence is also visible by the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ measurements with a data deviation from the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ global ocean with lower values before Eocene-Oligocene Transition and higher values after this transition. This difference in strontium signal may be related to source changes in eroded land, probably caused by a change in river drainage networks. This $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ fall does not translate into a decrease in $\delta^{18}\text{O}$ carbonates because this is compensated by the decrease in coastal temperatures at this period, visible only with the data from Δ_{47} . This new study on Isle of Wight highlights a cooling between 4 and 10°C at the Eocene-Oligocene Transition in a coastal, bay environment. This temperature drop for the EOT-1 is in agreement with data from the literature and shows that coastal environments can be impacted as conventional marine environments to global climate change. These promising results therefore open up new perspectives for research in coastal environments currently under studied compared to conventional marine environments, and therefore allow a better understanding of the expression of global climate change at the ocean-continent interphase.

Acknowledgments

We wish to thank T. COCQUEREZ (Biogeosciences Laboratory, University of Burgundy) and S. MOUNIC (Geosciences Environnement Toulouse Laboratory, University of Toulouse 3 Paul Sabatier) for the isotopic analyses. This study was financed by ANR, France; AMOR project (16-CE31-0020) coordinated by Y. DONNADIEU.

Supplementary Materials



Figure IV.S1: A. Picture representing the location of ligamental area on an oyster shell (modified from Stenzel, 1971). B. Sections of oyster shells under natural light (LN) and cathodoluminescence (CL), showing luminescent part in orange (mainly chalky areas) and non-luminescent to weakly luminescent parts with identifiable seasonal patterns of growths. Only the non-luminescent to weakly luminescent parts with identifiable seasonal patterns of growths parts have been sampled for isotopic analyses.

Facies	Sub-Facies	Non-biotic elements	Biotic components	Matrix	Sedimentary structures	Environments
A	A1. Mudstone to siltstone	<10% of quartz grains (<100µm) very well to well sorted	Ostracods Planktonic foraminifera (<i>Miliolidae</i>)	Micritic and clay matrix	Bioturbation	Tidal – subtidal to intertidal environment
B	B1. Floatstone with a fine sandstone matrix	25 to 50% of quartz grains (<200 µm) well sorted	Bioeroded bivalves (<i>Venus</i> / <i>Ostrea</i>) Gasteropods	Fine sandstone matrix	Laminations with alternating sandstone, Flaser bedding, bioturbation.	Distal Bay environment
	B2. Medium sandstone	25% of quartz grains sub-rounded to rounded (<500 µm) moderately sorted	Bivalves (<i>Venus</i>) Gasteropods (well preserved)	Micritic and sandstone matrix	Bioturbation	
C	C1. Mudstone with gasteropods	<10% of rare quartz grains (<100µm) very well to well sorted Rare Glauconite and Phosphate	Gasteropods (<i>Hydrobidae</i> and rare <i>Galba</i>) Bivalve (<i>Venus</i> and rare <i>Ostrea</i>) Rare planktonic foraminifera (<i>Miliolidae</i>) Peloids	Clay matrix dominated by illite (50%) and smectite (45%)	Bioturbation	Proximal Bay environment
D	D1. Wackestone with <i>Charophyta</i>	<10% of rare quartz grains (<100µm) very well to well sorted	Ostracods <i>Charophyta</i> Rare planktonic foraminifera (<i>Miliolidae</i>) Bivalves (<i>Ostrea</i>)	Clay matrix with smectite (40%), illite (30%), and kaolinite (10%)	Bioturbation	Proximal lagoon
E	E1. Mudstone	Absence of non-biotic elements	Rare recrystallized bivalves Wood fragments Root fragments	Clay matrix with smectite (55 to 60%), illite (14 to 20%) and kaolinite (9%)	Absence of sedimentary structures	Proximal Bay
	E2. Mudstone with gypsum	Gypsum crystal (< 1 mm)	Organic matter Rare recrystallized bivalve	Clay matrix with smectite (56%), illite (14%) and kaolinite (11%)	Absence of sedimentary structures	Sabkhas environment

Table IV.S1: Facies and depositional environments of Colwell Bay and Gurnard Bay sections.

References

- Anderson, T. F., and Arthur, M. A. (1983). Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. *Unknown Journal*.
- Andersson, P. S., Wasserburg, G. J., and Ingri, J. (1992). The sources and transport of Sr and Nd isotopes in the Baltic Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 113(4), 459-472.
- Aubry, M. P. (1986). Paleogene calcareous nannoplankton biostratigraphy of northwestern Europe. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 55(2-4), 267-334.
- Aubry, M. P. (1985). Northwestern European Palaeogene magnetostratigraphy, biostratigraphy, and paleogeography: calcareous nannofossil evidence. *Geology*, 13, 198–202.
- Bernasconi, S. M., Müller, I. A., Bergmann, K. D., Breitenbach, S. F., Fernandez, A., Hodell, D. A., Jaggi, M., Meckler, A. N., Millan, I., and Ziegler, M. (2018). Reducing uncertainties in carbonate clumped isotope analysis through consistent carbonate-based standardization. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19(9), 2895-2914.
- Billups, K., and Schrag, D. P. (2002). Paleotemperatures and ice volume of the past 27 Myr revisited with paired Mg/Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements on benthic foraminifera. *Paleoceanography*, 17(1), 3-1.
- Bohaty, S. M., Zachos, J. C., and Delaney, M. L. (2012). Foraminiferal Mg/Ca evidence for southern ocean cooling across the eocene–oligocene transition. *Earth and Planetary Science Letters*, 317, 251-261.
- Bougeois, L., De Rafélis, M., Reichart, G. J., de Nooijer, L. J., and Dupont-Nivet, G. (2016). Mg/Ca in fossil oyster shells as palaeotemperature proxy, an example from the Palaeogene of Central Asia. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, 441, 611-626.
- Brand, W. A., Assonov, S. S., and Coplen, T. B. (2010). Correction for the ^{17}O interference in δ (^{13}C) measurements when analyzing CO_2 with stable isotope mass spectrometry (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 82(8), 1719-1733.
- Briard, J., Pucéat, E., Vennin, E., Daëron, M., Chavagnac, V., Jaillet, R., Merle, D., and de Rafélis, M. (2020). Seawater paleotemperature and paleosalinity evolution in neritic environments of the Mediterranean margin: Insights from isotope analysis of bivalve shells. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 543, 109582.
- Brown, J. R., and Hartwick, E. B. (1988). Influences of temperature, salinity and available food upon suspended culture of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*: II. Condition index and survival. *Aquaculture*, 70(3), 253-267.
- Bryant, J. D., Jones, D. S., and Mueller, P. A. (1995). Influence of freshwater flux on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ chronostratigraphy in marginal marine environments and dating of vertebrate and invertebrate faunas. *Journal of Paleontology*, 69(1), 1-6.

- Colwyn, D. A., and Hren, M. T. (2019). An abrupt decrease in Southern Hemisphere terrestrial temperature during the Eocene–Oligocene transition. *Earth and Planetary Science Letters*, 512, 227-235.
- Curry, D., Adams, G. C., Boulter, M. C., Dilley, F. C., Eames, F. E., Funnel, B. M., and Wells M. K. (1978). A correlation of Tertiary rocks in the British Isles. *Geological Society Special Report*, 12.
- Daëron, M., Blamart, D., Peral, M., and Affek, H. P. (2016). Absolute isotopic abundance ratios and the accuracy of Δ_{47} measurements. *Chemical Geology*, 442, 83-96.
- Daley, B. (1972). Macroinvertebrate assemblages from the Bembridge Marls (Oligocene) of the Isle of Wight, England, and their environmental significance. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 11(1), 11-32.
- Daley, B. (1973). The palaeoenvironment of the Bembridge Marls (Oligocene) of the Isle of Wight, Hampshire. *Proceedings of the Geologists' Association*, 84(1), 83-IN4.
- Daley, B. (1999). Palaeogene sections in the Isle of Wight. A revision of their description and significance in the light of research undertaken over recent decades. *Tertiary Research*, 19, 1-69.
- Dangerfield, J., and Hawkes, J. R. (1981). The Variscan granites of south-west England: additional information. *Proceedings of the Ussher Society*, 5(2), 116-120.
- Das Sharma, S. D., Patil, D. J., and Gopalan, K. (2002). Temperature dependence of oxygen isotope fractionation of CO₂ from magnesite-phosphoric acid reaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(4), 589-593.
- Dennis, K. J., Cochran, J. K., Landman, N. H., and Schrag, D. P. (2013). The climate of the Late Cretaceous: New insights from the application of the carbonate clumped isotope thermometer to Western Interior Seaway macrofossil. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, 51-65.
- Douglas, P., Ivany, L. C., Keating-Bitonti, C. R., Pagani, M., and Affek, H. P. (2011). Eocene sea surface temperature reconstructions from bivalve clumped isotope measurements. *CBEP*, 66.
- Dupont-Nivet, G., Hoorn, C., and Konert, M. (2008). Tibetan uplift prior to the Eocene-Oligocene climate transition: Evidence from pollen analysis of the Xining Basin. *Geology*, 36(12), 987-990.
- Eiler, J. M., Bonifacie, M., and Daëron, M. (2009). ‘Clumped isotope’ thermometry for high-temperature problems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(13), A322-A322.
- El Meknassi, S., Dera, G., Cardone, T., De Rafélis, M., Brahmi, C., and Chavagnac, V. (2018). Sr isotope ratios of modern carbonate shells: Good and bad news for chemostratigraphy. *Geology*, 46(11), 1003-1006.

- Eldrett, J. S., Greenwood, D. R., Harding, I. C., and Huber, M. (2009). Increased seasonality through the Eocene to Oligocene transition in northern high latitudes. *Nature*, 459(7249), 969-973.
- Fan, M., Ayyash, S. A., Tripathi, A., Passey, B. H., and Griffith, E. M. (2018). Terrestrial cooling and changes in hydroclimate in the continental interior of the United States across the Eocene-Oligocene boundary. *GSA Bulletin*, 130(7-8), 1073-1084.
- Freitas, P. S., Clarke, L. J., Kennedy, H. A., and Richardson, C. A. (2008). Inter-and intra-specimen variability masks reliable temperature control on shell Mg/Ca ratios in laboratory and field cultured *Mytilus edulis* and *Pecten maximus* (bivalvia).
- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, W., Schauble, E. A., Schrag, D., and Eiler, J. M. (2006). ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals: a new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6), 1439-1456.
- Grimes, S. T., Hooker, J. J., Collinson, M. E., and Matthey, D. P. (2005). Summer temperatures of late Eocene to early Oligocene freshwaters. *Geology*, 33(3), 189-192.
- Grossmann, E. L., and Ku, T. L. (1986). Stable oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effect. *Chemical Geology, Isotope Geoscience Section*, 59, 59-74.
- Henkes, G. A., Passey, B. H., Wanamaker Jr, A. D., Grossman, E. L., Ambrose Jr, W. G., and Carroll, M. L. (2013). Carbonate clumped isotope compositions of modern marine mollusk and brachiopod shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 106, 307-325.
- Henkes, G. A., Passey, B. H., Grossman, E. L., Shenton, B. J., Yancey, T. E., and Pérez-Huerta, A. (2018). Temperature evolution and the oxygen isotope composition of Phanerozoic oceans from carbonate clumped isotope thermometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 490, 40-50.
- Hooker, J. J., Laurie, E., Collinson, M. E., Grimes, S. T., Gale, A. S., and Huggett, J. M. (2007). Discussion on the Eocene–Oligocene boundary in the UK Journal, Vol. 163, 2006, pp. 401–415. *Journal of the Geological Society*, 164(3), 685-688.
- Hooker, J. J., Grimes, S. T., Matthey, D. P., Collinson, M. E., and Sheldon, N. D. (2009). Refined correlation of the UK Late Eocene–Early Oligocene Solent Group and timing of its climate history. *The Late Eocene Earth: Hothouse, Icehouse, and Impacts*, 452, 179.
- Houben, A. J., van Mourik, C. A., Montanari, A., Coccioni, R., and Brinkhuis, H. (2012). The Eocene–Oligocene transition: Changes in sea level, temperature or both?. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 335, 75-83.
- Hren, M. T., Sheldon, N. D., Grimes, S. T., Collinson, M. E., Hooker, J. J., Bugler, M., and Lohmann, K. C. (2013). Terrestrial cooling in Northern Europe during the Eocene–Oligocene transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(19), 7562-7567.

- Huyghe, D., Lartaud, F., Emmanuel, L., Merle, D., and Renard, M. (2015). Palaeogene climate evolution in the Paris Basin from oxygen stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) compositions of marine molluscs. *Journal of the Geological Society*, 172(5), 576-587.
- Huyghe, D., de Rafélis, M., Ropert, M., Mouchi, V., Emmanuel, L., Renard, M., and Lartaud, F. (2019). New insights into oyster high-resolution hinge growth patterns. *Marine biology*, 166(4), 48.
- Ingram, B. L., and Sloan, D. (1992). Strontium isotopic composition of estuarine sediments as paleosalinity-paleoclimate indicator. *Science*, 255(5040), 68-72.
- Ingri, J., and Widerlund, A. (1994). Uptake of alkali and alkaline-earth elements on suspended iron and manganese in the Kalix River, northern Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(24), 5433-5442.
- Insole, A. N., Daley, B., and Gale, A. (1998). The Isle of Wight (No. 60). *Geologists' Association*.
- Jenkins, G. O., Foster, C., and Hopson, P. M. (2011). Geology as a control on landslides on the Isle of Wight: an overview. *Proceedings of the Geologists' Association*, 122(5), 906-922.
- Katz, M. E., Miller, K. G., Wright, J. D., Wade, B. S., Browning, J. V., Cramer, B. S., and Rosenthal, Y. (2008). Stepwise transition from the Eocene greenhouse to the Oligocene icehouse. *Nature Geoscience*, 1(5), 329-334.
- Kaufmann, K. W. (1981). Fitting and using growth curves. *Oecologia*, 49(3), 293-299.
- Kirby, M. X. (2001). Differences in growth rate and environment between Tertiary and Quaternary *Crassostrea* oysters. *Paleobiology*, 27(1), 84-103.
- Klein, R. T., Lohmann, K. C., and Thayer, C. W. (1996). Bivalve skeletons record sea-surface temperature and $\delta^{18}\text{O}$ via Mg/Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios. *Geology*, 24(5), 415-418.
- Kobashi, T., and Grossman, E. L. (2003). The oxygen isotopic record of seasonality in *Conus* shells and its application to understanding late middle Eocene (38 Ma) climate. *Paleontological Research*, 7(4), 343-355.
- Kocsis, L., Ozsvárt, P., Becker, D., Ziegler, R., Scherler, L., and Codrea, V. (2014). Orogeny forced terrestrial climate variation during the late Eocene–early Oligocene in Europe. *Geology*, 42(8), 727-730.
- Langlet, D., Alunno-Bruscia, M., Rafélis, M., Renard, M., Roux, M., Schein, E., and Buestel, D. (2006). Experimental and natural cathodoluminescence in the shell of *Crassostrea gigas* from Thau lagoon (France) : ecological and environmental implications. *Marine Ecology Progress Series*, 317, 143-156.
- Lartaud, F., Langlet, D., De Rafelis, M., Emmanuel, L., and Renard, M. (2006). Mise en évidence de rythmicité saisonnière dans la coquille des huîtres fossiles *Crassostrea aginensis* Tournouer, 1914 (Aquitainien) et *Ostrea bellovacina* Lamarck, 1806

- (Thanétien). Approche par cathodoluminescence et par sclérochronologie. *Geobios*, 39(6), 845-852.
- Lartaud, F. (2007). Les fluctuations haute fréquence de l'environnement au cours des temps géologiques: mise au point d'un modèle de référence actuel sur l'enregistrement des contrastes saisonniers dans l'Atlantique nord (*Doctoral dissertation*, Paris 6).
- Lartaud, F., De Rafélis, M., Ropert, M., Emmanuel, L., Geairon, P., and Renard, M. (2010). Mn labelling of living oysters: artificial and natural cathodoluminescence analyses as a tool for age and growth rate determination of *C. gigas* (Thunberg, 1793) shells. *Aquaculture*, 300(1-4), 206-217.
- Lea, D. W., Mashiotto, T. A., and Spero, H. J. (1999). Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(16), 2369-2379.
- Lear, C. H., Elderfield, H., and Wilson, P. A. (2000). Cenozoic deep-sea temperatures and global ice volumes from Mg/Ca in benthic foraminiferal calcite. *Science*, 287(5451), 269-272.
- Lear, C. H., Bailey, T. R., Pearson, P. N., Coxall, H. K., and Rosenthal, Y. (2008). Cooling and ice growth across the Eocene-Oligocene transition. *Geology*, 36(3), 251-254.
- Liu, Z., Pagani, M., Zinniker, D., DeConto, R., Huber, M., Brinkhuis, H., Shah, S.R., Leckie, M., and Pearson, A. (2009). Global cooling during the Eocene-Oligocene climate transition. *Science*, 323(5918), 1187-1190.
- Liu, Z., He, Y., Jiang, Y., Wang, H., Liu, W., Bohaty, S. M., and Wilson, P. A. (2018). Transient temperature asymmetry between hemispheres in the Palaeogene Atlantic Ocean. *Nature Geoscience*, 11(9), 656-660.
- Meckler, A. N., Ziegler, M., Millán, M. I., Breitenbach, S. F., and Bernasconi, S. M. (2014). Long-term performance of the Kiel carbonate device with a new correction scheme for clumped isotope measurements. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28(15), 1705-1715.
- Miller, K. G., Browning, J. V., Aubry, M. P., Wade, B. S., Katz, M. E., Kulpecz, A. A., and Wright, J. D. (2008). Eocene–Oligocene global climate and sea-level changes: St. Stephens Quarry, Alabama. *Geological Society of America Bulletin*, 120(1-2), 34-53.
- Mitchell, I. M., Crawford, C. M., and Rushton, M. J. (2000). Flat oyster (*Ostrea angasi*) growth and survival rates at Georges Bay, Tasmania (Australia). *Aquaculture*, 191(4), 309-321.
- Mosbrugger, V., Utescher, T., and Dilcher, D. L. (2005). Cenozoic continental climatic evolution of Central Europe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(42), 14964-14969.
- Mouchi, V., Briard, J., Gaillot, S., Argant, T., Forest, V., and Emmanuel, L. (2018). Reconstructing environments of collection sites from archaeological bivalve shells:

- Case study from oysters (Lyon, France). *Journal of Archaeological Science: Reports*, 21, 1225-1235.
- Munt, M. C. (2014). Mollusca from the Insect Limestone (Bembridge Marls Member: Bouldnor Formation: Solent Group), Palaeogene, Isle of Wight, southern England. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 104(3-4), 263-274.
- Murray, J. W., and Wright C., A. (1974). Palaeogene Foraminiferida and Palaeoecology, Hampshire and Paris Basins and the English Channel. *Special Papers in Palaeontology*, 14.
- Nayar, K. G., Panchanathan, D., McKinley, G. H., and Lienhard, J. H. (2014). Surface tension of seawater. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 43(4), 043103.
- Nürnberg, 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.
- Ohno, T., and Hirata, T. (2007). Simultaneous determination of mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of strontium in geochemical samples by multiple collector-ICP-mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 23(11), 1275-1280.
- Passey, B. H., and Henkes, G. A. (2012). Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 351, 223-236.
- Pearson, P. N., Foster, G. L., and Wade, B. S. (2009). Atmospheric carbon dioxide through the Eocene–Oligocene climate transition. *Nature*, 461(7267), 1110-1113.
- Peral, M., Daëron, M., Blamart, D., Bassinot, F., Dewilde, F., Smialkowski, N., Isguder, G., Bonnin, J., Jorissen, F., Kissel, C., Michel, E., Vasquez Riveiros, N., et Waelbroeck, C. (2018). Updated calibration of the clumped isotope thermometer in planktonic and benthic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239, 1-16.
- Petersen, S. V., and Schrag, D. P. (2015). Antarctic ice growth before and after the Eocene-Oligocene transition: New estimates from clumped isotope paleothermometry. *Paleoceanography*, 30(10), 1305-1317.
- Pierre, C. (1999). The oxygen and carbon isotope distribution in the Mediterranean water masses. *Marine geology*, 153(1-4), 41-55.
- Pusz, A. E., Thunell, R. C., and Miller, K. G. (2011). Deep water temperature, carbonate ion, and ice volume changes across the Eocene-Oligocene climate transition. *Paleoceanography*, 26(2).
- Quan, C., Liu, Y. S. C., and Utescher, T. (2012). Paleogene temperature gradient, seasonal variation and climate evolution of northeast China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 313, 150-161.

- R Development Core Team (2005). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL: <http://www.R-project.org>.
- de Rafélis, M., Renard, M., Emmanuel, L., and Durlet, C. (2000). Apport de la cathodoluminescence à la connaissance de la spéciation du manganèse dans les carbonates pélagiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 330(6), 391-398.
- Rosenthal, Y., Boyle, E. A., and Labeyrie, L. (1997). Last glacial maximum paleochemistry and deepwater circulation in the Southern Ocean: Evidence from foraminiferal cadmium. *Paleoceanography*, 12(6), 787-796.
- Ross, A. J., and Self, A. (2014). The fauna and flora of the Insect Limestone (late Eocene), Isle of Wight, UK: introduction, history and geology. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 104(3-4), 233-244.
- Schauble, E. A., Ghosh, P., and Eiler, J. M. (2006). Preferential formation of ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(10), 2510-2529.
- Sheldon, N. D., Mitchell, R. L., Collinson, M. E., and Hooker, J. J. (2009). Eocene–Oligocene transition paleoclimatic and paleoenvironmental record from the Isle of Wight (UK). *The Late Eocene Earth—Hothouse, Icehouse, and Impacts: Geological Society of America Special Paper*, 452, 249-259.
- Sheldon, N. D., Costa, E., Cabrera, L., and Garces, M. (2012). Continental climatic and weathering response to the Eocene-Oligocene transition. *The Journal of Geology*, 120(2), 227-236.
- Sheldon, N. D., Grimes, S. T., Hooker, J. J., Collinson, M. E., Bugler, M. J., Hren, M. T., Price, G. D., and Sutton, P. A. (2016). Coupling of marine and continental oxygen isotope records during the Eocene-Oligocene transition. *Bulletin*, 128(3-4), 502-510.
- Sissingh, W., (2003). Tertiary paleogeographic and tectonostratigraphic evolution of the Rhenish Triple Junction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 196: 229-263.
- Śliwińska, K. K., Thomsen, E., Schouten, S., Schoon, P. L., and Heilmann-Clausen, C. (2019). Climate-and gateway-driven cooling of Late Eocene to earliest Oligocene sea surface temperatures in the North Sea Basin. *Scientific reports*, 9(1), 1-11.
- Stehlin, H.G. (1910). Remarques sur les faunules de Mammifères des couches Éocènes et Oligocènes du Bassin de Paris: *Bulletin de la Société Géologique de France*, v. 4, no. 9, p. 488–520.
- Stoll, H. M., and Schrag, D. P. (1998). Effects of Quaternary sea level cycles on strontium in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(7), 1107-1118.

- Stolper, D. A., and Eiler, J. M. (2015). The kinetics of solid-state isotope-exchange reactions for clumped isotopes: A study of inorganic calcites and apatites from natural and experimental samples. *American Journal of Science*, 315(5), 363-411.
- Sun, T., Wang, C., Duan, Y., Li, Y., and Hu, B. (2014). The organic geochemistry of the Eocene–Oligocene black shales from the Lunpola Basin, central Tibet. *Journal of Asian Earth Sciences*, 79, 468-476.
- Sun, J., and Windley, B. F. (2015). Onset of aridification by 34 Ma across the Eocene-Oligocene transition in Central Asia. *Geology*, 43(11), 1015-1018.
- Surge, D., Lohmann, K. C., and Dettman, D. L. (2001). Controls on isotopic chemistry of the American oyster, *Crassostrea virginica*: implications for growth patterns. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, 172(3-4), 283-296.
- Townsend, H. A., and Hailwood, E. A. (1985). Magnetostratigraphic correlation of Palaeogene sediments in the Hampshire and London Basins, southern UK. *Journal of the Geological Society*, 142(6), 957-982.
- Ullmann, C. V., Wiechert, U., and Korte, C. (2010). Oxygen isotope fluctuations in a modern North Sea oyster (*Crassostrea gigas*) compared with annual variations in seawater temperature: Implications for palaeoclimate studies. *Chemical Geology*, 277(1-2), 160-166.
- Ullmann, C. V., Böhm, F., Rickaby, R. E., Wiechert, U., and Korte, C. (2013). The Giant Pacific Oyster (*Crassostrea gigas*) as a modern analog for fossil ostreoids: isotopic (Ca, O, C) and elemental (Mg/Ca, Sr/Ca, Mn/Ca) proxies. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(10), 4109-4120.
- Utescher, T., Bondarenko, O. V., and Mosbrugger, V. (2015). The Cenozoic Cooling–continental signals from the Atlantic and Pacific side of Eurasia. *Earth and Planetary Science Letters*, 415, 121-133.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G. A., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O. G., and Strauss, H. (1999). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical geology*, 161(1-3), 59-88.
- Wade, B. S., Houben, A. J., Quaijtaal, W., Schouten, S., Rosenthal, Y., Miller, K. G., Katz, M. E., Wright, J. D., et Brinkhuis, H. (2012). Multiproxy record of abrupt sea-surface cooling across the Eocene-Oligocene transition in the Gulf of Mexico. *Geology*, 40(2), 159-162.
- Wanamaker Jr, A. D., Kreutz, K. J., Wilson, T., Borns Jr, H. W., Introne, D. S., and Feindel, S. (2008). Experimentally determined Mg/Ca and Sr/Ca ratios in juvenile bivalve calcite for *Mytilus edulis*: implications for paleotemperature reconstructions. *Geo-Marine Letters*, 28(5-6), 359-368.

- Widerlund, A., and Andersson, P. S. (2006). Strontium isotopic composition of modern and Holocene mollusc shells as a palaeosalinity indicator for the Baltic Sea. *Chemical Geology*, 232(1-2), 54-66.
- de Winter, N., Müller, I., Kocken, I., Thibault, N., Ullmann, C. V., Farnsworth, A., Lunt, D. J., Claeys, P., and Ziegler, M. (2020). First absolute seasonal temperature estimates for greenhouse climate from clumped isotopes in bivalve shells.
- Yeghicheyan, D., Bossy, C., Bouhnik Le Coz, M., Douchet, C., Granier, G., Heimburger, A., Lacan, F., Lanzanova, A., Rousseau, T., Seidel, J., Tharaud, M., Candaudap, F., Chmeleff, J., Cloquet, C., Delpoux, S., Labatut, M., Losno, R., Pradoux, C., Sivry, Y., and Sonke, J.E., (2013). A compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water reference material SLRS-5 (NRC-CNRC). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(4), 449-467.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., and Billups, K. (2001). Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*, 292(5517), 686-693.
- Zachos, J. C., Dickens, G. R., and Zeebe, R. E. (2008). An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature*, 451(7176), 279-283.
- Zaky, A. H., Brand, U., Buhl, D., Blamey, N., Bitner, M. A., Logan, A., Gaspard, D., and Popov, A. (2019). Strontium isotope geochemistry of modern and ancient archives: tracer of secular change in ocean chemistry. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 56(3), 245-264.
- Zanazzi, A., Kohn, M. J., MacFadden, B. J., and Terry, D. O. (2007). Large temperature drop across the Eocene–Oligocene transition in central North America. *Nature*, 445(7128), 639-642.
- Ziegler, P.A., (1990). Geological Atlas of Western and Central Europe. 2nd edition. *The Hague: Shell International Petroleum Maatschappij B.V.*, 239 pp.

IV.3. Comparaison du signal paléoclimatique et paléoenvironnementale à la Transition Éocène-Oligocène de part et d'autre de l'Océan Atlantique en domaine côtier

Afin de mieux contraindre l'expression du changement climatique majeur apparaissant à la Transition Éocène-Oligocène en domaine côtier, un second site d'étude a été sélectionné en Atlantique Nord en Floride au Sud-Est des États-Unis. Pour mettre en évidence de possibles différences dans l'expression des changements climatiques en milieu côtier et tester le couplage $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ dans des environnements côtiers très différents, les environnements de dépôts sélectionnés pour cette seconde localité sont cette fois uniquement marins ouverts, à l'inverse des environnements de dépôts majoritairement saumâtres présentées dans l'article précédent concernant l'Île de Wight (Angleterre). Plusieurs carrières du Nord de la Floride correspondant aux Formations géologiques du calcaire de l'Ocala (Éocène supérieur), du Membre Bumpnose (Transition Éocène-Oligocène) et de la Formation de Marianna (Oligocène inférieur) ont pu être échantillonnées en bivalves lors de la mission de Terrain de Janvier 2019 organisée en collaboration avec Dr. Portell (Florida Museum of Natural History, Gainesville, USA) et Dr. Means (Florida Geological Survey, Tallahassee, USA) principalement détaillée dans le chapitre II de ce manuscrit (Figure IV.5).

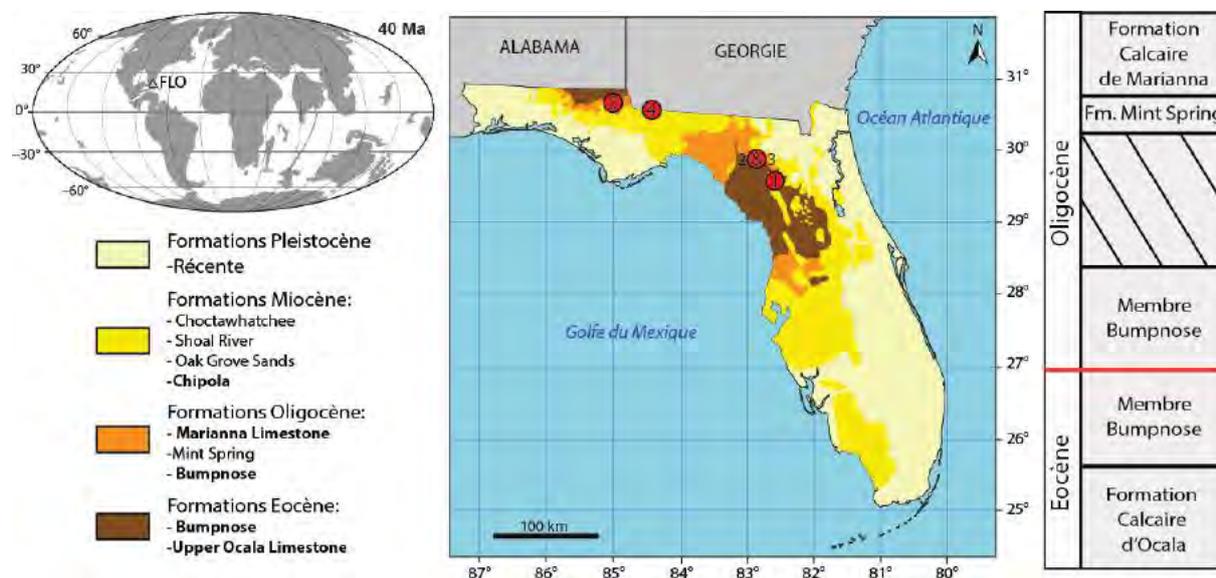


Figure IV.5 : Carte géologique de l'État de Floride au Sud-Est des États-Unis (modifiée d'après Vernon et Puri, 1965) et les différentes Formations rencontrées. Emplacements des différentes carrières d'âge Éocène-Oligocène échantillonnées : Carrière de Limestone Products (1) ; Carrière de Beachville Mine (2) ; Carrière de Brandford (3) ; Carrière de Brooksville (4) ; Carrière de Marianna (5).

Pour rappel, la Formation d'Ocala est un calcaire à forte densité fossilifère (Miller, 1986 ; Scott, 2001) constituée de grands foraminifères, bivalves, bryozoaires, coraux, épines d'échinoides et de brachiopodes, inclus dans une matrice de débris bioclastiques à grains fins (Herbert, 2012). Les faciès et les assemblages faunistiques de cette Formation correspondent à des environnements marins ouverts de type « nearshore » à « offshore », soit des eaux intermédiaires à profondes (Figure II.8 et IV.5 ; Herbert, 2012). Le Membre Bumpnose est également représentée par un calcaire fossilifère bien induré de type packstone (Moore, 1955). Cette Formation est composée d'une importante diversité en foraminifère, bivalves, échinoides, et dents de requins (Herbert, 2012). En raison de la présence des grands foraminifères *Lapdocyclina*, le Membre Bumpnose est caractéristique d'un environnement marin de plateau continental intermédiaire à externe (Figure II.9 et IV.5 ; Bryan, 2008). A l'inverse des Formations précédentes, la Formation de Marianna est généralement peu fossilifère, mais il est possible d'y trouver par endroit des accumulations de bivalves *Pecten poulsoni* et de foraminifères *Lepidocyclina mantelli* et plus rarement d'autres mollusques de type *Glycymeris* et échinodermes irréguliers (Puri et Vernon, 1959). Les assemblages faunistiques et la lithologie de la Formation de Marianna sont caractéristiques d'un environnement de mer ouverte peu profonde et relativement chaude (Figure II.9 et IV.5). Ces trois Formations géologiques étudiées pour les sites de Floride correspondent donc à des environnements côtiers marins ouverts à salinité normales à l'inverse des sites anglais présentés en première partie de ce chapitre qui correspondait à des environnements restreints à forte variation de salinité.

Dans le cadre de cette nouvelle étude paléoclimatique et paléoenvironnementale dans l'Océan Atlantique Nord, une cinquantaine de coquilles de bivalves (de la famille des Pectinidae et Ostreidae) provenant de la Formation géologique du calcaire de l'Ocala (Éocène supérieur), du Membre Bumpnose (Transition Éocène-Oligocène) et de la Formation de Marianna (Oligocène inférieur) ont pu être mises sous résine, sciées et polies. Afin de juger leur état de préservation, les échantillons ont été observés au microscope à cathodoluminescence pour les coquilles calcitiques ou analysées en diffraction des rayons X (DRX) pour les coquilles aragonitiques. À la suite de ce travail préliminaire, 18 coquilles bien préservées (14 coquilles aragonitiques de la famille des Pectinidae et 4 coquilles calcitiques de la famille des Ostreidae) ont été sélectionnées pour les analyses isotopiques en $\delta^{18}\text{O}$, Δ_{47} et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Du fait de la crise sanitaire liée à la pandémie du Covid-19 ayant impactée tout le territoire français au cours du Printemps 2020, seules les données de $\delta^{18}\text{O}$ (bulk total) obtenues lors les mesures de Δ_{47} seront présentées dans ce chapitre. Les données de $\delta^{18}\text{O}$ obtenues par

microéchantillonnage pour l'observation des cycles saisonniers des coquilles d'Ostreidae sont actuellement en cours d'acquisition et seront présentées lors de la soutenance de thèse. Les données de Δ_{47} pourront également être affinées avec des barres d'erreurs plus faibles lorsque tous les répliques (entre 4 et 5 par échantillons) pour chaque spécimen auront été analysés au LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Saint-Aubin) pendant l'Été 2020. Les données de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtenues au laboratoire GET (Géosciences Environnement Toulouse) ont été acquises bien avant la crise sanitaire et resteront quant à elles inchangées.

IV.3.1. Description des résultats géochimiques des bivalves des carrières de Floride

IV.3.1.1. Résultats des mesures de $\delta^{18}\text{O}$

Les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ ont été réalisées sur 9 coquilles (5 Pectinidae et 4 Ostreidae) provenant du calcaire de l'Ocala daté à 35.86 ± 1.95 Ma correspondant à l'Éocène supérieur collectées dans les carrières de Beachville Mines, Brandford Quarry et Limestone Product (Cooke, 1915). Cinq Pectinidae provenant du Membre Bumpnose datés à 33.34 ± 0.22 Ma (Transition Éocène-Oligocène ; Quaijtaal et Brinkhuis, 2012) collectés dans les carrières de Brooksville Quarry et Marianna Quarry ont également pu être analysés en $\delta^{18}\text{O}$ ainsi que 4 autres Pectinidae appartenant à la Formation de Marianna collectés dans la carrière du même nom datés à 32.71 ± 0.45 Ma (Tableau IV.4 ; Quaijtaal et Brinkhuis, 2012).

Concernant le calcaire de l'Ocala, le $\delta^{18}\text{O}$ des coquilles calcitiques varient entre -2.71 et -2.52 ‰ avec une moyenne à -2.6 ‰ et une faible amplitude de l'ordre de 0.19 ‰. Les coquilles aragonitiques de cette même Formation montrent des valeurs en $\delta^{18}\text{O}$ plus négatives comprises entre -4.37 et -3.69 ‰ avec une moyenne à -4.37 ‰ et une amplitude plus importante à 0.68‰ par rapport aux coquilles calcitiques. Les résultats en $\delta^{18}\text{O}$ des coquilles (uniquement aragonitiques) appartenant au Membre Bumpnose montrent des données légèrement plus positives par rapport aux valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de la Formation sous-jacente de l'Ocala avec des valeurs comprises entre -3.76 et -2.54 ‰ avec une moyenne à 3.10 ‰ et une amplitude à 1.22 ‰. Les coquilles aragonitiques provenant de la Formation de Marianna montrent des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ encore plus positive avec des valeurs comprises entre -3.13 et -0.89 ‰ avec une moyenne à 2.02‰ ainsi qu'une importante amplitude des données de l'ordre de 2.24 ‰ pour cette Formation. Ces résultats obtenus sur les sites de Floride montrent donc une augmentation des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et une augmentation de l'amplitude des données au sein d'une même Formation entre l'Éocène supérieur et l'Oligocène inférieur (Tableau IV.4).

IV.3.1.2. Résultats des mesures de Δ_{47}

Les mesures de Δ_{47} ont été obtenues sur les mêmes échantillons que ceux présentés précédemment concernant les résultats en $\delta^{18}\text{O}$ et également acquises pendant la même session d'analyse. Les données de Δ_{47} varient entre $0.6549 \pm 0.0061 \text{ ‰}$ et $0.6637 \pm 0.0061 \text{ ‰}$ pour les coquilles aragonitiques provenant du calcaire de l'Ocala avec une moyenne à 0.6604 ‰ et une amplitude à 0.0088 . Pour cette même Formation les résultats en Δ_{47} des coquilles calcitiques semblent différents avec des valeurs plus élevées comprises entre $0.6646 \pm 0.0045 \text{ ‰}$ et $0.6798 \pm 0.0061 \text{ ‰}$ correspondant à une moyenne à 0.6712 ‰ et une amplitude à 0.0152 ‰ , elle aussi plus élevée. Les valeurs en Δ_{47} obtenues sur les coquilles aragonitiques collectées dans le Membre Bumpnose oscillent entre $0.6685 \pm 0.0085 \text{ ‰}$ et $0.6968 \pm 0.0062 \text{ ‰}$ avec une moyenne et une amplitude plus élevées, à 0.6848 ‰ et 0.0283 ‰ respectivement, par rapport aux coquilles de même minéralogie appartenant à la Formation sous-jacente. Les mesures de Δ_{47} réalisées sur les coquilles aragonitiques collectées dans la Formation de Marianna varient entre $0.6675 \pm 0.0051 \text{ ‰}$ et $0.6843 \pm 0.0051 \text{ ‰}$ avec une moyenne et une amplitude plus faibles, à 0.6746 et 0.0168 ‰ respectivement, par rapport aux coquilles de même minéralogie appartenant au Membre Bumpnose (Tableau IV.4).

IV.3.1.3. Résultats des mesures de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Les mesures de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ont également été réalisées sur les mêmes coquilles présentées précédemment en $\delta^{18}\text{O}$ et en Δ_{47} . Pour les coquilles aragonitiques provenant du calcaire de l'Ocala, les valeurs de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ restent relativement stables et oscillent entre 0.707803 ± 0.000011 et 0.707816 ± 0.000006 avec une moyenne à 0.707810 . Les mesures de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ réalisées sur les coquilles d'Ostreidae de cette même Formation semblent légèrement plus dispersées avec des valeurs comprises entre 0.707814 ± 0.000004 et 0.707848 ± 0.000006 avec une moyenne légèrement plus élevée à 0.707830 . Tout comme les coquilles aragonitiques du calcaire de l'Ocala, celles appartenant au Membre Bumpnose donnent des valeurs de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ stables comprises entre 0.707802 ± 0.000007 et 0.707816 ± 0.000004 avec une moyenne à 0.707810 similaire à la Formation sous-jacente. A l'inverse les valeurs de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ réalisées sur les coquilles aragonitiques provenant de la Formation de Marianna semblent plus dispersées avec des valeurs comprises entre 0.707830 ± 0.000007 et 0.707932 ± 0.000006 avec une moyenne plus élevée à 0.707879 (Tableau IV.4).

Chapitre IV : Transition Éocène-Oligocène

Localité	Age (Ma)	Echantillon	N	Minéralogie	$\delta^{18}\text{O}$ (‰VPDB)	Δ_{47} (‰, $\pm 1\sigma_E$)	T(°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculés (‰VSMOW)	Salinité (‰)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \pm 2\sigma_E$
Marianna Quarry	32.71 ± 0.45	LMQ19_B1_OL_P1	2	Aragonite	-2.99	0.6766 ± 0.0061	24.1 ± 1.9	-2.19 ± 0.44	31.3 ± 0.75	0.707832 ± 0.000004
Marianna Quarry	32.71 ± 0.45	LMQ19_B1_OL_P2	2	Aragonite	-3.13	0.6698 ± 0.0061	26.3 ± 2	-1.81 ± 0.46	31.9 ± 0.75	0.707830 ± 0.000007
Marianna Quarry	32.71 ± 0.45	LMQ19_UM_P1	3	Aragonite	-0.89	0.6843 ± 0.0051	21.7 ± 1.6	-0.63 ± 0.37	33.8 ± 0.6	0.707923 ± 0.000004
Marianna Quarry	32.71 ± 0.45	LMQ19_UM_P2	3	Aragonite	-1.08	0.6675 ± 0.0051	27.1 ± 1.7	0.42 ± 0.64	35.6 ± 0.64	0.707932 ± 0.000006
Marianna Quarry	33.34 ± 0.22	LMQ19_BF_EO_P2	2	Aragonite	-2.54	0.6929 ± 0.0062	19.1 ± 1.8	-2.89 ± 0.41	30.2 ± 0.68	0.707813 ± 0.000004
Marianna Quarry	33.34 ± 0.22	LMQ19_BF_EO_P3	1	Aragonite	-2.87	0.6685 ± 0.0085	26.7 ± 2.7	-1.46 ± 0.62	32.5 ± 1.02	0.707816 ± 0.000004
Brooksville Quarry	33.34 ± 0.22	BLP19_6_P1	2	Aragonite	-3.76	0.6968 ± 0.0062	18 ± 1.8	-3.76 ± 0.41	28.7 ± 0.68	-
Brooksville Quarry	33.34 ± 0.22	BLP19_6_P2	3	Aragonite	-3.27	0.6883 ± 0.0052	20.5 ± 1.6	-3.27 ± 0.37	29.5 ± 0.60	0.707802 ± 0.000007
Brooksville Quarry	33.34 ± 0.22	BLP19_6_P3	4	Aragonite	-3.08	0.6773 ± 0.0053	23.9 ± 1.4	-2.32 ± 0.32	31.1 ± 0.53	0.707809 ± 0.000005
Beachville Mines	35.86 ± 1.95	BM19_BASE_P1	2	Aragonite	-3.97	0.6549 ± 0.0061	31.2 ± 2.1	-1.53 ± 0.48	32.4 ± 0.79	0.707809 ± 0.000006
Beachville Mines	35.86 ± 1.95	BM19_EB_P1	3	Aragonite	-3.69	0.6632 ± 0.0051	28.5 ± 1.7	-1.87 ± 0.39	31.8 ± 0.64	0.707815 ± 0.000004
Beachville Mines	35.86 ± 1.95	BM19_S3_P1	2	Aragonite	-4.10	0.6626 ± 0.0061	28.7 ± 2	-2.23 ± 0.46	31.2 ± 0.75	0.707808 ± 0.000006
Brandford Quarry	35.86 ± 1.95	BQ19_S1_O1	2	Calcite	-2.52	0.6748 ± 0.0061	24.7 ± 1.9	-0.42 ± 0.46	34.2 ± 0.75	0.707814 ± 0.000004
Brandford Quarry	35.86 ± 1.95	BQ19_S2_EB_O1	2	Calcite	-2.52	0.6798 ± 0.0061	23.1 ± 1.9	-0.8 ± 0.46	33.6 ± 0.75	0.707825 ± 0.000008
Brandford Quarry	35.86 ± 1.95	BQ19_S3_B1_O1	4	Calcite	-2.71	0.6646 ± 0.0045	28 ± 1.5	0.19 ± 0.36	35.2 ± 0.59	0.707848 ± 0.000006
Brandford Quarry	35.86 ± 1.95	BQ19_S4_EB_O2	2	Calcite	-2.66	0.6656 ± 0.0061	27.7 ± 2	0.16 ± 0.48	35.1 ± 0.79	0.707832 ± 0.000006
Limestone Product	35.86 ± 1.95	LP19_LO_I_P1	2	Aragonite	-4.37	0.6578 ± 0.0061	30.3 ± 2	-2.13 ± 0.46	31.4 ± 0.75	0.707803 ± 0.000011
Limestone Product	35.86 ± 1.95	LP19_LO_I_P2	2	Aragonite	-4.09	0.6637 ± 0.0061	28.3 ± 2	-2.32 ± 0.46	31.1 ± 0.75	0.707816 ± 0.000006

Tableau IV.4 : Résultats isotopiques des échantillons collectés sur les différents sites de Floride (États-Unis). Températures calculées issues des données de Δ_{47} à partir de l'équation de transfert proposé par Peral et al., (2018). Les $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) proposés ont été calculés à partir des données de températures déduites du Δ_{47} et du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates en utilisant les équations de Anderson et Arthur (1983) pour les coquilles calcitiques et de Kobashi et Grossman (2003) pour les coquilles aragonitiques. Les salinités estimées ont été calculées à partir du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ et de l'équation de transfert proposée par Railsback et al. (1989) pour l'Océan Atlantique Nord.

IV.3.2. Discussion

IV.3.2.1. Évolution des températures marines peu profondes au cours de la Transition Éocène-Oligocène

Pour approcher les températures marines peu profondes, les données de Δ_{47} peuvent être converties en température à partir de l'équation de thermodépendance proposée par Peral et al., (2018). En effet, cette équation a été développée à partir d'analyses de Δ_{47} sur foraminifères dans le même laboratoire (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif-Sur-Yvette) où les analyses de cette nouvelle étude ont été réalisées, en utilisant les mêmes standards et le même protocole analytique décrit dans Daëron et al., (2016).

Les températures calculées pour les Pectinidae de la Formation de l'Ocala (Éocène supérieur) sont comprises entre 28.3 ± 2 et 31.2 ± 2.1 °C avec une moyenne à 29.4°C et une amplitude de 2.9°C selon les individus. Pour cette même Formation géologique, les valeurs de températures calculées pour les Ostreidae semblent plus fraîches avec des températures comprises entre 23.1 ± 1.9 et 28 ± 1.5 °C correspondant à une température moyenne à 25.9°C et une amplitude plus élevée à 4.9°C (Tableau IV.4 ; Figure IV.6 et IV.7A). Cette différence de températures entre ces deux organismes peut être expliquée par leur milieu de vie. Les Pectinidae étant mobiles dans la colonne d'eau, ils peuvent plus facilement enregistrer des températures de surface contrairement aux Ostreidae qui vivent fixés sur un substrat au fond de la colonne d'eau pouvant aller jusqu'à 30 mètres de profondeur pour ce genre d'environnement côtier (Stenzel, 1971). Du fait de l'incertitude importante sur l'âge de ces échantillons, associée à l'ensemble de la Formation d'Ocala qui couvre environ 4 millions d'années, il est difficile de comparer ces données à celles de la littérature. Néanmoins, les nouvelles données de températures marines peu profondes issues du Δ_{47} des Pectinidae tendent à être supérieures à celles décrites dans la littérature pour des localités aux latitudes plus élevées (Figure IV.6). Ces nouvelles données de température déduites des Ostreidae sont également très proches de la gamme de température proposées pour l'Ile de Wight à partir d'analyses de Δ_{47} (cf. Chapitre IV Partie 1 ; Briard et al., en préparation) et pour des sites localisés en Allemagne à partir de mesures de Tex₈₆ (Figure IV.6 ; Śliwińska et al., 2019), alors qu'ils se trouvent à des latitudes plus élevées (~50°N).

Les températures calculées pour les Pectinidae du Membre Bumpnose (Transition Éocène-Oligocène) varient entre 18 ± 1.8 et 26.7 ± 2.7 °C avec une moyenne à 21.6°C et une amplitude à 8.7°C. Ces nouvelles données mettent donc en évidence un refroidissement de près

de 8°C entre l'Éocène supérieur de la Formation d'Ocala et la Transition Éocène-Oligocène du Membre Bumpnose, si l'on s'appuie sur les données issues des mêmes organismes, les Pectinidae (Tableau IV.4 ; Figure IV.6 et IV.7A). Ce refroidissement pourrait donc correspondre au refroidissement global présent à cette période associée à la mise en place de la calotte Antarctique et à la diminution de la $p\text{CO}_2$ (Zachos et al., 2001, 2008 ; Pearson et al., 2009 ; Pagani et al., 2005, 2011). De plus, en se focalisant uniquement sur les données des Pectinidae, une augmentation de l'amplitude des températures enregistrées est également observable dans le Membre Bumpnose par rapport à la Formation d'Ocala pour un même nombre d'individu analysé. L'amplitude des températures moyennes pour l'Éocène est en effet comprise entre 28.3 ± 2 et $31.2 \pm 2.1^\circ\text{C}$ (amplitude moyenne de 2.9°C) alors que l'amplitude des températures moyennes pour l'Oligocène est comprise entre 18 ± 1.8 et $26.7 \pm 2.7^\circ\text{C}$ (amplitude moyenne de 8.7°C). Cette augmentation de la gamme des températures moyennes à la Transition Éocène-Oligocène pourrait correspondre à une augmentation de la saisonnalité en adéquation avec la mise en place de la calotte polaire Antarctique (Ivany et al., 2000 ; Mosbrugger et al., 2005 ; Eldrett et al., 2009 ; Wade et al., 2012 ; Pound et Salzmann, 2017). Ces températures tendent à être inférieures ou dans la limite basse de la gamme de valeur des températures calculées par des marqueurs organiques à des latitudes similaires et à proximité du site étudié (sites SSQ, 998, 628), mais restent supérieures aux températures issues des sites de plus haute latitude (sites 336, Kysing-4). L'amplitude du refroidissement mis en évidence par nos nouvelles données, d'environ 8°C, est comparable à celle issue des traceurs organiques pour des sites à proximité des 50°N (sites 336, Kysing-4). Ceci implique que les changements climatiques intervenant au cours de cette transition peuvent également affecter de façon très marquée les basses latitudes.

Les températures calculées pour les Pectinidae de la Formation de Marianna (Oligocène supérieur) sont comprises entre 21.7 ± 1.6 et $27.1 \pm 1.6^\circ\text{C}$ correspondant à une moyenne de 24.8°C et une amplitude des températures de 5.4°C (Tableau IV.4 ; Figure IV.6 et IV.7A). Ces nouvelles données semblent montrer une légère augmentation des températures marines peu profondes de l'ordre de 3°C au niveau des sites étudiés, à la suite du refroidissement important enregistré à la Transition Éocène-Oligocène. Ces nouvelles données de températures pour l'Oligocène sont similaires aux températures de surface déduites des marqueurs organiques Tex_{86} et U^k_{37} proposées dans la littérature pour les sites SSQ et 628, relativement proches du site étudié dans ce chapitre (Liu et al., 2009, 2018), ainsi que du site 1404 plus au Nord.

Ces nouvelles données de températures produites sur les sites de Floride (États-Unis) sont donc relativement cohérentes avec les données déjà existantes dans la littérature pour cette période.

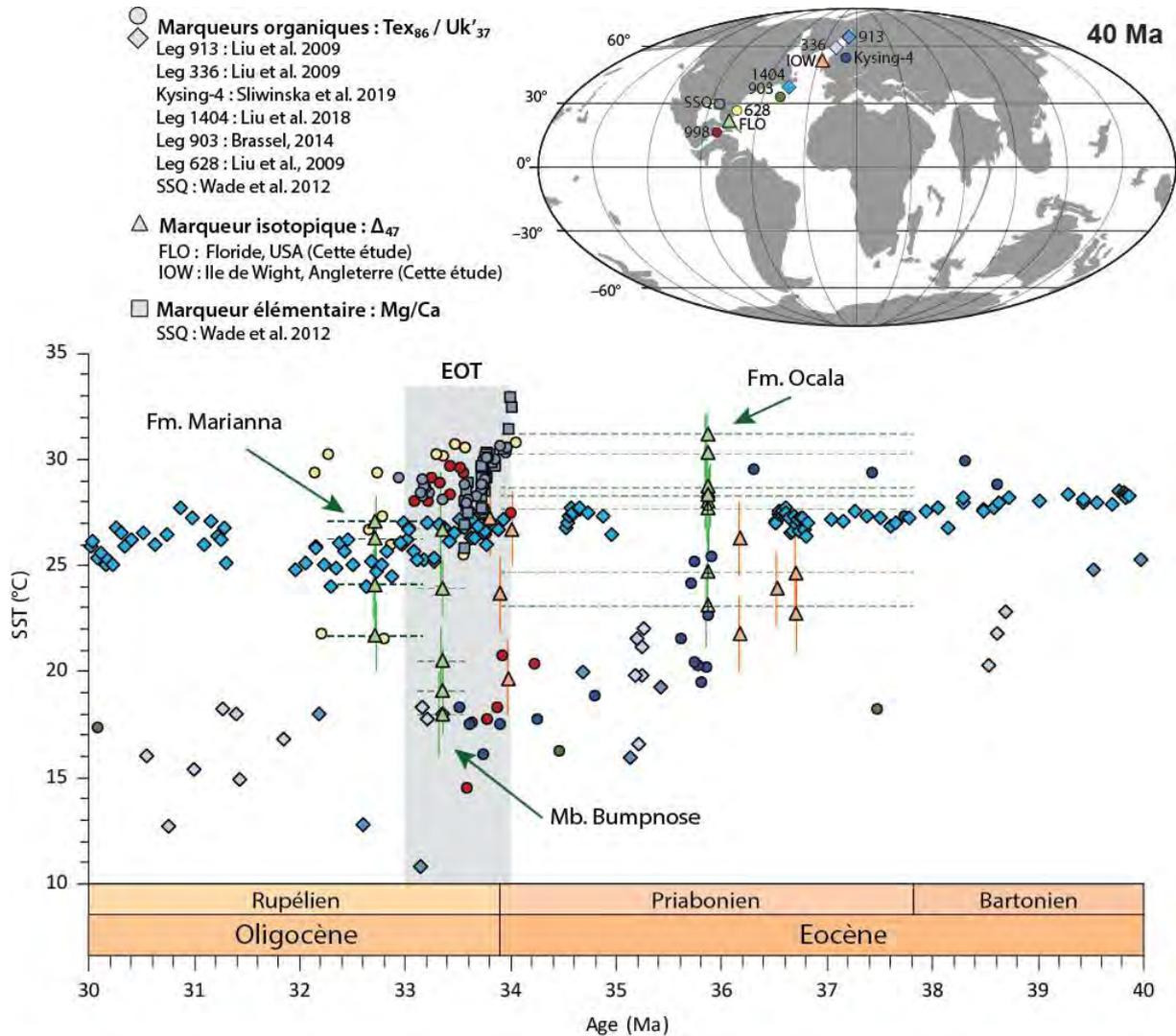


Figure IV.6 : Évolution des températures marines peu profondes déduites de mesures de Δ_{47} sur des coquilles de bivalves (triangle) et des températures de surface déduites des marqueurs organiques (losanges pour les mesures Uk'_{37} et ronds pour les mesures de Tex_{86}) et élémentaires (carrés) réalisées sur des foraminifères planctoniques autour de la Transition Éocène-Oligocène dans l'Océan Atlantique Nord. Pour les données de cette étude (triangle vert) les barres d'incertitudes verticales correspondent à l'incertitude sur la valeur de température et les barres d'incertitudes horizontales correspondent à l'incertitude sur l'âge absolu des échantillons. Les triangles verts pleins correspondent aux Pectenidae analysés et les triangles verts barrés aux Ostreidae analysés.

IV.3.2.2. Expression de la salinité et du cycle hydrologique local autour de la Transition Éocène-Oligocène en Floride

Dans cette étude, le couplage des marqueurs $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} peut donner accès à la salinité des eaux dans lesquelles les organismes analysés ont vécu. Premièrement, en utilisant les températures déduites des mesures de Δ_{47} et des $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates acquis au cours de la même session d'analyse, les $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) peuvent être calculés à partir de l'équation de transfert d'Anderson et Arthur (1983) pour les coquilles calcitiques et Kobashi et Grossman (2003) pour les coquilles aragonitiques (modifiée d'après Grossman et Ku, 1986). Plusieurs équations reliant le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ à la salinité existent dans la littérature et dépendent principalement de l'océan considéré, de la latitude mais aussi de la paléogéographie. Contrairement aux sites anglais, où l'utilisation de l'équation de Pierre (1999) proposée pour la Mer Méditerranée actuelle a été utilisée du fait de la paléogéographie du chenal anglais au cours de l'Éocène pour reconstruire les salinités, une autre équation a été utilisée pour les sites de Floride. En effet, la paléogéographie de cette région étant très ouverte durant cette période, il est plus judicieux d'utiliser l'équation proposée par Railsback et al., (1989) reliant le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ et la salinité pour l'Océan Atlantique Nord.

Les $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculés pour les Pectinidae de la Formation de l'Ocala (Éocène supérieur) sont comprises entre -2.32 ± 0.46 et -1.53 ± 0.48 ‰ avec une moyenne à -2.02 ‰ et une amplitude de 0.79 ‰ selon les spécimens. Ce qui correspondrait à des salinités comprises entre 31.1 ± 0.75 et 32.4 ± 0.79 ‰ et à une moyenne de 31.6 ‰ avec une amplitude de 1.3 ‰ si l'équation proposée pour l'Océan Atlantique Nord (Railsback et al., 1989) est utilisée. Pour cette même Formation géologique, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculées pour les Ostreidae semblent plus élevées avec des $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ compris entre -0.8 ± 0.46 et 0.19 ± 0.36 ‰ correspondant à une salinité moyenne de -0.22 ‰ et une amplitude plus élevée, de 0.99 ‰. Ces $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ correspondraient donc à des salinités légèrement plus élevées incluses entre 33.6 ± 0.75 et 35.2 ± 0.59 ‰ avec une moyenne à 34.5 ‰ et une amplitude à 1.6 ‰ (Tableau IV.4 ; Figure IV.7B et IV.7C). Ces différences en $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ et en salinité entre ces deux familles de bivalves sont très probablement dues à la différence de mode de vie de ces organismes, tout comme la différence de températures mise en évidence précédemment. En effet, les Pectinidae, mobiles dans la colonne d'eau, vont pouvoir se rapprocher davantage de la surface contrairement aux Ostreidae vivant fixés sur un substrat. Ainsi les organismes mobiles vont être soumis à des $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ pouvant être plus négatif en surface car beaucoup plus affectés par de potentielles arrivées d'eaux douces par les rivières, fleuves ou par les précipitations qui ont une signature isotopique très négative.

La reconstruction de ces salinités pour l'Éocène supérieur correspond parfaitement aux environnements marins ouverts de type « nearshore » à « offshore », soit des eaux intermédiaires à profondes décrits dans la littérature dans cette zone géographique (Miller, 1986 ; Scott, 2001 ; Herbert, 2012). De plus, ces salinités reconstruites correspondent également aux gammes de tolérances des coraux et échinodermes présents dans cette Formation sachant qu'il s'agit d'organismes très sensibles aux variations de salinité (Flügel, 2013).

Les $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculés pour les Pectinidae du Membre Bumpnose (Transition Éocène-Oligocène) semblent plus négatifs et oscillent entre -3.76 ± 0.41 et -1.46 ± 0.62 ‰ avec une moyenne à -2.74 ‰ et une amplitude plus importante de 2.3 ‰. Ces $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ correspondraient donc à des salinités plus faibles par rapport à celles enregistrées par les Pectinidae de la Formation géologique sous-jacente, comprises entre 28.7 ± 0.68 et 32.5 ± 1.02 ‰ avec une moyenne à 30.4 ‰ et une amplitude à 3.8 ‰ (Tableau IV.4 ; Figure IV.7B et IV.7C). Contrairement aux études paléoclimatiques réalisées pour les eaux marines profondes qui estiment des $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ passant de -1 ‰ à 0 ‰ au passage d'un mode climatique dit de « greenhouse » à un mode climatique dit de « icehouse » caractéristique de la Transition Éocène-Oligocène (Lear et al., 2000 ; Bohaty et al., 2012), les environnements côtiers beaucoup plus complexes vont l'exprimer différemment. Dans cette étude on peut observer une diminution de l'ordre de 0.72 ‰ entre l'Éocène supérieur et la Transition Éocène-Oligocène, qui contraste avec l'augmentation globale de 1 ‰ du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ des eaux de fond de la plupart des grands océans. La formation de la calotte Antarctique apparaissant pendant cette transition climatique a entraîné une baisse du niveau marin de l'ordre de 60 mètres (Miller et al., 2008 ; Katz et al., 2008 ; Petersen et Schrag, 2015). Cette chute du niveau marin a impacté fortement la plupart des domaines continentaux et côtiers avec l'émersion de zones côtières, la formation de systèmes lagunaires et lacustres, la modification des systèmes de drainage des fleuves et rivières, etc... Les environnements côtiers étant en première ligne face à ces changements du niveau marin vont également être fortement impactés par les variations locales du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ liées aux variations du cycle hydrologique régional, qui vont s'ajouter aux variations globales du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ liées à la formation de calotte polaire. Ainsi cette diminution du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ local associée à une baisse de 3 ‰ de la salinité présente en Floride à la Transition Éocène-Oligocène traduit sans doute une modification du cycle hydrologique local avec une intensification du lessivage continental en réponse à ce changement climatique global et cette baisse du niveau marin associée.

Les $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculés pour les Pectinidae de la Formation Marianna (Oligocène supérieur) sont moins négatifs et varient entre -2.19 ± 0.44 et 0.42 ± 0.64 ‰ avec une moyenne à -1.05 ‰ et une amplitude plus importante de 2.61 ‰. Ces $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ correspondraient donc à des salinités légèrement plus élevées, par rapport à celles décrites pour la Transition Éocène-Oligocène de cette même localité, comprises entre 31.3 ± 0.75 et 35.6 ± 0.64 ‰ avec une moyenne à 33.2 ‰ et une amplitude à 4.3 ‰ (Tableau IV.4 ; Figure IV.7B et IV.7C). Ce retour à des salinités de cette ordre de grandeur met en évidence une stabilisation du climat et du cycle hydrologique local. Il est également intéressant de remarquer l'augmentation de l'amplitude des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ entre Éocène supérieur et l'Oligocène inférieur (qui passe de 0.79 à 4.3 ‰) pouvant être associée à un changement de saisonnalité. En effet, les modes climatiques « greenhouse » sont généralement caractérisés par un contraste saisonnier entre les mois d'été et les mois d'hiver relativement faible alors qu'à l'inverse les modes climatiques « icehouse » sont caractérisés par un contraste saisonnier plus important avec des mois d'hiver généralement plus frais (Ivany et al., 2000). Ces contrastes saisonniers plus importants peuvent avoir un impact sur les cycles hydrologiques locaux. La glace accumulée sur les continents lors des mois d'hivers du fait des faibles températures va généralement fondre au printemps et augmenter le lessivage continental durant cette période de l'année ainsi que l'apport d'eaux douces dans les milieux marins côtiers à proximité d'embouchures de rivières ou de fleuves. Ainsi l'augmentation du contraste saisonnier peut avoir un impact sur les températures absolues entre les mois d'été et les mois d'hiver mais également sur les $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ entre les saisons hivernales et estivales. Ainsi l'augmentation de l'amplitude des $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ reconstruit en Floride entre l'Éocène supérieur et l'Oligocène inférieur pourrait alors marquer une augmentation du contraste saisonnier associée à ce changement de mode climatique (Ivany et al., 2000 ; Mosbrugger et al., 2005 ; Eldrett et al., 2009 ; Wade et al., 2012 ; Pound et Salzmann, 2017).

La composition isotopique du strontium des coquilles de bivalves peut fournir des informations complémentaires sur les apports potentiels d'eaux douces dans les environnements côtiers, s'ils sont suffisamment importants pour avoir un impact sur le budget local du strontium de l'eau de mer (Ingram et Sloan, 1992 ; Bryant et al., 1995 ; Widerlund et Andersson, 2006 ; El Meknassi et al., 2018 ; Zaky et al., 2019 ; Briard et al., 2020). La composition isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) des biocarbonates représente la composition isotopique de l'eau dans laquelle les organismes forment leur coquille (Veizer et al., 1999 ; Palmer et Elderfield, 1985). Par conséquent, les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés sur les organismes carbonatés permettent de reconstruire la signature isotopique de l'environnement aqueux (marin, lacustre, lagune,

estuaire) dans lequel ils se sont développés. Globalement, les données $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des coquilles aragonitiques de Floride restent très proches du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ global de l'eau de mer (Veizer et al., 1999) même en prenant en compte les incertitudes sur les âges des échantillons (Tableau IV.4 ; Figure IV.7D). Cette proximité avec le signal isotopique global est en adéquation avec les salinités reconstruites et présentées précédemment qui ne varient qu'entre 28.7 ± 0.68 et 35.6 ± 0.64 ‰ caractéristiques d'un milieu euhalin (Flügel, 2013) et qui laisse supposer un impact d'apport de strontium par les rivières et les eaux-souterraines relativement faible au niveau des sites étudiés.

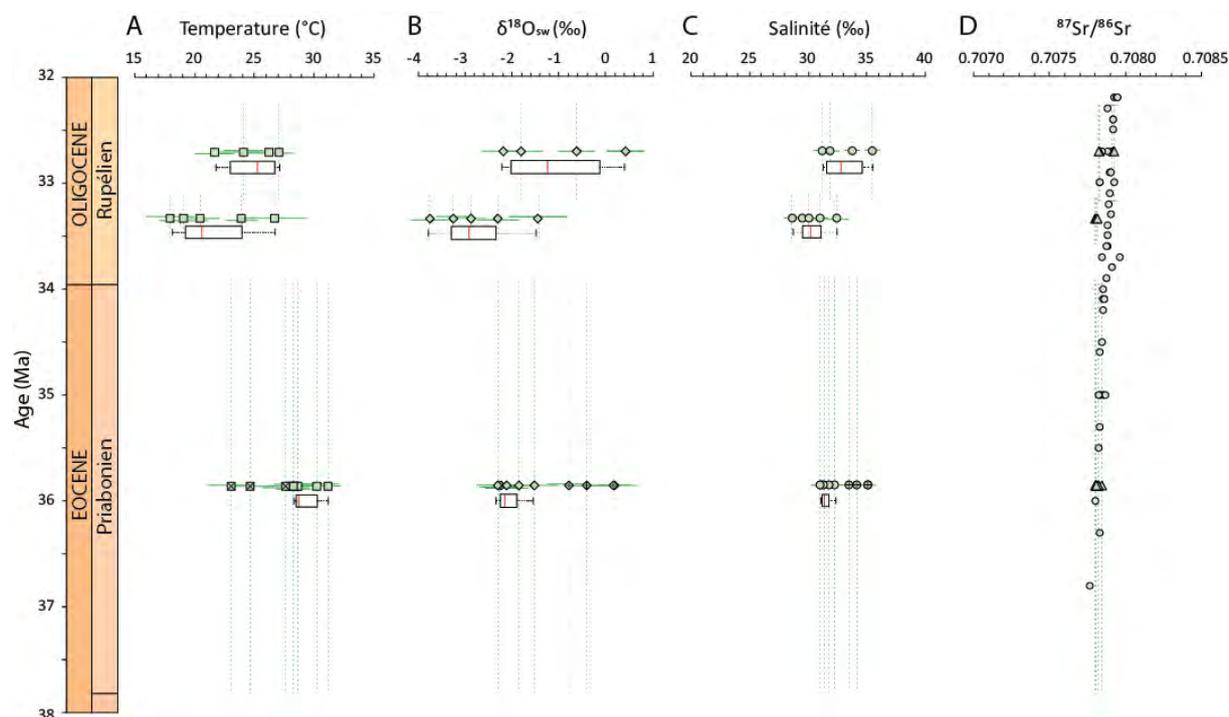


Figure IV.7 : Variations paléoclimatiques et paléoenvironnementales dans la marge Ouest de l'Océan Atlantique Nord pendant la Transition Éocène-Oligocène (les symboles barrés correspondent aux coquilles d'Ostreidae, les symboles pleins correspondent aux coquilles de Pectinidae). A. Évolution de la température de l'eau de mer peu profonde (carrés) déduite des mesures de Δ_{47} réalisées sur des coquilles bivalves en utilisant l'équation de thermodépendante proposée par Peral et al., (2018). B. Variations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (diamants) calculés à partir des températures déduites des données de Δ_{47} et des données de $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates en utilisant les équations d'Anderson et Arthur (1983) pour les coquilles calcitiques et Kobashi et Grossman (2003) pour les coquilles aragonitiques. C. Variations des salinités (cercles) dans les environnements côtiers calculées à partir des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ en utilisant l'équation proposée pour l'Océan Atlantique Nord (Railsback et al., 1989). D. Évolution du signal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des bivalves (triangles) par rapport au signal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'Océan global (cercles gris ; Veizer et al., 1999). Les traitements statistiques sont réalisés sur l'amplitude saisonnière de la température, du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ et de la salinité à l'aide de la fonction « bloxplot » du logiciel R.

IV.3.3. Conclusion

Cette étude réalisée autour de la Transition Eocène-Oligocène a permis une nouvelle fois de valider le couplage géochimique $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ cette fois ci dans un environnement côtier marin ouvert. Les salinités estimées par l'approche couplée $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ (comprises entre 29 et 36 ‰) sont en effet en adéquation avec les observations sédimentologiques et floro-fauniques réalisées sur le terrain. Le minimum de salinité observé à la Transition Éocène-Oligocène est probablement lié à la chute du niveau marin et à une intensification du cycle hydrologique locale. Cependant, les fluctuations du cycle hydrologique restent limitées, soutenues par les valeurs du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurées sur les bivalves de Floride similaires aux valeurs du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer globale pour cette période considérée. Les températures côtières reconstruites témoignent d'une chute de 8°C des températures en Floride à la Transition Éocène-Oligocène, suivie d'une augmentation de l'ordre de 3°C au cours de l'Oligocène inférieur. La multiplication des mesures isotopiques par Formation pour les sites de Floride a également permis de mettre en évidence une augmentation du contraste saisonnier des températures mais aussi du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer entre l'Éocène supérieur et l'Oligocène inférieur.

IV.4. Conclusion

Ce nouveau couplage géochimique prometteur $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ permet d'accéder aux évolutions de température dans des environnements qui s'écartent des conditions normales de salinité, comme c'est le cas pour les sites anglais, ce qui ouvre un nouveau champ de possibilités pour l'étude paléoclimatique des milieux restreints. De plus, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ et les salinités calculées à partir de ce nouveau couplage pour notre premier site d'étude sont bien inférieures aux salinités classiques océaniques et en adéquation avec les environnements de dépôt décrits pour l'île de Wight. Ce même couplage utilisé pour les sites de Floride correspondant à un environnement marin ouvert permet aussi de valider la méthode géochimique. En effet, les $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ et les salinités calculées pour notre second site d'étude sont très proches des salinités océaniques classiques et également en adéquation avec les lithologies et les assemblages faunistiques rencontrés dans les différentes Formations de Floride. La validation du couplage $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ dans ces deux environnements côtiers drastiquement différents permet ainsi d'étudier la plupart des changements climatiques apparaissant au cours des temps géologiques dans tout type d'environnements côtiers restreint à ouvert. Il permet également de mieux comprendre l'expression de ces changements dans ces milieux environnementaux à l'interface entre l'océan et le continent.

Les grands changements climatiques comme la Transition Éocène-Oligocène apparaissant au cours de l'ère Cénozoïque peuvent avoir un impact différent en milieu marin ou continental, et selon la latitude. La validation de ce nouveau couplage géochimique $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ testé sur les sites anglais permet d'ouvrir de nouvelles perspectives sur les études paléoclimatiques et paléoenvironnementales des domaines côtiers au cours des temps géologiques. Ces deux études situées de part et d'autre de l'Océan Atlantique Nord tendent à démontrer une chute des températures côtières, de 4 et 10°C pour l'évènement EOT-1 aux hautes latitudes Nord et autour de 8°C pour la totalité de la Transition Éocène-Oligocène aux basses latitudes Nord. Ces nouvelles valeurs de températures s'inscrivent globalement dans les données de température de surface de la littérature découlant de marqueurs organiques (Tex_{86} ; U^k_{37}) et de marqueur élémentaire (Mg/Ca) même si un certain écart peut être observé entre les différents marqueurs de température à une latitude donnée.

Ces études en milieu côtier ont également permis de mettre en évidence la complexité de tels environnements notamment pour la reconstitution du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer et de la salinité. Contrairement aux environnements plus distaux, le domaine littoral est étroitement lié

aux apports continentaux. La chute du niveau marin concomitante à la formation de la calotte Antarctique apparaissant à la Transition Éocène-Oligocène va donc avoir un fort impact sur les environnements continentaux, notamment fluvial et deltaïque, et par conséquent sur les environnements côtiers qui vont enregistrer des modifications de leur cycle hydrologique avec davantage d'apports d'eaux douces. Ainsi sur ces deux sites étudiés en Angleterre et aux Sud-Est des États-Unis, la chute des températures côtières est associée à une chute de la salinité pendant la Transition Éocène-Oligocène plus ou moins importante selon l'environnement côtier considéré, qu'il soit saumâtre ou marin ouvert. L'impact des changements climatiques sur la salinité peut aussi être mis en évidence par les mesures de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ qui permettent de souligner une potentielle intensification du lessivage continental ou une restriction de l'environnement concentrant le strontium continental et/ou un changement de source continentale induisant une modification des réseaux hydrographiques à l'échelle locale ou régionale. Toutefois, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ permet également d'identifier l'augmentation de l'intensification du lessivage, la restriction des environnements, et/ou les potentiels changements de sources de façon qualitative comme cela a pu être mis en évidence pour l'île de Wight avec des fortes variations du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ par rapport au signal de l'océan global. Cependant, aucune variation en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ n'est visible pour les sites de Floride où les variations du cycle hydrologique et de la salinité restent limitées.

Ce qu'il faut retenir sur :

L'expression des changements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux à la Transition Eocène-Oligocène dans les environnements côtiers

Ile de Wight (Angleterre)
Environnement côtier restreint



- Diminution des températures côtières de 4 à 10°C au cours de l'accident EOT-1.

- Salinités reconstruites comprise entre 25 et 32 ‰ caractéristique d'un environnement côtier restreint (lagune, baie). Chute des salinités de 31 à 26 ‰ à l'EOT-1.

- Intensification du cycle hydrologique ou restriction de l'environnement concentrant la signature en strontium continental et/ou changement de source par érosion ou changement des systèmes de drainage des rivières.

Floride (Etats-Unis)
Environnement côtier ouvert



- Diminution des températures côtières de 8°C à la Transition Eocène-Oligocène associée à une augmentation de la saisonnalité.

- Salinités reconstruites comprises entre 28 et 36 ‰ caractéristique d'un environnement côtier ouvert. Diminution de la salinité à la Transition Eocène-Oligocène. Augmentation de la saisonnalité en $\delta^{18}O_{sw}$ au cours de l'EOT.

- Peu d'influence du cycle hydrologique local et/ou localisé à bonne distance d'une source continentale (rivières, fleuves, nappes d'eaux souterraines).

➤ Validation du couplage $\delta^{18}O-\Delta_{47}$ dans tout type d'environnements côtiers permettant de reconstruire les températures et salinités côtières passées. Couplage géochimique donnant accès à de nouveaux environnements sensibles aux changements climatiques jusqu'alors sous étudiés.

➤ Nouvelles valeurs de températures s'inscrivent globalement dans les données de température de surface de la littérature découlant de marqueurs organiques (Tex_{86} , Uk'_{37}) et de marqueur élémentaire (Mg/Ca).

➤ Environnements côtiers sensibles à la baisse du niveau marin associée à la mise en glace de la calotte Antarctique. Cette chute impactant les environnements continentaux (fluvial / deltaïque) peut modifier les cycles hydrologiques locaux en apportant d'avantage d'apports d'eaux douces dans les environnements littoraux ou contribuer à diminuer la salinité par restriction des apports d'eaux de mer dans l'environnement.

Références

- Anderson, T.F., et Arthur, M.A. (1983). Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. *Unknown Journal*.
- Bohaty, S. M., Zachos, J. C., et Delaney, M. L. (2012). Foraminiferal Mg/Ca evidence for southern ocean cooling across the eocene–oligocene transition. *Earth and Planetary Science Letters*, 317, 251-261.
- Brassell, S. C. (2014). Climatic influences on the Paleogene evolution of alkenones. *Paleoceanography*, 29(3), 255-272.
- Briard, J., Pucéat, E., Vennin, E., Daëron, M., Chavagnac, V., Jaillet, R., Merle, D., et de Rafélis, M. (2020). Seawater paleotemperature and paleosalinity evolution in neritic environments of the Mediterranean margin: Insights from isotope analysis of bivalve shells. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 543, 109582.
- Briard, J., de Rafélis, M., Pucéat, E., Vennin, E., Daëron, M., Chavagnac, V., et Merle, D. (en préparation). Paleotemperatures and paleosalinities evolution across Eocene-Oligocene Transition in brackish environments on Isle of Wight (UK) deduced from geochemical measurements on bivalves shells.
- Bryant, J. D., Jones, D. S., et Mueller, P. A. (1995). Influence of freshwater flux on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ chronostratigraphy in marginal marine environments and dating of vertebrate and invertebrate faunas: *Journal of Paleontology*, v. 69, p. 1–6.
- Bryan, J. R. (2008). Larger Benthic Foraminiferal Biofacies of the Ocala Limestone: *Geological Society of America, Abstracts with Programs*, v. 40, no. 4, p. 66.
- Cooke, C. W. (1915). The age of the Ocala Limestone: U.S. *Geological Survey Professional Paper* 95, p. 107-117.
- Daëron, M., Blamart, D., Peral, M., et Affek, H. P. (2016). Absolute isotopic abundance ratios and the accuracy of Δ_{47} measurements. *Chemical Geology*, 442, 83-96.
- El Meknassi, S., Dera, G., Cardone, T., De Rafélis, M., Brahmi, C., et Chavagnac, V. (2018). Sr isotope ratios of modern carbonate shells: Good and bad news for chemostratigraphy. *Geology*, 46(11), 1003-1006.
- Eldrett, J. S., Greenwood, D. R., Harding, I. C., et Huber, M. (2009). Increased seasonality through the Eocene to Oligocene transition in northern high latitudes. *Nature*, 459(7249), 969-973.
- Flügel, E. (2013). Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application. *Springer Science & Business Media*.
- Grossman, E. L., et Ku, T. L. (1986). Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects. *Chemical Geology*, 59(1), 59-74.

- Herbert, J., ed. (2012). A Field Guide to Florida Caverns and the Brooks Quarry. *Southeastern Geological Society Field Trip Guidebook* 55.
- Ingram, B. L., et Sloan, D. (1992). Strontium isotopic composition of estuarine sediments as paleosalinity-paleoclimate indicator: *Science*, v. 255, p. 68–72.
- Ivany, L. C., Patterson, W. P., et Lohmann, K. C. (2000). Cooler winters as a possible cause of mass extinctions at the Eocene/Oligocene boundary. *Nature*, 407(6806), 887-890.
- Katz, M. E., Miller, K. G., Wright, J. D., Wade, B. S., Browning, J. V., Cramer, B. S., et Rosenthal, Y. (2008). Stepwise transition from the Eocene greenhouse to the Oligocene icehouse. *Nature Geoscience*, 1(5), 329-334.
- Kobashi, T., et Grossman, E. L. (2003). The oxygen isotopic record of seasonality in *Conus* shells and its application to understanding late middle Eocene (38 Ma) climate. *Paleontological Research*, 7(4), 343-355.
- Lear, C. H., Elderfield, H., et Wilson, P. A. (2000). Cenozoic deep-sea temperatures and global ice volumes from Mg/Ca in benthic foraminiferal calcite. *Science*, 287(5451), 269-272.
- Liu, Z., Pagani, M., Zinniker, D., DeConto, R., Huber, M., Brinkhuis, H., Shah, S.R., Leckie, M., et Pearson, A. (2009). Global cooling during the Eocene-Oligocene climate transition. *Science*, 323(5918), 1187-1190.
- Liu, Z., He, Y., Jiang, Y., Wang, H., Liu, W., Bohaty, S. M., et Wilson, P. A. (2018). Transient temperature asymmetry between hemispheres in the Palaeogene Atlantic Ocean. *Nature Geoscience*, 11(9), 656-660.
- Miller, J. A. (1986). Hydrogeologic framework of the Floridan aquifer system in Florida and parts of Georgia, Alabama, and South Carolina (Vol. 1403). *Department of the Interior, US Geological Survey*.
- Miller, K. G., Browning, J. V., Aubry, M. P., Wade, B. S., Katz, M. E., Kulpecz, A. A., et Wright, J. D. (2008). Eocene–Oligocene global climate and sea-level changes: St. Stephens Quarry, Alabama. *Geological Society of America Bulletin*, 120(1-2), 34-53.
- Moore, W. E. (1955). *Geology of Jackson County, Florida* (No. 37). Florida Geological Survey.
- Mosbrugger, V., Utescher, T., et Dilcher, D. L. (2005). Cenozoic continental climatic evolution of Central Europe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(42), 14964-14969.
- Pagani, M., Zachos, J. C., Freeman, K. H., Tipple, B., et Bohaty, S. (2005). Marked decline in atmospheric carbon dioxide concentrations during the Paleogene. *Science*, 309(5734), 600-603.
- Pagani, M., Huber, M., Liu, Z., Bohaty, S. M., Henderiks, J., Sijp, W., Krishnan, S., et DeConto, R. M. (2011). The role of carbon dioxide during the onset of Antarctic glaciation. *Science*, 334(6060), 1261-1264.

- Palmer, M. R., et Elderfield, H. (1985). Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr. *Nature*, 314(6011), 526-528.
- Pearson, P. N., Foster, G. L., et Wade, B. S. (2009). Atmospheric carbon dioxide through the Eocene–Oligocene climate transition. *Nature*, 461(7267), 1110-1113.
- Peral, M., Daëron, M., Blamart, D., Bassinot, F., Dewilde, F., Smialkowski, N., Isguder, G., Bonnin, J., Jorissen, F., Kissel, C., Michel, E., Vasquez Riveiros, N., et Waelbroeck, C. (2018). Updated calibration of the clumped isotope thermometer in planktonic and benthic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239, 1-16.
- Petersen, S. V., et Schrag, D. P. (2015). Antarctic ice growth before and after the Eocene-Oligocene transition: New estimates from clumped isotope paleothermometry. *Paleoceanography*, 30(10), 1305-1317.
- Pierre, C. (1999). The oxygen and carbon isotope distribution in the Mediterranean water masses. *Marine geology*, 153(1-4), 41-55.
- Pound, M. J., et Salzmann, U. (2017). Heterogeneity in global vegetation and terrestrial climate change during the late Eocene to early Oligocene transition. *Scientific Reports*, 7, 43386.
- Quaijtaal, W., et Brinkhuis, H. (2012). Pentadinium alabamensis: A new, unusual dinoflagellate from the early Oligocene of the Gulf Coast, Alabama, USA. *Review of palaeobotany and palynology*, 175, 47-54.
- Railsback, L. B., Anderson, T. F., Ackerly, S. C., et Cisne, J. L. (1989). Paleooceanographic modeling of temperature-salinity profiles from stable isotopic data. *Paleoceanography*, 4(5), 585-591.
- Scott, T. (2001). Text to accompany the geologic map of Florida: Open-file Report 80.
- Śliwińska, K. K., Thomsen, E., Schouten, S., Schoon, P. L., et Heilmann-Clausen, C. (2019). Climate-and gateway-driven cooling of Late Eocene to earliest Oligocene sea surface temperatures in the North Sea Basin. *Scientific reports*, 9(1), 1-11.
- Stenzel, H.B. (1971). Oysters. In Treatise in Invertebrate Paleontology, Mollusca 6, Bivalvia (ed. R.C. Moore), *Geological Society of America*, University of Kansas, pp. 271.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G., Diener, A., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O., et Strauss, H. (1999). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical geology*, 161(1-3), 59-88.
- Vernon, R. O., et Puri, H. S. (1965). Geologic map of Florida: US Geological Survey. Map Series, (18).
- Wade, B. S., Houben, A. J., Quaijtaal, W., Schouten, S., Rosenthal, Y., Miller, K. G., Katz, M. E., Wright, J. D., et Brinkhuis, H. (2012). Multiproxy record of abrupt sea-surface cooling across the Eocene-Oligocene transition in the Gulf of Mexico. *Geology*, 40(2), 159-162.

- Widerlund, A., et Andersson, P. S. (2006). Strontium isotopic composition of modern and Holocene mollusc shells as a palaeosalinity indicator for the Baltic Sea. *Chemical Geology*, 232(1-2), 54-66.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., et Billups, K. (2001). Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*, 292(5517), 686-693.
- Zachos, J. C., Dickens, G. R., et Zeebe, R. E. (2008). An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature*, 451(7176), 279-283.
- Zaky, A. H., Brand, U., Buhl, D., Blamey, N., Bitner, M. A., Logan, A., Gaspard, D., et Popov, A. (2019). Strontium isotope geochemistry of modern and ancient archives: tracer of secular change in ocean chemistry. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 56(3), 245-264.

Chapitre V

Expression des changements climatiques Miocène
(MMCO et MMCT) en domaine côtier entre la
Mer Méditerranée et l'Océan Atlantique Nord

V.1. Résumé étendu

À la suite des résultats prometteurs du couplage géochimique $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ appliqué aux bivalves dans différents types d'environnements côtiers autour de la Transition Eocène-Oligocène, celui-ci peut être utilisé pour d'autres changements paléoclimatiques cénozoïques. Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser aux changements paléoclimatiques majeurs apparaissant au cours du Miocène moyen. Cette période clé du climat cénozoïque est marquée par un réchauffement global appelé « Optimum Climatique du Miocène Moyen » (MMCO), suivi par un refroidissement appelé « Transition Climatique du Miocène Moyen » (MMCT) qui est caractérisé par la dernière phase de glaciation de la calotte Antarctique. Cependant, cette période reste encore peu étudiée avec une couverture spatiale très peu étendue et globalement limitée à l'hémisphère Nord à l'exception de rare étude dans l'Océan Austral.

Pour cette étude du climat du Miocène, deux zones géographiques bien distinctes situées à des latitudes similaires ont été sélectionnées afin de comparer les signaux paléoclimatiques et paléoenvironnementaux littoraux obtenus dans une mer semi-fermée et dans un océan ouvert. Les affleurements sélectionnés localisés au Nord-Ouest de la Mer Méditerranée, correspondant à une mer semi-fermée, sont situés dans les bassins Liguro- et Rhodano-Provençaux (Carry-Le-Rouet et Castillon-Du-Gard), et présentent des sédiments déposés dans des conditions environnementales marines ouvertes peu profondes (<50 m) avec une abondance de coquille de bivalve dominée par des Ostréidés. Les affleurements localisés dans le Bassin Aquitain (Sud-Ouest de la France) correspondant à un océan ouvert présente également des sédiments déposés dans un contexte environnemental marin ouvert peu profond avec une abondance de coquille de bivalve dominé cette fois ci par des Glycymeris. Des bivalves provenant de la Carrière de Willacoochee (Floride, Etats-Unis) également dans l'Océan Atlantique Nord (océan ouvert) mais à plus basses latitud seront également intégrés à cette étude. Cependant n'ayant pas obtenu un signal continu autour des changements paléoclimatiques Miocène, une simple caractérisation du gradient latitudinale au cours du Miocène inférieur pourra être proposée.

Cette approche multi-marqueurs basée sur les analyses de $\delta^{18}\text{O}$ et de Δ_{47} met ainsi en évidence une importante disparité dans les signaux climatiques du MMCO enregistrées par les bivalves entre l'Océan Atlantique Nord et la Mer Méditerranée. En effet, les analyses réalisées au niveau du Bassin Aquitain mettent en évidence un réchauffement de l'ordre de 6°C au cours du Langhien, pouvant correspondre au MMCO, suivi par un refroidissement de près de 9°C

correspondant MMCT. Cependant le signal méditerranéen situé au niveau de la même bande latitudinale enregistre un refroidissement des eaux côtières de l'ordre de 10°C concomitant à au réchauffement climatique MMCO qui implique un impact local plus prononcé. Outre la différence des températures côtières de près de 10°C au cours du Langhien entre ces deux zones géographiques espacées de seulement 300 km, les paléosalinités reconstruites sont très différentes entre le Bassin Aquitain et la Mer Méditerranée. En effet, les données de paléosalinités obtenues pour l'Océan Atlantique Nord à partir du couplage $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} témoignent d'une stabilité au cours du temps avec des valeurs comprises entre 31 et 34 ‰, valeurs typiques d'un environnement marin ouvert à salinité normale. A l'inverse, les données de paléosalinités obtenues pour les sites localisés au Nord-Ouest de la Mer Méditerranée mettent en évidence d'importantes fluctuations de la salinité entre 28 et 38 ‰ qui impliqueraient un effet régional prédominant et un impact majeur du cycle hydrologique local sur la salinité de l'eau de mer de cette région.

Cette différence de variations de salinité entre les sites appartenant à un océan ouvert et ceux appartenant à une mer semi-fermée permet de mettre en évidence le lien non négligeable entre les flux continentaux et les environnements côtiers. Ceux-ci peuvent être sujet à de nombreuses variations environnementales associés à des changements climatiques comme la baisse du niveau marin, les changements de circulations océaniques, l'intensification du lessivage continentale, la modification du système fluvial continental etc... Comme pour les paléosalinités reconstruites, les paléotempératures proposées pour ces deux zones géographiques situées à la même latitude mettent en évidence la complexité des environnements côtiers et la variabilité dans la réponse locale du domaine littoral à des changements climatiques globaux. Cependant, la similitude des valeurs de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurées sur les bivalves avec la courbe globale de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pour ces deux zones géographiques impliquent un apport continental en strontium modéré.

V.2. Article 1 publié dans la revue *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*: Seawater paleotemperature and paleosalinity evolution in neritic environments of the Mediterranean margin: Insights from isotope analysis of bivalve shells

V.2.1. Résumé étendu Article 1

A l'inverse de la Transition Éocène-Oligocène, les variations climatiques au cours du Miocène restent encore sous-étudiées, avec en particulier une couverture spatiale insuffisamment développée dans l'hémisphère Nord notamment en domaine côtier. Cette étude a pour objectif d'améliorer cette couverture spatiale et temporelle des données paléoclimatiques au cours de cette période correspondant à une phase de fluctuations potentiellement importante du régime de la calotte polaire Antarctique, par l'acquisitions de nouvelles données en domaine côtier dans la région méditerranéenne, au niveau de laquelle très peu de données existent. Dans ce contexte, nous proposons de tester le potentiel de notre approche multi-marqueurs (mesures de $\delta^{18}\text{O}$; Δ_{47} et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) appliquée aux bivalves ayant vécu dans les environnements côtiers pour reconstruire l'évolution des températures et des salinités de l'eau de mer peu profondes (<50 m) sur l'intervalle Oligocène à Miocène moyen (23 – 13.5 Ma).

Les deux affleurements sélectionnés, Carry-Le-Rouet et Castillon-Du-Gard, sont situés dans les bassins Liguro- et Rhodano-Provençaux (Sud-Est de la Mer Méditerranée, France), et présentent des sédiments déposés dans des conditions environnementales marines ouvertes peu profondes (<50 m) avec une abondance de coquille de bivalve dominée par des Ostréidés. Pour ces deux localités, un cadre chronostratigraphique bien contraint est disponible dans la littérature. Étant donné les variations d'épaisseur présentes au niveau des coupes de Carry-Le-Rouet, nous avons décidé pour cette nouvelle étude d'utiliser notre propre modèle d'âge en intégrant ceux obtenus par biostratigraphie et magnétostratigraphie de certains niveaux stratigraphiques marqueurs proposés dans la littérature. Les coupes de Carry-Le-Rouet montrent également d'importantes variations latérales de faciès. Une étude sédimentologique a donc été réalisée sur le terrain afin d'identifier les principaux faciès dominants et leurs environnements de dépôts correspondants. Cette étude sédimentologique préliminaire principalement basée sur les assemblages faunistiques présents dans chaque niveau a permis de mieux contraindre la gamme de salinité attendue pour chacun des environnements de dépôts identifiés sur le terrain. Cette gamme de salinité a par la suite été comparée aux salinités

obtenues à partir des mesures isotopiques afin de pouvoir valider ce nouveau couplage géochimique.

Ainsi 3 missions de terrain ont été réalisées pour échantillonner les niveaux d'âge Aquitanien, d'âge Burdigalien et d'âge Langhien-Serravallien dans le Sud-Est de la France avec un pas d'échantillonnage de l'ordre du mètre. Les nombreux échantillons ont pu être traités par la suite au Laboratoire Biogéosciences (Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon). Plusieurs centaines de coquilles ont pu ainsi être nettoyées, mises sous résine, sciées et polies avant d'être observées par microscopie à cathodoluminescence afin de juger leur état de préservation. Une centaine de coquilles d'huître ont pu être sélectionnées pour les mesures isotopiques en oxygène réalisées au Laboratoire Biogéosciences et 12 d'entre elles ont également été utilisées pour les mesures de Δ_{47} et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE, Gif-Sur-Yvette) et au Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET, Toulouse) respectivement.

Ce nouvel ensemble de données a permis de fournir de nouvelles informations sur la température, la salinité et l'évolution du ruissellement dans une région encore peu étudiée pour la période de temps considérée. Cette approche multi-marqueurs basée sur les analyses de $\delta^{18}\text{O}$ et de Δ_{47} met en évidence un réchauffement de l'ordre de 3°C des températures marines peu profondes du Nord-Ouest de la Mer Méditerranée entre l'Aquitanien et le Burdigalien supérieur. Le réchauffement est accompagné d'une augmentation de la salinité locale probablement liée à des conditions plus restreintes de l'environnement au cours du Burdigalien. Étonnamment, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ relativement faibles enregistrées au cours du Langhien, correspondant d'un point de vue temporel à l'Optimum Climatique du Miocène Moyen (MMCO), sont associées à des températures de l'eau de mer plus fraîches (entre 13 et 18°C) déduites des analyses de Δ_{47} . Cette divergence peut être expliquée par une modification du cycle hydrologique local produite par des conditions globales plus chaudes, enregistrées à l'échelle mondiale pendant cet événement, conduisant à des décharges d'eaux douces accrues pendant le MMCO dans cette région. L'existence d'eaux locales relativement fraîches à faible salinité serait cohérente avec le développement d'une faune abondante de bryozoaires observée à cette époque dans la zone de Castillon-Du-Gard. Les décharges d'eaux douces locales à l'échelle régionale auraient également pu être favorisées par un changement de configuration du système de drainage entraîné par un soulèvement tectonique local et un rétrécissement de la structure en chenal du Bassin Rhodano-Provençal. Les analyses des isotopes du strontium effectuées sur ces mêmes bivalves sont compatibles avec l'existence d'arrivées d'eaux douces au cours de l'Aquitanien et

du Langhien dans cette région. Ces apports n'étaient cependant pas assez importants pour entraîner de grandes variations de la composition locale en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer par rapport à celle de l'océan mondial, ce qui est cohérent avec les salinités reconstruites, se situant entre 30 et 34 ‰.

Ces résultats permettent également d'illustrer les erreurs potentielles liées aux reconstructions de paléotempératures basées uniquement sur des enregistrements en $\delta^{18}\text{O}$ et mettent en évidence la pertinence de coupler plusieurs marqueurs paléoenvironnementaux et paléoclimatiques géochimiques ($\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$) et/ou sédimentologiques, pour reconstruire les variations des températures et des salinités de l'eau de mer dans les environnements côtiers peu profonds. L'approche couplée $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ est donc idéale pour étudier la réponse locale aux variations climatiques globales dans des environnements soumis à des variations de salinité (de type mangroves, lagunes ou estuaires).

Cette étude permet de mettre en avant la complexité des environnements côtiers et la difficulté d'utiliser ces reconstitutions paléoclimatiques dans un contexte climatique global notamment pour leurs utilisations dans des modèles numériques climatiques. Il reste tout de même important et intéressant de comprendre comment ces environnements côtiers réagissent aux grands changements climatiques afin de mieux contraindre le comportement de notre système climatique actuel et passé. Ces résultats contribuent à mieux contraindre la réponse environnementale régionale aux changements climatiques mondiaux au cours de cet intervalle clé du Miocène moyen et soulignent l'importance de continuer l'acquisition de nouvelles données provenant de différentes régions du monde au cours du MMCO, afin de mieux cerner l'amplitude des réponses locales à un changement climatique global.

V.2.2. *Article 1 publié dans la revue Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology :*



Contents lists available at ScienceDirect

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/palaeo

Seawater paleotemperature and paleosalinity evolution in neritic environments of the Mediterranean margin: Insights from isotope analysis of bivalve shells



J. Briard^{a,b,*}, E. Pucéat^b, E. Vennin^b, M. Daëron^c, V. Chavagnac^a, R. Jaillet^b, D. Merle^d, M. de Rafélis^a

^a Géosciences Environnement Toulouse (GET), Université Paul Sabatier Toulouse 3, CNRS UMR 5563, IRD, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

^b Biogéosciences, UMR 6282, UBFC/CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 6 boulevard Gabriel, F-21000 Dijon, France

^c Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

^d Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR CRNS 7207 (CR2P-MNH), CNRS, UPMC-Paris 6, Sorbonne Universités, 8 rue Buffon, F-75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Paleoclimate
Middle Miocene Climatic Optimum
Clumped isotopes
Hydrological cycle
Coastal environment

ABSTRACT

The first step of ice-sheet build-up on Antarctica at the Eocene-Oligocene boundary was followed by a phase of climate instability culminating during the Miocene with a warming event called the Middle Miocene Climate Optimum (MMCO), that ended with a marked cooling phase identified as the Middle Miocene Climate Transition (MMCT). While numerous benthic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ and Mg/Ca data have been used to capture the global climate evolution during this interval of climate and ice-sheet instability, geochemical records from shallow-water carbonates still remain scarce. Yet such records are crucial to capture the diversity of regional environmental responses to global climate changes, and thus to better understand the behavior of our climate system during this critical interval. In this work, we test the potential of a multi-proxy approach ($\delta^{18}\text{O}$, clumped isotope (Δ_{47}), strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)) applied to bivalves recovered from the Liguro-Provençal Basin and Rhodano-Provençal basin (Northwestern of the Mediterranean Sea) to reconstruct the evolution of shallow seawater temperature and salinity in this region over the latest Oligocene to Middle Miocene interval (~10 Myrs). Our results highlight a local cooling in the northwestern Mediterranean Sea during the MMCO that contrasts with the warming observed in other regions, with seawater temperatures inferred from Δ_{47} analyses in the 13–18 °C range. These cool seawater temperatures recorded in the studied region during the MMCO are much cooler than those recorded in the open oceans, but are in agreement with the proliferation of bryozoan observed in the Castillon-Du-Gard area during this interval. Low bivalve $\delta^{18}\text{O}$ values (–3.24‰ in average) are recorded during this episode are interpreted to reflect enhanced freshwater inputs, lowering local salinity and seawater $\delta^{18}\text{O}$. Such enhanced freshwater inputs point to a phase of enhanced hydrological cycle in the studied region, possibly linked to the global mid-Miocene warming event. Bivalve $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data mostly fall within the global seawater Sr isotope reference curve, but remain compatible with enhanced freshwater inputs during the Aquitanian and during the Langhian, as these inputs were probably not important enough to induce a large departure from the seawater curve at a regional scale.

1. Introduction

A major feature of the long-term climate evolution during the Cenozoic is the transition from the “greenhouse” conditions of the late Early Eocene (~50 million years ago) to the modern “icehouse” climate mode with its much lower atmospheric CO_2 levels and permanent polar ice-sheets on both poles (Zachos et al., 2008). This transition occurred

through a series of steps, beginning with the abrupt global cooling recorded at the Eocene/Oligocene transition (Zachos et al., 1996; Lear et al., 2008; Liu et al., 2009; Galeotti et al., 2016; Cramwinckel et al., 2018) followed by a period of instability of the Antarctic ice-sheet during the Oligocene and part of the Miocene (Billups and Schrag, 2002; Lear et al., 2015; Gasson et al., 2016). This period of instability is marked by several warming and cooling phases associated with waxing

* Corresponding author at: Géosciences Environnement Toulouse (GET), Université Paul Sabatier Toulouse 3, CNRS UMR 5563, IRD, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France.

E-mail address: justine.briard@get.omp.eu (J. Briard).

<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.109582>

Received 6 September 2019; Received in revised form 19 December 2019; Accepted 26 December 2019

Available online 09 January 2020

0031-0182/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

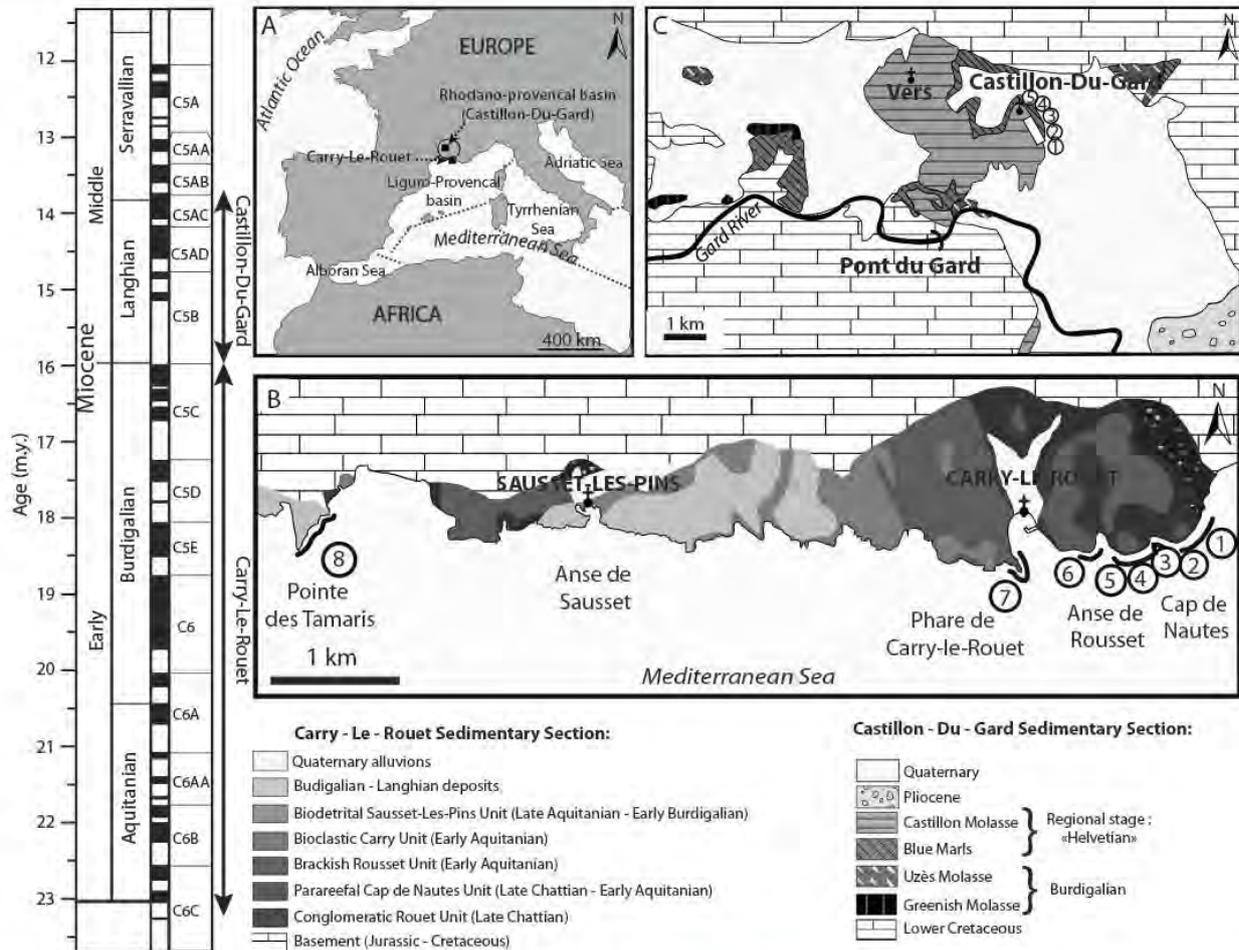


Fig. 1. Location of the studied outcrops. Absolute ages presented on the left are from Ogg et al. (2016), along with the correspondence with magnetostratigraphic frame and foraminifera zonation (C6C to C5A). A. Location of the outcrops on a modern map of the North Western Mediterranean area. B. Geological map of outcropping latest Chattian to latest Burdigalian (Oligo-Miocene) formations in the Coastal Nerthe area and their sedimentary units (modified from Andreieff et al., 1972; Oudet et al., 2010; Demory et al., 2011). The numbers 1 to 8 correspond to logs positions used to build a composite log of over than 80 m, that is used in this study. C. Geological map of Burdigalian to earliest Serravallian (Miocene) formations in the Castillon-Du-Gard sub-basin and their sedimentary units (modified by from Reynaud et al., 2012). The numbers 1 to 5 correspond to logs positions.

and waning of the Antarctica ice-sheet. This includes the Late Oligocene Warming Event, the cooling at the Oligocene-Miocene boundary (~23.03 Ma, Mi-1 event), and the global warming event leading to the Middle Miocene Climatic Optimum (MMCO, ca. 16 Ma to ca. 14.5 Ma) during the latest Early to Middle Miocene interval (e.g. Zachos et al., 2008; Mawbey and Lear, 2013; Beddow et al., 2016; Goldner et al., 2014; Holbourn et al., 2015; Super et al., 2018). This phase of instability ended with the marked cooling of sea surface temperature (SST) defined as the Middle Miocene Climate Transition (MMCT, ca. 14.5 to ca. 13.5 Ma), associated once more with a large-scale expansion of the Antarctic ice-sheet (Holbourn et al., 2005; Foster et al., 2012). Although the first development of permanent ice-sheets on Antarctica during the Eocene-Oligocene cooling event has been extensively studied in the past decades (Zachos et al., 1996; Ivany et al., 2000; Lear et al., 2008; Liu et al., 2009; Tremblin et al., 2016), little is known about the following interval of ice-sheet instability. For the earliest Oligocene to the middle Miocene interval (~ 10 million years), most paleoclimatic records available to date are based on isotopic ($\delta^{18}O$) and elemental (Mg/Ca) composition of benthic foraminifera that record the physico-chemical features of ocean bottom water temperature (Pagani et al.,

1999; Miller et al., 1991; Diester-Haass et al., 2009). Marine surface temperature records are scarce, mostly based on various geochemical measurements on planktonic organisms (e.g. $\delta^{18}O$, Mg/Ca, TEX_{86} , U_{37}^K), and are restricted to limited time intervals (Pagani et al., 1999; Super et al., 2018). Palynological data or fauna distribution give further information on paleoenvironmental conditions on the continents (Bruch et al., 2004; Jiménez-Moreno and Suc, 2007; Pound et al., 2012). However, archives from coastal environments such as bivalves remain understudied for this time period despite their location in a transitional environment between continent and ocean important to characterize as well to obtain a global view of the response of climate to perturbations. Bivalves recovered from shallow-water environments (< 50 m, Stenzel, 1971) have been successfully used to document temperature and/or salinity variations in the past (Klein et al., 1996; Kirby et al., 1998; Steuber et al., 2005; Schöne and Giere, 2005; Huyghe et al., 2012, 2015; Bougeois et al., 2014, 2016; Mouchi et al., 2018; de Winter et al., 2018). Bivalves like oyster shells offer key advantages for paleotemperature reconstructions in coastal area, as (1) they are formed of low-magnesian calcite, thus quite resistant to recrystallization (Brand and Veizer, 1981; Al-Aasm and Veizer, 1986; Ulmann and

Korte, 2015), (2) they have a large spatial and temporal distribution and (3) they live fixed on a substratum during several years, allowing reconstruction of local seasonal variations of environmental parameters (temperature and salinity), which cannot be assessed with foraminifera. In coastal environments, reconstruction of shallow water temperatures using bivalve $\delta^{18}\text{O}$ can however be impeded by local seawater $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) variability due to local processes such as evaporation, precipitation, surface runoff and groundwater discharges. One way to overcome this limitation is to combine conventional oxygen isotope ($\delta^{18}\text{O}$) with clumped isotope (Δ_{47}) analyses of bivalves because carbonate clumped isotope (Δ_{47}) composition is solely linked to temperature during mineral formation, and independent from the isotopic composition of the ambient water (Ghosh et al., 2006; Schauble et al., 2006; Eiler et al., 2009; Henkes et al., 2013). Additional information on environmental conditions is provided by the Sr isotopic system applied on bivalves, as the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios recorded in their umbo has been shown to record the occurrence of large freshwater discharge in their living marine environment (Ingram and Sloan, 1992; Bryant et al., 1995; Widerlund and Andersson, 2006; El Meknassi et al., 2018; Zaky et al., 2018).

In this context, we propose to test the potential of a multi-proxy approach applied on bivalves thriving in coastal environments to reconstruct the evolution of shallow (< 50 m) seawater temperatures over the latest Oligocene to Middle Miocene interval. The two selected outcrops, i.e. Carry-Le-Rouet and Castillon-Du-Gard located within the Liguro-Provençal and Rhodano-Provençal Basins (SE of the Mediterranean Sea, France), present sediments deposited in shallow (< 50 m) open marine conditions with abundant bivalve shells. In both localities, a well-constrained chronostratigraphic framework is available (Andreieff et al., 1972; Oudet et al., 2010; Ferrandini et al., 2010; Demory et al., 2011). Our new dataset provides new information on temperature, salinity and runoff evolution within a still understudied region. The outcomes contribute to better constrain the regional environmental response to global climatic changes during this key interval of Antarctica ice-sheet waning and waxing.

2. Geological setting

The modern western Mediterranean Sea is structured into four basins (Fig. 1A): Alboran Sea, Adriatic Sea, Tyrrhenian Sea, and Liguro-Provençal basin that extends from the Gulf of Genoa in the East to the Strait of Gibraltar in the West to Sardinia in the South. These basins began to form by the end of the Oligocene (~23.03 Ma) and reached their full extension during the Miocene (23.03–5.33 Ma) (Rehault et al., 1984). The oceanization of the Liguro-Provençal basin corresponds to the opening of a back-arc basin associated with the eastward retreat of an Adriatic/ionian slab sinking into the mantle (Gueguen et al., 1998; Faccenna et al., 1997; Gattacceca et al., 2007; van Hinsbergen et al., 2019). During the Miocene marine transgression, a second basin started to form in the Rhône Valley, called the Rhodano-Provençal Basin. This basin is located north of the Liguro-Provençal Basin, at the junction between the perialpine foreland basin to the north and the northern margin of the western Mediterranean to the south. The Rhodano-Provençal Basin extends to the north as a channel that follows the alpine chain from Marseille (France) to Vienna (Austria). The pre-Miocene structuration of the Rhodano-Provençal Basin results in a highly differentiated topography organized in sub-basins (e.g. Valreas, Sommières, Uzès and Castillon-Du-Gard). Due to this inheritance, the Rhodano-Provençal sub-basins evolved independently of each other during the Miocene marine transgression. The two outcrops selected for this study are located within the Liguro-Provençal (Carry-Le-Rouet) and Rhodano-Provençal (Castillon-Du-Gard) basins (Fig. 1A).

2.1. Carry-Le-Rouet outcrops in the Coastal Nerthe area

On the northern part of the Liguro-Provençal Basin (Fig. 1B), a

~100 m succession of Late Oligocene (Chattian) to Early Miocene (Burdigalian) continental and marine sediments crops out along the Blue coast (43°19'50.19"N, 5°09'05.67"E), at Carry-Le-Rouet (20 km west of Marseille, France). The sedimentary succession is separated by a major unconformity from the deformed and eroded Mesozoic basement called Nerthe Massif. The Barrémo-Aptian basement (Urgonian facies) is a thrust structure resulting from the Eocene Pyrenean compression (Tempier, 1987). The outcrops are exposed along the coast on 8 km and the sediments are organized in six lithostratigraphic units extending from the Cap de Nautès to the Pointe de Tamaris (Fig. 1B; Andreieff et al., 1972; Maurel-Ferrandini, 1976). The basal Conglomeratic Rouet unit (Unit 1, Chattian) is characterized by a transition from fluvial to deltaic depositional environments. The following formations (Para-reefal Cap de Nautès unit (Unit 2), the Brackish Rousset unit (Unit 3), the Bioclastic Carry unit (Unit 4), the Biodetrital Sausset unit (Unit 5) and the Plan de Sausset unit (Unit 6)) correspond to an alternation of marine to continental-marine transitional depositional environments. This succession benefits from a well-constrained biostratigraphic record using calcareous nannofossils and planktonic foraminifera (Oudet et al., 2010), supplemented with magnetostratigraphy (Demory et al., 2011). Despite the presence of hiatus along the Chattian to Burdigalian succession, the interval sampled in this study did not record any major stratigraphic gaps considering the sedimentary succession continuity and the age model proposed by Demory et al., 2011.

2.2. Castillon-Du-Gard outcrops

The Castillon-Du-Gard Sub-basin (43°58'12.61"N, 4°33'16.05"E) of the Rhodano-Provençal Basin (Fig. 1C) presents marine deposits of lower to middle Miocene in age (Demarcq, 1970). This Sub-basin rests above a thick Mesozoic succession in a corridor and is separated from the main Rhodanian basin by the N040° Nîmes Fault (Reynaud et al., 2012). The sediments are organized into five lithostratigraphic formations (Greenish Molasse, Saint-Siffret Marls, Uzès Molasse, Blue Marls and Castillon Molasse, respectively) ranging from the Burdigalian to the regional "Helvetian" stage (Langhian-Serravallian equivalent; Fig. 1C). Only "Helvetian" stage is presented here, which is in temporal continuity with the Carry-Le-Rouet outcrops. The Helvetian stage at Castillon-Du-Gard Sub-basin is organized into two distinct formations (Fm.): the blue marls at the base and the Castillon Molasse at the top. The blue marls Fm. varies laterally in thickness from a few meters to 70 m-thick. They consist mainly of lithoclasts composed of calcite, feldspar, glauconite, muscovite and iron oxide grain and planktonic and benthic foraminifera, echinoderms, bryozoans and mollusks (Reynaud et al., 2012). The Castillon Molasse is about 70 m-thick and is composed of a bryozoan and mollusk packstone-rudstone (Bryomol; Reynaud et al., 2012). It is subdivided into two sub-formations: the Vers Unit at the base and the Castillon Unit s.s at the top. The presence of glauconite and oxide of iron in the Vers unit gives a characteristic yellow colour to the Bryomol packstone rich in pectenids encrusted by oysters, barnacles and bryozoans. Castillon Unit s.s is a Bryomol floatstone differs from the Vers Unit by the occurrence of green and red algae (Reynaud et al., 2012).

The depositional setting corresponds to an offshore environment for the Blue Marls, protected from currents and waves. The Castillon Molasse is interpreted as being deposited in a shallow tidal bay (Reynaud et al., 2012). The stability and homogeneity of the floral-faunal assemblages throughout the whole sedimentary succession are indicative of open marine conditions without major variation in salinity (Reynaud et al., 2012).

Several hundred oyster shells were collected on about thirty different levels of the Carry-Le-Rouet section. All these oysters belong to the *Ostrea* genus and some have been determined to be *Ostrea fibriata* species. A hundred oyster shell fragments were collected on about twenty different levels for the Castillon-Du-Gard section, unfortunately the sample size did not allow the species identification.



Fig. 2. A. Picture representing the location of ligamental area on an oyster shell (modified from Stenzel, 1971). B. Sections of oyster shells under natural light (LN) and cathodoluminescence (CL), showing luminescent part in orange (mainly chalky areas) and non-luminescent to weakly luminescent parts with identifiable seasonal patterns of growths. Only the non-luminescent to weakly luminescent parts with identifiable seasonal patterns of growths parts have been sampled for isotopic analyses.

3. Materials and methods

3.1. Preservation of the studied material

Each oyster shell was embedded in Araldite® 2020 resin from Huntsman (Basel, Switzerland), sawed perpendicularly to growth lines along the major growth axis (Fig. 2A), and carefully polished. Polished sections were observed under cathodoluminescence microscopy (CL) to assess the preservation state of each shell. CL analyses were carried out on a luminescope (ELM – 3R) coupled to LEICA MZ12 microscope surmounted by a camera Lumenera Infinity 3. Luminescent areas with large unorganized calcite crystals (mainly chalky areas that are more sensitive to recrystallization; Kirby et al., 1998; Lartaud et al., 2006; Ullmann et al., 2013; de Winter et al., 2018) and non-luminescent to weakly luminescent areas with identifiable seasonal patterns of growths (Fig. 2B) of each shell section were precisely mapped. The luminescent areas are representative of recrystallized calcite and have not been sampled for isotopic analyses. Only the non-luminescent to weakly luminescent parts of the shells, where a slight luminescence follows the seasonal patterns of growths (induced by natural incorporation of Mn^{2+} in calcitic structure; Langlet et al., 2006), have been sampled for $\delta^{18}O$, Δ_{47} and $^{87}Sr/^{86}Sr$ analyses, according to recent works (Lartaud et al., 2010; Huyghe et al., 2015; Bougeois et al., 2016). The Carry-le-Rouet and Castillon-Du-Gard outcrops only encountered a shallow burial (< 100 m; Reynaud et al., 2006; Hamon et al., 2013; Seibel and James, 2017) as evidenced by the absence of compaction traces and the absence of younger sediment deposition in the region. Such shallow burial depths (Choquette and James, 1990) ensures that the sediments have not encountered large overburden pressure or elevated temperatures. This argues for an absence of solid-state reordering in the analyzed bivalve shells and therefore a preservation of initial Δ_{47} signal.

3.2. Oxygen isotope analyses

For this study, 534 samples were recovered from 101 shells. For most of the shell fragments, 1 to 3 different powder sample have been collected, each of them by gathering carbonate powder along a transect perpendicular to the growth line of the individual shell, in order to average the $\delta^{18}O$ value over at least part of the oyster life and minimize the variability within and between shells from a single stratigraphic level. For 6 of the largest oyster shells, a microsampling along a transect perpendicular to the growth lines was performed in the ligamental area (Fig. 2A) to assess the variability of isotopic signal during at least part of the bivalve life. For these shells, the $\delta^{18}O$ value of each measurement along this transect is reported on Suppl. Table 1 in bold. The recovered

powders were analyzed for its oxygen isotope composition: 30 to 40 μg of calcite collected using a scalpel reacted with 100% phosphoric acid at 70 °C using a KIEL IV Carbonate Device connected to a Delta V Plus Isotope ratio mass spectrometer at the Biogeosciences Laboratory (University of Burgundy, Dijon, France). Oxygen isotope compositions have been corrected from the instrumental drift and are reported in the standard delta notation relative to VPDB (Vienna PeeDee Belemnite) in ‰ by assigning a $\delta^{18}O$ value of - 2.20‰ to NBS19. External reproducibility was better than $\pm 0.08‰$ ($1 \sigma_E$) for oxygen isotopes based that on multiple analyses of NBS19 along the runs. Carbon isotopes (Suppl. Table 1) measured at the same time are also reported in the delta notation relative to VPDB in ‰ by assigning a $\delta^{13}C$ value of + 1.95‰ to NBS19. Carbon isotope reproducibility is better than $\pm 0.04‰$ ($1 \sigma_E$).

3.3. Clumped-isotope analyses

Carbonate clumped-isotope thermometry is based on the quantification of statistical anomalies in the abundance of doubly substituted isotopologues of carbonate groups (e.g., $^{13}C^{18}O^{16}O^{16}O^{2-}$). For thermodynamic reasons, the equilibrium abundance of $^{13}C^{18}O$ bonds in a carbonate mineral increases as temperature decreases (e.g. Schauble et al., 2006), and this isotopic signal may be preserved over geological time scales under favourable conditions (Passey and Henkes, 2012; Stolper and Eiler, 2015). By precisely measuring the abundance of the multiply-substituted, mass-47, isotopologues in the CO_2 produced by acid digestion of a carbonate sample it is thus possible to constrain its original crystallization temperature without making assumptions regarding the composition of parent waters (Ghosh et al., 2006; Eiler et al., 2009).

Δ_{47} analyses generally require larger amounts of material than conventional, “single-isotope” analyses, and their precision and accuracy are ultimately limited by ion counting statistics and standardization issues. Each analysis reported here required from 2 to 3.5 mg, and two or three replicate analyses per sample were performed (Table 2).

At Carry-le-Rouet, nine of the larger shells already analyzed for $\delta^{18}O$ were selected for Δ_{47} measurements. For the largest oyster (CAR17-6-33-b), two sub-sample carbonate powders were collected separately from sections of the shell corresponding to minimum and maximum $\delta^{18}O$ values, respectively. For the remaining shells, carbonate powder was collected from the entire preserved oyster section (foliated calcite). At Castillon-Du-Gard, due to the small size of the available bivalve fragments, each sample comprised carbonate from several shell fragments collected from the same stratigraphic level or from adjacent stratigraphic levels. Overall, samples were collected from 3 different stratigraphic levels, corresponding to levels 9–12 m,

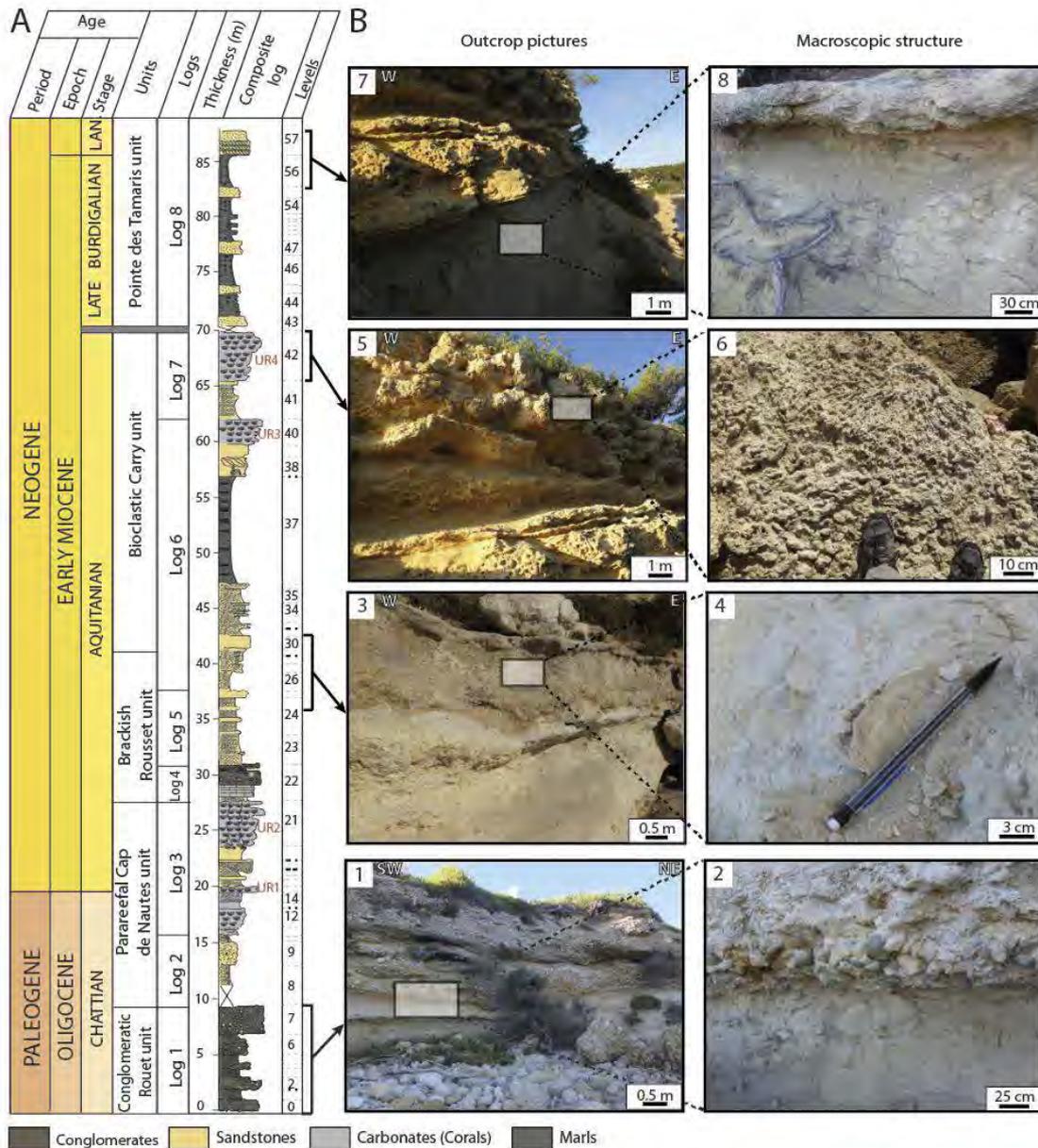


Fig. 3. A. Composite log of the Carry-Le-Rouet sedimentary succession with the different units identified along the log (after Andreieff et al., 1972; Oudet et al., 2010; Demory et al., 2011), lithologies and marker beds (UR1 to UR4 in red). The position of logs 1 to 8, used to build this synthetic log, is reported on Fig. 1. B. Outcrop pictures: 1. Transition from continental conglomerate to marine sandstone in the Chattian Conglomeratic Rouet unit; 2. Detail of the conglomerate beds eroding sandstones with oyster debris in the Conglomerate Rouet Unit. 3. Bioclastic carbonate deposits with abundant oyster shells at the transition between the Brackish Rousset and the Bioclastic Carry units; 4. *Ostrea fimbriata* localized at the base of the Bioclastic Carry unit in Carry harbor; 6. Detail of the surface topping the UR4 and composed of dense Poritidae corals preserved in life position; 7. Marls of Tamaris section covered by the Langhian carbonate deposits; 8. Detail of marls with a low fossil record. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

13–17 m, and 19.5–20.5 m.

The 13 clumped-isotope samples (considered of 2 or 3 aliquots each) were analyzed at LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement) using the equipment and procedures described by Peral et al. (2018). Carbonate powders were dissolved in a common, stirred, 104% phosphoric acid bath at 90 °C for 15 min. After cryogenic removal of water, the evolved CO₂ passed through a Porapak Q column (50/80 mesh, 1 m length, 2.1 mm ID) held at -20 °C under helium 6.0

flow (25 mL/min). CO₂ was then quantitatively recollectored by cryogenic trapping, and transferred by gas expansion into an Isoprime 100 dual-inlet mass spectrometer equipped with six Faraday collectors (*m/z* 44 to 49). Each analysis took about 3 h, during which sample gas and working reference gas were allowed to flow from matching, 10 mL reservoirs into the source, through a pair of fused silica capillaries (65 cm length, 110 μm ID). Every 20 min, gas pressures were adjusted to achieve a mass 44 current of 40 nA, with differences between sample

and reference gas generally below 0.1 nA. Background currents were measured in all high-gain collectors (m/z 45 to 49) before and after each pressure adjustment, with gas flowing into the source, and are found to strongly correlate with the mass 44 current. Background-corrected ion current values were processed using the IUPAC ^{17}O -correction parameters (Brand et al., 2010) to compute $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ and “raw” Δ_{47} values for each analysis. The isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) of our working reference CO_2 was computed based on nominal $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ values for carbonate standard ETH-3 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1.71\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -1.78\text{‰}$, Bernasconi et al., 2018) and an oxygen-18 acid fractionation factor of 1.008176 (Das Sharma et al., 2002). Three carbonate standards, ETH-1 to ETH-3 (Meckler et al., 2014; Bernasconi et al., 2018), were then used to convert raw Δ_{47} to “absolute” Δ_{47} values, following the procedure described by Daëron et al. (2016). The nominal Δ_{47} values for these standards are those recomputed by Bernasconi et al. (2018) using IUPAC parameters: 0.258‰ for ETH-1, 0.256‰ for ETH-2 and 0.691‰ for ETH-3. The overall external reproducibility (standard deviation) of clumped isotopes measurements for bivalve shells and standard is 14.6 ppm ($n = 86$).

3.4. Strontium isotope analyses

Twelve of the thirteen clumped-isotope samples were also analyzed for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. About 10 mg of carbonate powder were dissolved in a savillex beaker with 1 ml solution of 2 N HNO_3 on a hot plate at 70 °C. The Sr was isolated from the matrix using conventional Eichrom Sr-Spec columns. The strontium isotopic composition is measured using a Thermo Triton Plus thermal ionization mass spectrometers at the GET laboratory (Toulouse, France). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were defined as the average of 150 measurements of ion intensities following the static multi-collection mode normalized to $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$. During the measurement period, the standard NBS 987 gave $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of 0.710281 ± 0.000008 ($2\sigma_D$, $n = 4$). The accuracy of our measurements is verified against the measured ratios of international standards: 1) Jct-1 Giant Clam *Tridacna gigas* standard with a measured value of 0.709175 ± 0.000010 ($2\sigma_D$, $n = 7$) and a certified value of 0.709150 ± 0.000050 (Ohno and Hirata, 2007); 2) CAL-S carbonate standard with a measured value of 0.706955 ± 0.000008 ($2\sigma_D$, $n = 4$) and a certified value of 0.706924 ± 0.000018 (Yeghicheyan et al., 2013); and 3) IAPSO seawater standard with a measured value of 0.709181 ± 0.000003 ($2\sigma_D$, $n = 4$) and a certified value of 0.709179 ± 0.000005 (Nayar et al., 2014). All $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios measured on our samples were adjusted to the NBS 987 standard reference value of 0.710250.

4. Results

4.1. Sedimentary study

4.1.1. Carry-Le-Rouet outcrops

In the Carry-Le-Rouet section, the transitional continental to shallow marine depositional environments develops following an E-W polarity. Four facies associations are organized in four main depositional environments: (1) continental to coastal plain; (2) upper shoreface; (3) restricted upper shoreface and (4) lower shoreface (Fig. 3A). Facies descriptions are summarized in Table 1 and environmental interpretations are given below.

4.1.1.1. Continental to coastal plain environment. This environment groups facies A1 to A4 (Table 1). The presence of pedogenetic horizons with rhizoliths, rare plant remains, mottling and carbonate nodules indicate widespread subaerial, episodic sedimentation and soil formation. The marly deposits are crosscut by sandy to conglomerate channels that correspond to sediment discharges in a proximal alluvial plain (Miall, 1986). A1 is interpreted as a flood plain (Nury, 1990;

Demory et al., 2011). The clast-supported channels (Table 1; Fig. 3B1 and B2) and lobe-shape conglomerates (A3 and A4) are interpreted as deltaic distributaries (Demory et al., 2011) or alluvial fan delta (Nemec and Steel, 1988). The composition of the conglomerates indicates several sources with a Nerthe (Barremian stage) carbonate origin for the monogenic ones and Paleozoic basement (Permo-Triassic radiolarites or quartzites) for the polygenic conglomerates (Demory et al., 2011). The presence of oysters encrusting the conglomerate boulders is indicative of at least partly marine conditions during the deposition of the distal alluvial fan system (Holmes, 1965), as oysters can be found in brackish or estuarine conditions.

4.1.1.2. Marine environment: coastal plain to outer-platform. This environment encompasses facies B1 to D2 (Table 1). B1 consists of bioturbated sandstones with cordon-rich conglomerates organized in planar stratifications. B1 is interpreted as a coastal shallow marine environment in an upper shoreface (Table 1; Fig. 3B3 and B4; Nemec and Steel, 1988). The fine to coarse sandstones (B2) with megaripples, Hummocky Cross-stratification (HCS) and convolute beds are interpreted as upper shoreface zone (Table 1; Borgovini, 2003; Demory et al., 2011). Facies C consists of fine siltstone to marls rich in mollusk (bivalves and gastropods), benthic and rare planktonic foraminifera as *Globigerinoides trilobus*, *Globigerinoides altiapertura* and *Catapsydrax dissimilis* and echinoderms, corals and bryozoans. The absence of high-energy sedimentary structures, the presence of marls to fine grain siltstones and the biotic association picture restricted marine conditions in an upper shoreface environment (Table 1; Fig. 3B7 and B8). The carbonated facies D1 is mainly composed of broken and disarticulated bioclats indicating intense reworking and high-energy conditions in shoreface environment (Table 1; Nalin et al., 2010). The D2 is composed of coral carpets and patches surrounded by bioclastic packstones (Table 1; Fig. 3B5 and B6; Riegl and Piller, 2000). The coral buildups and the bioclastic limestones are interpreted as deposited in a shallow high-energy platform setting (Demory et al., 2011).

4.1.2. Castillon-Du-Gard outcrop

The sedimentology and stratigraphy of Middle Miocene succession of Castillon-Du-Gard Sub-basin are revisited in Reynaud et al. (2012). In this study, the authors propose that the succession of shallow cool-water carbonates (e.g. Castillon Molasse, Langhian-Serravallian stages) alternates with offshore marls (e.g. Blue Marls, Burdigalian stage). Blue Marls, close to the contact with the Vers unit are grainier and characterized by wave ripples in sands and mollusk and foraminifera packstones (Molechfor; Reynaud et al., 2012). The biotic components composed of molechfor and bryozoans and the wave ripples testify to proximal offshore environment deposited in a low energy bay environment (Reynaud et al., 2012). Vers unit (part of Castillon Molasse sub-unit) shows an erosional surface with the blue marls that indicates decreasing accommodation space. This part of Castillon Molasse is a packstone/rudstone with abundant bivalves and bryozoans (Bryomol; Reynaud et al., 2012). This succession corresponds to shallow tidal deposits in a protected bay environment (Reynaud et al., 2012). Castillon unit (part of Castillon Molasse sub-unit) is a floatstone composed of bryozoan, mollusks and algae (Bryomol; Reynaud et al., 2012), interpreted as subtidal dunes in a sand sheet deposited in deeper marine environments than the Vers Unit. The top of this Castillon unit is a fine-grained packstone with bryozoans and mollusks (Bryomol; Reynaud et al., 2012) infilling successive channels and is interpreted as a decreasing water-depth with no emersion (Reynaud et al., 2012).

4.1.3. Age model

The age model proposed for Carry-Le-Rouet is based on a biostratigraphic study (Oudet et al., 2010) and a magnetostratigraphic one (Demory et al., 2011). Based on these two dating methods, we propose ages for each stratigraphic level markers on Carry-Le-Rouet section. Reefal unit (UR1 at 20 m) is estimated at 23.03 Ma and marks the

Table 1
Facies and depositional environments of Carry-Le-Rouet section.

Facies	Non-biotic elements	Biotic components	Matrix	Sedimentary structures	Environments
A1. Marls to fine siltstones	Rhizo-concretion, root traces		Clayey silts		Palaeosoils, Floodplain
A2. Conglomerates	Monogenic	Clasts source: Rudist Limestone (Barremian of the Nerthe)	Heterogeneous and clast-supported conglomerates with a sandstone matrix	Erosional base of decimetric to meter large channels	Fluviatile
	Polygenic	Clasts source: Rudist Limestones (Barremian of the Nerthe) and Paleozoic rocks			
A3. Conglomerates	Polygenic conglomerate with clasts composed of Rudist Limestones (Barremian of the Nerthe) and Paleozoic rocks	Rare bivalves and gastropods			Proximal deltaic domain
A4. Sandstones	Quartz grains, feldspath	Rare bivalves and gastropods	Calcareous sandstone	Continuous cm-thick beds intercalated with oyster and bioturbated sandstones	Distal deltaic lobes, transitional continental to marine
B1. Sandstones with conglomerates	Sandstones with quartz	Common bivalves, gastropods and barnacles	Fine grain sandstones	Planar stratification	Upper shoreface
B2. Fine to coarse sandstones	Quartz grains	Abundant bivalves	Fine grain sandstones	Bioturbation	Lower shoreface
		Common gastropods		Megaripples, HCS (Hummocky cross stratification), Convolute beds, Bioturbation	
C. Siltstones to marls	Quartz grains	Rare wood fragments and bryozoans	Silt and Marls	Bioturbation (<i>Thalassinoides</i> / <i>Planolites</i>), HCS	Lagoon, protected environments
D1. Bioclastic packstones	Quartz grains	Common wood fragments and foraminifera			Upper to lower shoreface
		Rare bivalves	Broken bioclastic grains and micritic matrix	Bioturbation	
		Abundant bivalves, gastropods and corals			
		Common bryozoans and echinoids			
D2. Coral-rich floatstones to framestones	Floatstones	Abundant corals			Lower shoreface
	Framestones	Common bivalves, gastropods and bryozoans			
		Reworked corals, and fragmented bioclasts			
		In situ corals, embedded in a bioclastic matrix			

Chattian-Aquitanian boundary. Reefal unit (UR2 at 25 m; Fig. 3A) is dated at 22.9 Ma. Turrillid-rich level (at 42 m, Fig. 3) is dated at 22.27 Ma. Finally, two reefal units UR3 (at 61 m; Fig. 3A) and UR4 (at 66 m; Fig. 3A) are respectively dated at 21.01 Ma and 21.00 Ma. Tamaris unit has only been dated by biostratigraphy with an age of 18.10 Ma at the base and 16.50 Ma at the top (Fondécave-Wallez et al., 1986). According to the literature, this unit is overlaid by two Langhian bars (Anglada et al., 1988; Arnaud et al., 1988; Oudet et al., 2010). An age of 15.97 Ma (Burdigalian-Langhian boundary) is proposed for the base of these bars.

For Castillon-Du-Gard outcrop, transition between Uzès Molasse and Blue Marls (base of the section) is dated at 15.97 Ma (Burdigalian-Langhian boundary). The Langhian-Serravallian boundary (~13.82 Ma) is located within the Castillon Molasse (Reynaud et al., 2012), despite limitation concerning available datation, we propose a position between 24 and 28 m.

4.2. Bivalve oxygen isotope composition

Along the sedimentary succession at Carry-Le-Rouet, the bivalve $\delta^{18}\text{O}$ values display relatively large scattering of about 4‰ within the same stratigraphic level (Fig. 4; Suppl. Table 1). Similar scatter amplitudes are found within single oyster shells (e.g., level 21A). Samples

from the Chattian and Aquitanian stages yield $\delta^{18}\text{O}$ values ranging between about -4 and 0‰. By contrast, samples from the Burdigalian stage yield more positive $\delta^{18}\text{O}$ values ranging between about -3 and 1‰. The youngest Late Burdigalian level yields more negative $\delta^{18}\text{O}$ values than the rest of the Late Burdigalian stage.

Analyses performed on the largest oyster shells reveal different patterns of intra-shell $\delta^{18}\text{O}$ variability. Two shells present a sinusoidal signal with an amplitude of $\delta^{18}\text{O}$ variations up to ~4‰ (Fig. 5D and E). Two other shells present variations in $\delta^{18}\text{O}$ values with an amplitude of about 3‰, that could recall a sinusoidal pattern with a truncation of the highest $\delta^{18}\text{O}$ values (Fig. 5A and C). Two shells present a decrease in $\delta^{18}\text{O}$ values down to a plateau, followed by an increase, with an amplitude of variation of 1‰ (Fig. 5F) and 3‰ (Fig. 5B). A last shell presents more erratic variations in $\delta^{18}\text{O}$ values, within a ~1‰ range (Fig. 5G). For hinges that were sampled with a high spatial resolution, we observe a decrease in the amplitude of the signal between the Aquitanian (CAR17-6-28-a; CAR17-6-31base-a; CAR17-6-33-b and CAR17-6-33-c) and the Burdigalian (CAR17-8-43-h and CAR17-8-43-i), concomitantly with an overall increase in $\delta^{18}\text{O}$ values.

Similarly to the Carry-Le-Rouet section, $\delta^{18}\text{O}$ data from the Castillon-Du-Gard section present a large dispersion (Fig. 4B), slightly higher than at Carry-Le-Rouet as it reaches about 5‰ in the Castillon Molasse (9 to 17 m from the base of the section). $\delta^{18}\text{O}$ values seem to

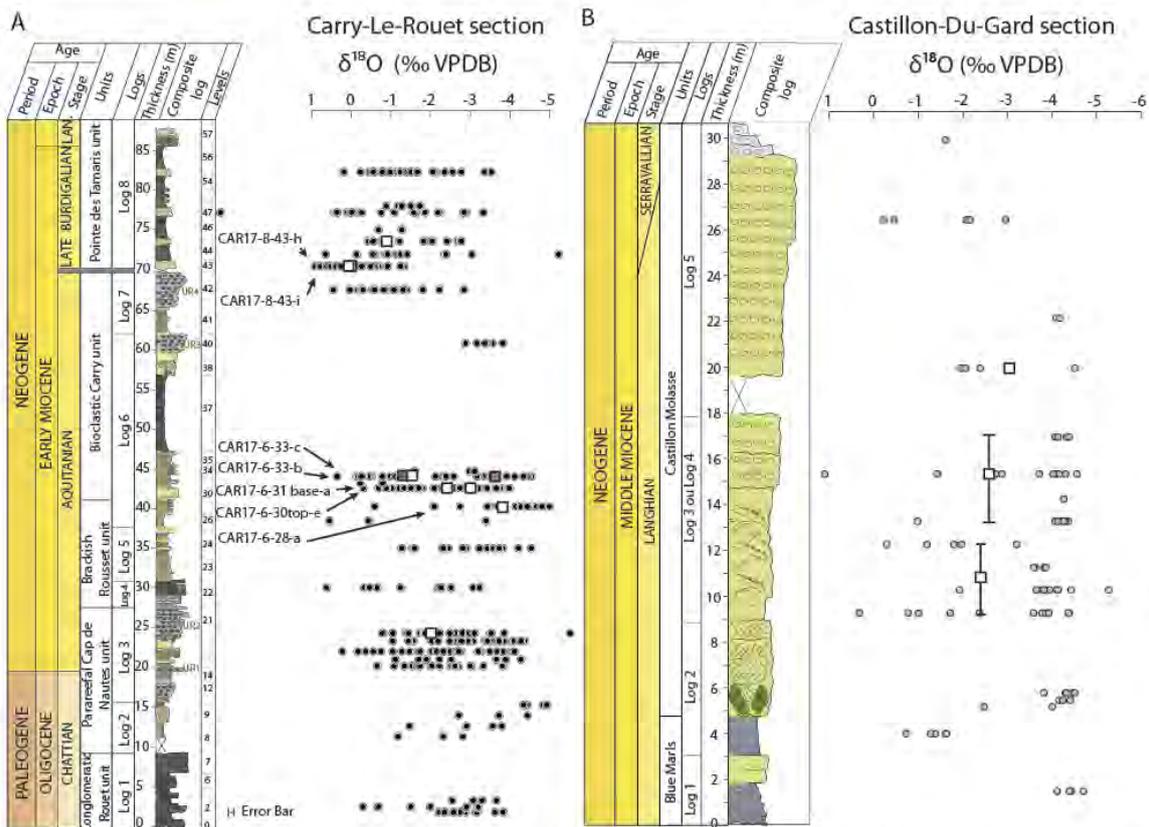


Fig. 4. Evolution of bivalve $\delta^{18}\text{O}$ throughout the section of Carry-Le-Rouet (A, Black plain circles) and Castillon-Du-Gard (B, Grey plain circles). Several micro-samplings were realized per shells (levels where a microsampled oyster has been analyzed are identified by the name of the shell next to the relevant data) and several shells were analyzed per stratigraphic levels. Each plotted data represents $\delta^{18}\text{O}$ data acquired in this work, including the multiple $\delta^{18}\text{O}$ measurements realized on some shells, appears on the figure. Analytical uncertainties are lower than the size of the circles ($\pm 0.08\text{‰}$, see Method section) and cannot be reported for each data point. Plain squares correspond to $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ measured with clumped isotopes (White squares correspond to bulk of shell; Red square corresponds to summer part of shell CAR17-6-33-b; Blue square corresponds to winter part of shell CAR17-6-33). Vertical error bars reported on two Langhian samples, representing an uncertainty on the stratigraphic position of the samples, correspond to bulk shells that were gathered from stratigraphic levels next to each other into a single analysis. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

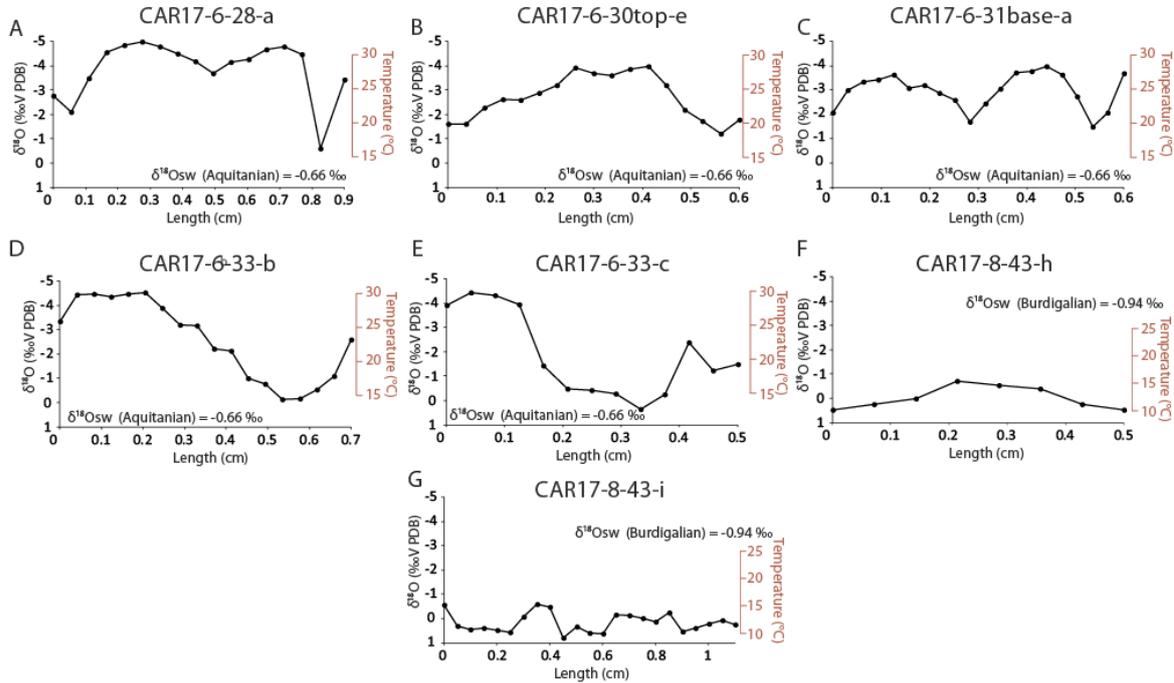


Fig. 5. Intra-shells $\delta^{18}\text{O}$ evolution from bivalves recovered from the Carry-Le-Rouet outcrop. A. CAR17-6-28-a; B. CAR17-6-30top-e; C. CAR17-6-31base-a; D. CAR17-6-33-b; E. CAR17-6-33-c; F. CAR17-8-43-h; G. CAR17-8-43-i. Corresponding temperatures have been calculated using the equation of Anderson and Arthur (1983) and a $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ of $-0.66\text{‰}_{\text{VPDB}}$ (Billups and Schrag, 2002) for the Aquitanian (A to E) and of $-0.94\text{‰}_{\text{VPDB}}$ (Billups and Schrag, 2002) for the Late Burdigalian (F and G). The error bar that applies to $\delta^{18}\text{O}$ measurements corresponds to the analytical reproducibility specified in the Method part, of $\pm 0.08\text{‰}$.

increase at the top of the section, from average values of about -3.16‰ at about 20–22 m from the base of the section to average $\delta^{18}\text{O}$ values around -1.57‰ at about 27–30 m from the base of the section.

4.3. Bivalve clumped isotope analyses

The Δ_{47} values were measured on 12 bivalves and range between 0.676 and 0.716‰ (Table 2). They are not constant over time but fluctuate along the Carry-Le-Rouet and Castillon-Du-Gard sections. The 5 analyzed Aquitanian samples present Δ_{47} values comprised between $0.6852 \pm 0.0093\text{‰}$ and $0.705 \pm 0.0095\text{‰}$. One shell from the Aquitanian was large enough to provide two subsamples (CAR17-6-33-

b), one sampled in the part yielding maximum $\delta^{18}\text{O}$ values from the microsampling approach, and the other in the part yielding minimum $\delta^{18}\text{O}$ values (Fig. 5D). Both subsamples give quite close Δ_{47} values of $0.6821 \pm 0.01\text{‰}$ and $0.6823 \pm 0.0099\text{‰}$. The 3 analyzed Burdigalian samples yield lower values (p-value of 0.08 based on a t-test), ranging from $0.6762 \pm 0.0093\text{‰}$ and $0.6882 \pm 0.0093\text{‰}$. The 3 analyzed Langhian samples display the highest values of the studied interval, ranging from $0.6968 \pm 0.0098\text{‰}$ and $0.7137 \pm 0.0099\text{‰}$ (higher than the Burdigalian samples: p-value of 0.04 based on a t-test; and higher than the Aquitanian samples: p-value of 0.12 based on a t-test).

Table 2

Δ_{47} data for all analyzed samples and conversion to temperature according to Peral et al. (2018) equation. Analytical errors reported here are derived from the external reproducibility of carbonate standards ($N = 47$) and samples ($N = 39$) within each analytical session, and conservatively account for the uncertainties in raw Δ_{47} measurements as well as those associated with the conversion to the “absolute” Δ_{47} reference frame. Local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values were calculated using Δ_{47} -derived temperatures and $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ with Anderson and Arthur (1983) equation. Salinity estimations derives from calculated local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values, from which the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ of the global ocean (from Billups and Schrag, 2002) has been subtracted, and Railsback and Anderson (1989) equation based on North Atlantic Ocean.

Age (m.y)	Sample	N	Seasonality	$\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ (‰VPDB)	Δ_{47} (‰, $\pm 1 \sigma_E$)	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculated (‰SMOW)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (Billups and Schrag, 2002) (‰VPDB)	Salinity (‰)
22.9	CAR17_4_21A_a_B1	3	Bulk	-2.02	0.6903 ± 0.0093	19.9 ± 2.8	-1.06 ± 0.68	-0.66	34.3 ± 1.1
22.3	CAR17_6_28_a_B1	3	Bulk	-3.79	0.705 ± 0.0095	15.6 ± 2.7	-3.9 ± 0.65	-0.66	29.6 ± 1.1
22.2	CAR17_6_30TOP_B1	2	Bulk	-2.37	0.6934 ± 0.0097	19 ± 2.9	-1.68 ± 0.7	-0.66	33.3 ± 1.2
22.2	CAR17_6_31BASE_a_B1	3	Bulk	-2.96	0.6852 ± 0.0093	21.5 ± 2.9	-1.67 ± 0.7	-0.66	33.3 ± 1.2
22.1	CAR17_6_33_b_S1	3	Summer	-3.58	0.6821 ± 0.01	22.4 ± 3.1	-2.05 ± 0.75	-0.66	32.7 ± 1.3
22.1	CAR17_6_33_b_W1	3	Winter	-1.3	0.6823 ± 0.0099	22.4 ± 3.1	0.25 ± 0.75	-0.66	36.5 ± 1.3
22.1	CAR17_6_33_c_B1	3	Bulk	-1.53	0.6986 ± 0.01	17.5 ± 3	-1.14 ± 0.72	-0.66	34.2 ± 1.2
18.1	CAR17_8_43_h_B1	3	Bulk	0	0.6801 ± 0.0093	23.1 ± 2.9	1.71 ± 0.70	-0.94	39.4 ± 1.2
18.1	CAR17_8_43_i_B1	3	Bulk	0.12	0.6882 ± 0.0093	20.5 ± 2.8	1.19 ± 0.68	-0.94	38.5 ± 1.1
17.7	CAR17_8_45_a_B1	3	Bulk	-1.13	0.6762 ± 0.0093	24.3 ± 2.9	0.9 ± 0.70	-0.94	38.1 ± 1.2
14.9	CDG18_3&4_BASE_B1	3	Bulk	-2.37	0.7157 ± 0.0099	12.5 ± 2.8	-3.25 ± 0.68	-0.71	30.8 ± 1.1
14.6	CDG18_3&4_TOP_B1	3	Bulk	-2.59	0.7137 ± 0.0099	13.1 ± 2.8	-3.3 ± 0.68	-0.71	30.7 ± 1.1
14.2	CDG18_5_1_B1	3	Bulk	-2.98	0.6968 ± 0.0098	18 ± 2.9	-2.52 ± 0.70	-0.71	32 ± 1.2

Table 3
 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of bulk carbonate and their error bars.

Age (m.y)	Sample	Nature	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	+ 2 σ_E
22.9	CAR17_4_21A_a_B1	Bulk	0.708255	0.000005
22.3	CAR17_6_28_a_B1	Bulk	0.708299	0.000007
22.2	CAR17_6_30TOP_B1	Bulk	0.708289	0.000005
22.2	CAR17_6_31BASE_a_B1	Bulk	0.708266	0.000005
22.1	CAR17_6_33_b_B1	Bulk	0.708228	0.000005
22.1	CAR17_6_33_c_B1	Bulk	0.708271	0.000009
18.1	CAR17_8_43_h_B1	Bulk	0.708696	0.000005
18.1	CAR17_8_43_i_B1	Bulk	0.708673	0.000006
17.7	CAR17_8_45_a_B1	Bulk	0.708695	0.000005
14.9	CDG18_3&4_BASE_B1	Bulk	0.708873	0.000005
14.6	CDG18_3&4_TOP_B1	Bulk	0.708868	0.000006
14.2	CDG18_5_1_B1	Bulk	0.708849	0.000005

4.4. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios range between 0.708222 and 0.708816 (Table 3). The strontium ratio average for the Aquitanian is 0.708237, 0.708655 for the Late Burdigalian and 0.708830 for Langhian stage. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data increase about 600 ppm over the Aquitanian to Langhian time period.

5. Discussion

5.1. Intra-shell variability of oyster clumped and oxygen isotope composition

Modern oysters and other bivalves often present growth cessation during part of the year, when environmental conditions become stressful, due to extreme temperature, nutrient availability, or seawater oxygenation (Brown and Hartwick, 1988; Mitchell et al., 2000; Surge et al., 2001; Schöne, 2008; Ullmann et al., 2013; Huyghe et al., 2019) and can also occur during reproduction (Clark et al., 1974; Paulet et al., 2006). The growth cessation can result in an incomplete seasonal record of environmental parameters, namely temperature and seawater $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$), archived in the carbonate $\delta^{18}\text{O}$ signal of the shells (Ullmann et al., 2010). Growth cessation is apparent in shells CAR17-6-28-a and CAR17-6-31base-a (Fig. 5A and C), showing a truncated $\delta^{18}\text{O}$ signal at maximum $\delta^{18}\text{O}$ values. Therefore, only minimum amplitude of seasonal variations in environmental parameters can be obtained in these shells, along with temperature and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ during summer (represented by minimum carbonate $\delta^{18}\text{O}$ values, that are not truncated). We estimate that only 4 oysters may provide an estimation of the full amplitude of seasonal temperature and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ variations (Fig. 5 B, D, E, F). Other shells either present a truncated signal at maximum $\delta^{18}\text{O}$ values, or may not have lived long enough to record a complete seasonal cycle. Alternatively, it cannot be excluded that some shells (CAR17-8-43-I; Fig. 5G for instance) had a very low growth rate and that the sampling resolution was not accurate enough to allow to identify the seasonal pattern.

We have first estimated temperature variations using the standard approach based on carbonate $\delta^{18}\text{O}$ only, using the Anderson and Arthur (1983) equation established for calcitic molluscs with the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ reconstructed by Billups and Schrag (2002), of -0.66‰ for the Aquitanian, and of -0.94‰ for the Burdigalian. We have first considered a constant $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ throughout the year to calculate the amplitude of seasonal temperature variations (ΔT) from $\delta^{18}\text{O}$ values for the 4 largest micro-sampled oysters devoid of truncation in the $\delta^{18}\text{O}$ signal (Fig. 5, B, D, E and F). The obtained ΔT with this approach range between 10 and 15 °C for the Aquitanian (Fig. 5, B, D and E) and around 5 °C for the Late Burdigalian (Fig. 5, F). This approach would thus show a ΔT decrease of 5 to 10 °C between the Aquitanian and the Late Burdigalian, along with a marked decrease in summer temperatures, of about 15 °C. Pollen assemblages indicate a temperate climate characterized by humid

winters and drier summers in Europe during the Late Burdigalian (Jiménez-Moreno et al., 2010; Bruch et al., 2011). Such a climate would likely result in seasonal variations of local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ as well, with a higher $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ during summer and a lower $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ during winter. Taking these suspected seasonal variations of $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ into consideration would lead to increased estimates of seasonal temperature amplitude variations compared to those calculated using a constant $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$.

By comparison, the seasonal temperature contrast calculated from $\delta^{18}\text{O}$ variations measured within Late Burdigalian oyster shells from Central Europe (Harzhauser et al., 2011), also considering a constant $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ throughout the year, is much higher (~ 10 °C) as part of another study. Summer temperatures calculated by these authors are also quite high at ~ 28 °C, but close to the temperatures calculated from our Aquitanian oyster shells. Harzhauser et al. (2011) report winter temperatures at ~ -9 – 10 °C similar those obtained in this study for the Late Burdigalian stage. This seasonal difference between the Aquitanian and the Late Burdigalian may be explained by a microclimate on the Northwestern Mediterranean Sea margin during the Late Burdigalian, or by different seasonal variations in salinity between the two regions, as the oysters collected in Harzhauser et al. (2011) study come from estuarine environments where the salinity is around 23‰. The Carry-Le-Rouet and Castillon-Du-Gard latitude changed very little since the early Miocene at $\sim 43^\circ\text{N}$ (Jolivet et al., 2006). At present, the annual water at 10 m water depth in the Gulf of Lion is around 18 °C fluctuating between winter temperatures of 13 ± 1 °C and summer temperatures of 23 ± 2 °C (Data from Levitus94; Levitus and Boyer, 1994). This seasonal temperature variation of ~ 10 °C is quite similar to our estimates for the Aquitanian stage, although the temperatures calculated for this stage are globally higher. By contrast, the Late Burdigalian seasonal contrast estimates are much weaker compared to current one, with in addition cooler summer (~ 10 °C) and winter (~ 15 °C) temperatures. This differs significantly from increasing temperatures recorded worldwide at this period that marks the initiation of the climate warming leading to the MMCO during the Langhian (Zachos et al., 2008; Jiménez-Moreno et al., 2010; Harzhauser et al., 2011).

An attempt was made to estimate seasonal seawater temperature contrast independently from variations in $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, based on clumped isotopes. Using conventional $\delta^{18}\text{O}$ measurements, complete seasonal cycles in temperature and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ may be identified in 4 oysters (Fig. 5 B, D, E and F) allowing to identify which part of the shells mineralized during summer (minimum $\delta^{18}\text{O}$) versus winter (maximum $\delta^{18}\text{O}$), and these inferred seasonal extrema were then sampled for Δ_{47} analyses. Unfortunately, due to the amount of material required per Δ_{47} analysis and the small size of shells, only one Aquitanian shell (CAR17-6-33-b, Fig. 5D) could be used, providing two sub-samples corresponding to the $\delta^{18}\text{O}$ minimum and maximum, respectively (all other shells provided “bulk” shell material assumed to reflect weighted average annual temperatures, and the corresponding results are presented in Section 5.2.1).

There is today a large body of literature pertaining to the calibration of clumped-isotope thermometry in biogenic and inorganic carbonates. Among other reasons, this is due to the lingering methodological issues which have so far hindered precise inter-laboratory comparisons (e.g., Petersen et al., 2019 and references therein). Here we opt for the recent calibration by Peral et al. (2018), for two main reasons. For one thing, that study was performed at LSCE using identical methods and instruments as those reported here. In addition, despite the Peral et al., 2018 calibration being based on foraminifera, published and unpublished results from LSCE yield a calibration function for modern oysters and pectens, which is virtually identical to that of Peral et al. (2018).

The two “seasonal” sub-samples (CAR17-6-33-b-S1 and -W1) yield $\delta^{18}\text{O}$ values of -3.6‰ and -1.3‰ respectively (Table 2), consistent with those obtained through microsampling (Fig. 6, Areas 1–2). Somewhat surprisingly, the corresponding Δ_{47} -derived temperatures (Fig. 6) are statistically indistinguishable (22.4 ± 3.1 °C versus 22.4 ± 3.1 °C, 1 σ_E). If these temperatures are used with the $\delta^{18}\text{O}$

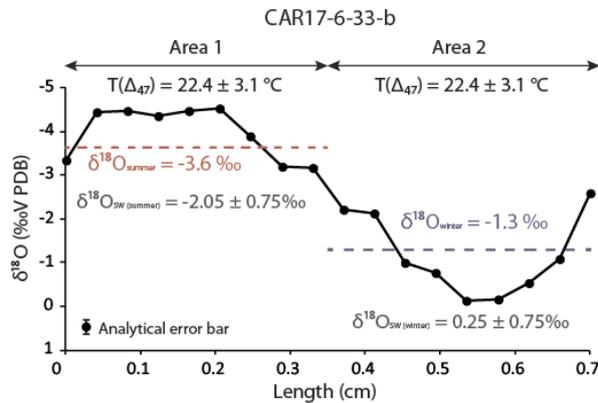


Fig. 6. Distribution of $\delta^{18}\text{O}$ values along CARI7-6-33-b umbo obtained from microsampling (black plain circles). The dotted red and blue lines represent the $\delta^{18}\text{O}$ values of the two samples recovered from this oyster for Δ_{47} analyses, over the length of the shell corresponding to minimum $\delta^{18}\text{O}$ values and maximum $\delta^{18}\text{O}$ values, respectively, as described in the text (Part 3.3). The temperature calculated from Δ_{47} ($T(\Delta_{47})$) is reported for these two samples. The error bar that applies to $\delta^{18}\text{O}$ measurements corresponds to the analytical reproducibility specified in the Method part, of $\pm 0.08\text{‰}$. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

values of the two shell subsamples and the equation of Anderson and Arthur (1983), the resulting $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculated are of -2.05‰ and 0.25‰ for the parts of the shell yielding minimum and maximum $\delta^{18}\text{O}$ values, respectively. The absence of seasonal temperature variation appears unlikely considering the paleolatitude of the Carry-Le-Rouet site during the Aquitanian ($\sim 10^\circ\text{C}$ seasonality at this latitude at present time), and considering independent estimates based on pollen data that point to the existence of seasonal variations around 20°C in atmospheric temperature in Europe (Akgün et al., 2007). This oyster shell yields the highest Δ_{47} -derived temperatures for the Aquitanian, 3°C higher than the other analyzed shells (Table 2). As summer tend to be the period with the highest growing rate in oysters from subtropical to temperate settings, it is possible that the intra-shell $\delta^{18}\text{O}$ record defined with the microsampling method actually reflects a much shorter time span of the oyster life than a year. The large variations in $\delta^{18}\text{O}$ recorded within the oyster shell could then reflect punctual freshwater discharges within the same season. This sample has been recovered from level 33, located at the transition between the Brackish Rousset Unit and the Bioclastic Carry Unit (Demory et al., 2011). The presence of brackish conditions in the lower part of the Bioclastic Carry Unit is supported by the presence of wood fragments and reworked potamidids, pointing to the existence of punctual freshwater discharges in the shallow marine deposits of the Bioclastic Rousset unit.

5.2. Miocene climate change in Mediterranean area

5.2.1. Comparison between bivalve $\delta^{18}\text{O}$ values and benthic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$

Bivalve $\delta^{18}\text{O}$ values present a large dispersion within each stratigraphic level, typically around 4‰ . As shown by the microsampling realized on sections of the largest oysters (Fig. 5) that presents one seasonality-cycle at most, most of the analyses performed on bivalve fragments likely represent a relatively short time of the bivalve life, shorter than a year and even maybe than a season. Thus, part of this large dispersion is likely to arise from seasonal or intra-seasonal variations in temperature and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, as a bivalve fragment can have been built mostly during a winter while another fragment recovered from the same stratigraphic level may have formed mostly during summer. Due

to this large dispersion, we applied a statistical treatment to the dataset in order to identify significant climatic trends in the signal, using the SiZer package (Sonderegger and Sonderegger, 2018) in the R software (R Core Team, 2017). The «SiZer» statistical method (based on studying statistical Significance of ZERO crossings of smoothed estimates; Marron and Chaudhuri, 1998) has been widely used on paleoclimatic proxies such as carbonate $\delta^{18}\text{O}$ values (increasing or decreasing) to detect significant climatic trend at different timescales (Weckström et al., 2006; Dera et al., 2011; Bougeault et al., 2017). This method is based on the construction of curves fitting time series using different level of smoothing (h). The first derivatives of each curve are simultaneously computed with their 95% confidence intervals, allowing the signs of derivative estimated to be statistically tested. If the sign of the first derivative is different from 0, including entire 95% confidence interval, then the corresponding trend shows a significant increase (for a positive sign of the first derivative) or a significant decrease (for a negative sign of the first derivative). These multiple tests are then represented as a map to identify the trend significance for each size of smoothing. When the result is significant, it is coded in blue if it is positive and in red if it is negative. On the contrary, it is coded in grey if it does not differ from 0 and white when data are not numerous enough to identify significant trends ($n < 5$). A Sizer map can thus be viewed as the summary of a large number (hundreds) of hypothesis test results, with each pixel of the map representing the result of a hypothesis test where the null hypothesis corresponds to the 0 slope. More formally, these tests are obtained from confidence interval calculations using the row-wise method that is detailed in Hannig and Marron (2006).

In this study, SiZer maps have been generated using a bandwidth h comprised between 0.1 and 10 Myrs (Fig. 7). This statistical treatment applied on carbonate $\delta^{18}\text{O}$ data highlights the existence of a long-term increase in $\delta^{18}\text{O}$ values between 23 and 20 Ma followed by a long-term decrease between 18 and 15 Ma. A second increase of $\delta^{18}\text{O}$ values is depicted as well during the Serravallian, but over shorter timescales of about 1 to 2 Myrs. Using the equation of Anderson and Arthur (1983) and a $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (Table 2) published by Billups and Schrag (2002), as described in Section 5.1., these trends in $\delta^{18}\text{O}$ values depicted by the SiZer map would correspond to (1) a cooling of about 10°C , from temperatures of about 25°C in the Chattian and earliest Aquitanian to about 15°C in the Late Burdigalian, (2) a warming of about 12°C , with temperatures up to 27°C on average during the Langhian, and (3) a shorter-time cooling of about 4°C , with temperatures down to 23°C during the Serravallian (Fig. 8A). Note that the $\delta^{18}\text{O}$ signal only depicts the cooling initiation that likely continues further into the Serravallian.

Our new dataset recovered from shallow coastal environments presents some similarities with the evolution of benthic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$; Zachos et al., 2008; Fig. 7). From the Chattian to the Burdigalian, the $\delta^{18}\text{O}$ increase highlighted by the SiZer map (Fig. 7) is coherent with the general increasing trend of $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ values from the latest Oligocene to the Burdigalian, although our dataset is not continuous enough to identify the shorter-time Mi-events as evidenced in former studies (Zachos et al., 2008; Mawbey and Lear, 2013; Beddow et al., 2016). The $\delta^{18}\text{O}$ minimum identified in our dataset during the Langhian could well correspond to the MMCO (Zachos et al., 2008; Mawbey and Lear, 2013; Beddow et al., 2016; Goldner et al., 2014; Holbourn et al., 2015; Super et al., 2018) detected in the $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ dataset, while the $\delta^{18}\text{O}$ increase at the top the Castillon-Du-Gard succession could correspond to the initiation of the MMCT (Zachos et al., 2001; Billups and Schrag, 2002; Shevenell et al., 2004).

In contrast, the amplitude of the $\delta^{18}\text{O}$ variations is much larger in our bivalves recovered from coastal environments compared to the deep marine environment record. The Early Miocene cooling is expressed by an increase of 0.5‰ of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ in deep marine environment (Fig. 7) while the amplitude depicted by bivalve $\delta^{18}\text{O}$ at Carry-le-Rouet is four times higher. Similarly, for the MMCO, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ decreases by about 1‰ but about 2.5‰ in our bivalve shells living in proximal environments. This amplitude difference is however expected

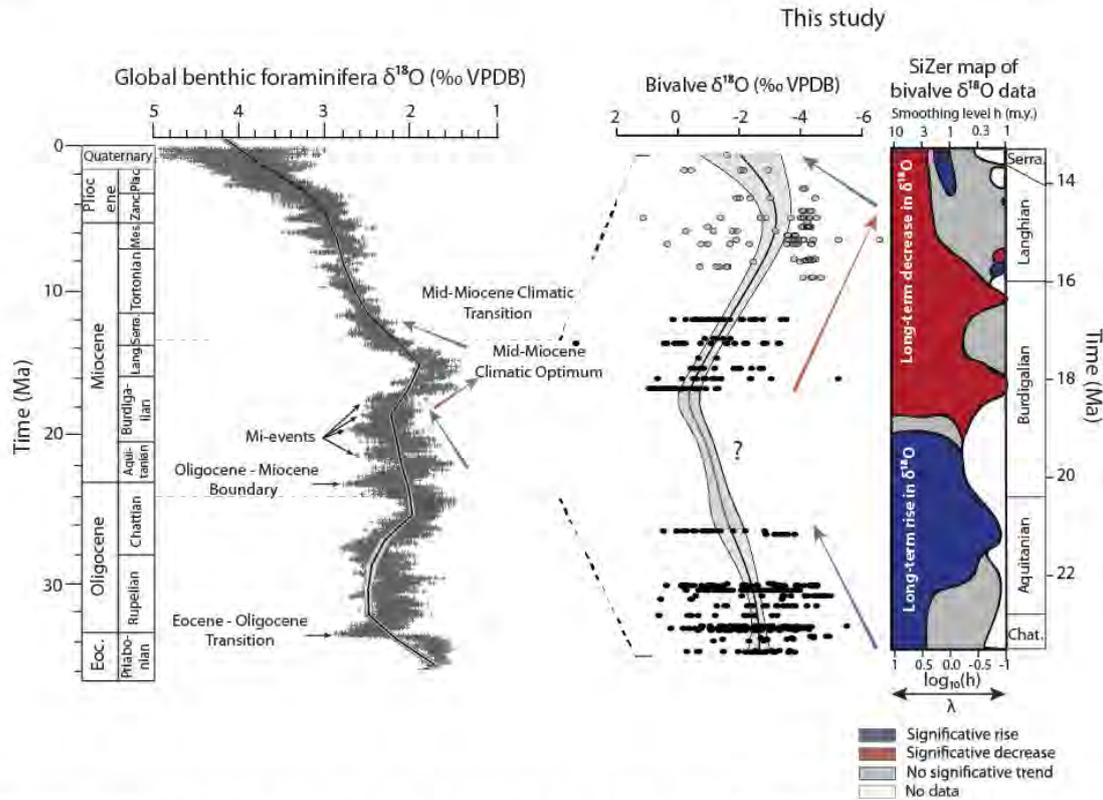


Fig. 7. Comparison of geochemical data from bivalve shells obtained in this work, with the results of the applied statistical treatment (SiZer Map: $0.1 < h < 10$ Myrs; Blue: significant increase; Red: significant decrease; Grey: No significant; White: No data), with the benthic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ global record (Zachos et al., 2008). Black plain circles correspond to bivalve $\delta^{18}\text{O}$ values for the Carry-Le-Rouet section and Grey plain circles correspond to bivalve $\delta^{18}\text{O}$ values from Castillon-Du-Gard. Smoothed black curves and their grey envelope on foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ global record and on our bivalve $\delta^{18}\text{O}$ values are realized using *locally.weighted.polynomial* function (the confidence intervals are created using the row-wise method of Hannig and Marron, 2006) of SiZer Package (R software) with a bandwidth “h” at 1 Ma for both curves. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

as shallow marine environments record larger temperature variations than deep-sea environments during climate fluctuations. Both environments records variations in the ocean $\delta^{18}\text{O}$ linked to the waning and waxing of polar ice-sheets. In shallow coastal environments, an additional source of carbonate $\delta^{18}\text{O}$ variations is related to the hydrological cycle, whose variability in time and space can impact local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$. Sedimentary facies at Carry-Le-Rouet and Castillon-Du-Gard point to the persistence of an open marine depositional environment, except for the Tamaris section which presents sedimentary facies coherent with a more restricted bay environment (Fig. 3). Yet, even open marine environments are susceptible to be impacted by nearby runoff leading to salinity variations, especially in coastal environments. The sporadic occurrence of wood fragments and the low abundance of the fossils throughout the Tamaris section may point to nearby freshwater inputs. Such an impact of local seawater $\delta^{18}\text{O}$ fluctuations is further supported by the quite high temperatures of up to 35–40 °C (Fig. 8A), calculated from bivalve $\delta^{18}\text{O}$ using the equation of Anderson and Arthur (1983) and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ of Billups and Schrag (2002) established for the global ocean, that most likely exceeded the tolerance of bivalves (Stenzel, 1971). Thus, we anticipate that part of the large variations recorded in the bivalve $\delta^{18}\text{O}$ signal may be related to change in the local hydrological cycle in response to global climate change occurring at this period.

5.2.2. Evolution of shallow seawater temperatures inferred from clumped isotope analyses

“Bulk” Δ_{47} analyses, representing averaged isotopic composition over at least part of the life span of the organisms (all shells except CAR17-6-33-b) could help decipher whether the bivalve $\delta^{18}\text{O}$ signal is related to variations in seawater temperature and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$. The Δ_{47} -derived shallow seawater temperatures “ T_{47} ” (Table 2; Fig. 8A) range from 15.6 ± 2.7 °C to 22.4 ± 3.1 °C ($1 \sigma_E$), with an average of 19.7 ± 1.1 °C ($1 \sigma_E$, fully propagated from the analytical errors on individual samples) which is cooler (p-value of 0.003 using a t-test) than those calculated with the $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ and a $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ of Billups and Schrag (2002) for the Aquitanian (about 25 °C on average). Previous studies on pollen assemblages in Europe (Akgün et al., 2007) and of coral assemblages in the Mediterranean Sea (Bosellini and Perrin, 2008), argue for atmospheric temperatures between 16.5 and 21.3 °C and sea surface temperatures between 18 and 19.3 °C, respectively, during the Aquitanian stage. These values are in good agreement with the temperatures calculated from our Δ_{47} analyses.

For the Late Burdigalian stage, shallow seawater T_{47} values are higher (Table 2; Fig. 8A) than those for the Aquitanian (p-value of 0.048 using t-test), ranging between 20.5 ± 2.8 °C and 24.3 ± 2.9 °C ($1 \sigma_E$) and with an average of 22.6 ± 1.7 °C ($1 \sigma_E$). These Late Burdigalian temperatures calculated from Δ_{47} data are higher (p-value of 0.021 using a t-test) than those calculated from bivalve $\delta^{18}\text{O}$ using a

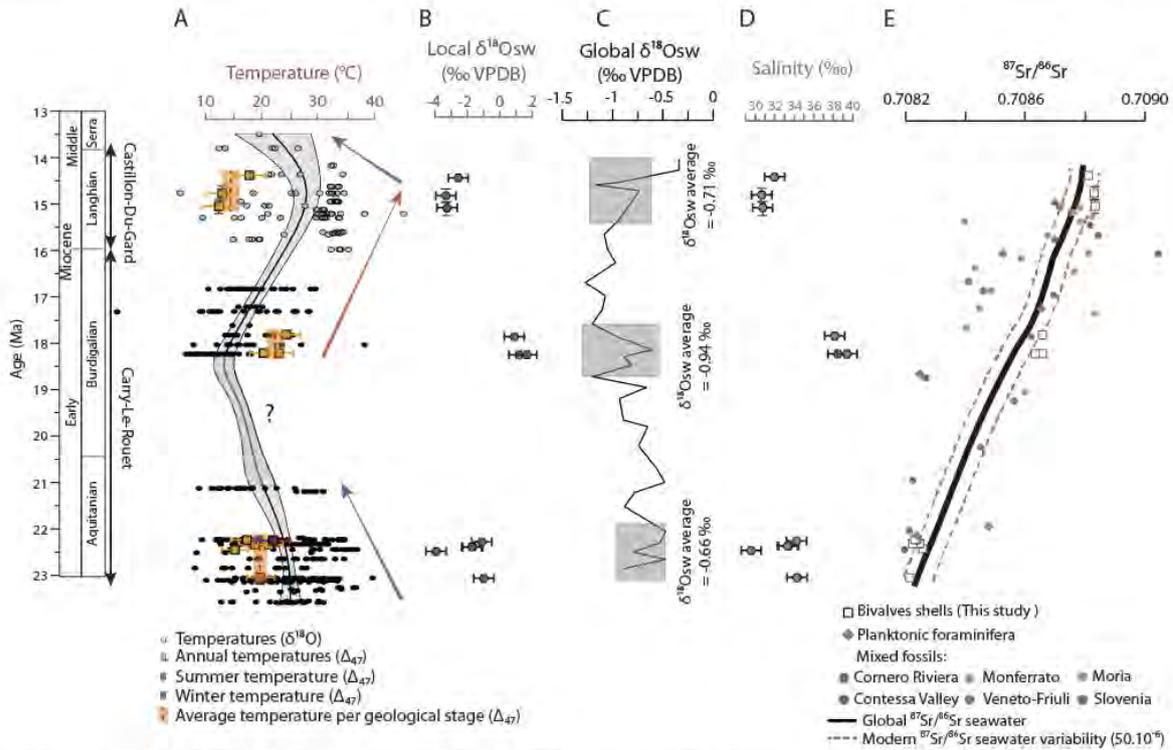


Fig. 8. A. Comparison between $\delta^{18}\text{O}$ -derived temperatures and Δ_{47} -derived Temperatures. $\delta^{18}\text{O}$ -derived temperatures are calculated using the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ from Billups and Schrag (2002) and the equation of Anderson and Arthur (1983) as described in the text, Sections 5.1 and 5.2.1. Black plain circles correspond to Carry-Le-Rouet section; Grey plain circles correspond to Castillon-Du-Gard Section. Vertical error bars reported on 2 bulk shells, representing an uncertainty on the stratigraphic position of the samples, correspond to bulk shells that were gathered from stratigraphic levels next to each other into a single analysis. Black smoothed curve and associated grey interval have been realized using the *locally.weighted.polynomial* function with a bandwidth “h” at 1 Ma. Δ_{47} -derived mean annual temperatures are estimated from clumped isotope analyses bulk shells using the equation of Peral et al. (2018): Orange squares: mean annual temperatures; Red square: summer seawater CAR17-6-33-b; Blue square: winter seawater temperatures (CAR17-6-33-b). Vertical error bars as for $\delta^{18}\text{O}$ -derived temperatures. B. Evolution of local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculated from $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ and Δ_{47} -derived temperatures using Anderson and Arthur (1983) equation (see Section 5.2.3 for further detail) C. Global $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ curve, is from Billups and Schrag (2002). The shaded areas reported on this curve highlight the portions of the curve selected to calculate the average $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ value of the global ocean for the three periods for which coupled Δ_{47} - $\delta^{18}\text{O}$ analyses have been performed on bivalves, with a minimum of 3 data of the curve gathered for the calculation. D. Salinity estimations are calculated using Railsback and Anderson (1989) equation based on North Atlantic Ocean and local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values from which global ocean $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ value has been subtracted (see Section 5.2.3 for further detail) E. Bivalve $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ evolution (white squares) compared to the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the global ocean (black line; McArthur and Howarth, 2004) with the two red dashed lines showing the variability of ± 50 ppm recorded in the modern ocean (El Meknassi et al., 2018), and compared to published planktonic foraminifera (Cornacchia et al., 2018) and mixed fossils (Kocsis et al., 2008) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from the North Western Mediterranean Sea. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ from Billups and Schrag (2002), by about 15 °C on average, but are again in better agreement with those published in the literature (Lecuyer et al., 1996; Goedert et al., 2017). Indeed, with the exception of the slightly cooler temperatures deduced from coral assemblages for the Late Burdigalian (18.5 to 20.5 °C; Bosellini and Perrin, 2008), our temperature range is quite close to that deduced from combined analyses of marine mammal and fish tooth $\delta^{18}\text{O}$, that is comprised between 20 and 28 °C (Goedert et al., 2017) in the northern Aquitaine Basin, and between 18 and 22 °C in Brittany (Lecuyer et al., 1996).

For the Langhian stage, T_{47} values range from 12.5 ± 2.8 °C to 18 ± 2.9 °C (1 σ_{e}) with an average of 14.5 ± 1.6 °C (1 σ_{e}). Again, these Langhian temperatures derived from Δ_{47} data are cooler (*p*-value of 0.026 using a *t*-test), as for the Aquitanian (Table 2; Fig. 8A), than those calculated from bivalve $\delta^{18}\text{O}$ using a $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ from Billups and Schrag (2002), of about 25 °C on average. These values might appear cooler than expected, considering that this period encompasses the MMCO for which both terrestrial and marine proxy data suggest globally warmer conditions relative to the Early Miocene, especially at mid- and high latitudes (Mosbrugger et al., 2005; Bruch et al., 2007; Bruch et al., 2011; Shevenell et al., 2008; Zachos et al., 2008; Super et al.,

2018). On the other hand, our clumped-isotope results are coherent with atmospheric temperatures inferred from pollen assemblages on the northwestern Mediterranean margin (17–18 °C, Bruch et al., 2007), and in Germany (16–21 °C, Böhme et al., 2007). Published sea surface temperatures inferred from combined $\delta^{18}\text{O}$ analyses of mammals and fish remains, are around $20 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ in Brittany (Lecuyer et al., 1996), slightly higher than our Δ_{47} -derived temperatures. Additional estimates, calculated from bivalve $\delta^{18}\text{O}$, range between 18 and 28 °C in the Tethyan domain (Harzhauser et al., 2011) and between 16.5 and 19.5 °C from coral assemblage (Bosellini and Perrin, 2008). Although the uncertainties associated with the calculation of all these temperatures are difficult to estimate, they all tend to appear quite lower than the 27–37 °C range obtained from TEX₈₆ analyses at similar latitude in the central Atlantic (Super et al., 2018), similarly to our Δ_{47} -derived temperature estimates. Our new temperature data inferred from Δ_{47} analyses are thus coherent with the temperatures published in the literature for the Mediterranean and Tethyan regions and support lower temperatures in this general area during the MMCO compared to other sites at similar paleolatitude.

A relatively cool local to regional climate during the MMCO,

compared to that inferred from similar paleolatitudes based on TEX₈₆ data, is also consistent with the high abundance of bryozoans throughout the Castillon-Du-Gard section. The proliferation of bryozoans, mainly in the form of encrusting cheilostomes, colonized the shallow seawater setting of the Rhodano-Provençal Sub-basins and has been interpreted as deposited in temperate to warm temperate depositional environment (Taylor and James, 2013). Similar bryozoan-rich deposits in the Tethyan domain have been interpreted as cool-water carbonates by Randazzo et al. (1999), based on $\delta^{18}\text{O}$ analyses and ecological reconstructions. So far, such lower seawater temperatures in the Mediterranean and Tethyan regions have been tentatively explained by the deep cold-water arrivals coming from development of upwellings (Randazzo et al., 1999; Reuter et al., 2013).

Thus the temperatures obtained from Δ_{47} analyses are in relatively good agreement with those published in the literature in the general region, but quite markedly differ from those obtained from bivalve $\delta^{18}\text{O}$ using the equation of Anderson and Arthur (1983) and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ of the global ocean of Billups and Schrag (2002). This apparent discrepancy between Δ_{47} -derived and $\delta^{18}\text{O}$ -derived temperatures, observed for the different studied periods, can be explained by modifications of the hydrological cycle linked to global climate change, leading to a departure of the local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ from that of the global ocean estimated by Billups and Schrag (2002).

5.2.3. Variations in the local hydrological cycle

In order to estimate the temporal evolution of the local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ we used the seawater temperatures inferred from Δ_{47} analyses together with the $\delta^{18}\text{O}$ values of the oyster shells measured on the same powder sample, and the Anderson and Arthur (1983) equation.

Our calculated values point to low local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values during the Aquitanian (values ranging from -3.9 to -1.06‰ with an average of -1.89‰), that are likely to reflect enhanced precipitations and a lower salinity of the shallow neritic waters during this period (Table 2; Fig. 8B). For the late Burdigalian, the calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ are much higher (p-value of 0,021 using a t-test), ranging from 0.9 to 1.71‰ with an average of 1.27‰, that points to a decrease in precipitation and runoff and/or an increase in evaporation (Table 2; Fig. 8B). This finding agrees well with the display of a low flora-faunal content in the Late Burdigalian of the Tamaris succession, an absence of high-energy sedimentary structures and a deposition of fine-grain sediments, suggesting that the depositional environment was potentially more restricted. Our calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values for the Late Burdigalian are close although slightly lower than the estimation of about 2‰ on average for coastal seawater in the nearby Aquitaine Basin during the Late Burdigalian by Goedert et al. (2017), based on combined $\delta^{18}\text{O}$ analyses of marine mammals and fish remains. The local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values for the Langhian are again lower (ranging from -3.3 to -2.52‰ , with an average of -3.02‰), which would point to enhanced precipitations and runoff during this period (Table 2; Fig. 8B). These values are significantly lower than those calculated for the Burdigalian (p-value of 0.0002 using a t-test). The Castillon-Du-Gard Sub-basin is located on the periphery of the main Rhodano-Provençal Basin, with the presence of nearshore facies (Bryomol) in the Castillon-Du-Gard area (Reynaud et al., 2012), indicative of a semi-enclosed basin, and of sediments organized in a regressive sequence. These conditions would further favor increased freshwater inputs into this Sub-basin in the case of an enhanced hydrological cycle. In addition, a tectonically-enhanced uplift of Alps chain occurred between the lower and the middle Miocene, that can induce changes in the drainage pattern, major fluvial incisions, and increased runoff in the Castillon-Du-Gard Sub-basin (Reynaud et al., 2012). In any case, following this coupled Δ_{47} - $\delta^{18}\text{O}$ approach, our results would then point to the existence of changes in the local hydrological cycle during the studied period, from the early to the middle Miocene. Importantly, changes in local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, likely driven by changes in freshwater inputs, dominate the recorded changes in bivalve $\delta^{18}\text{O}$, while temperature changes appear to have a more minor influence

(Fig. 9A and B).

Part of the local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ evolution reconstructed from the coupled Δ_{47} and $\delta^{18}\text{O}$ analyses in this study is due to changes in the ocean $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ at a global scale, linked to variations in ice-sheet volume on Antarctica at that time. In an attempt to estimate first-order variations in local salinity due to changes in the local hydrological cycle only, we subtracted to our calculated local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ the ocean $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (Fig. 8C) values published in Billups and Schrag (2002), i.e. $-0.66\text{‰}_{\text{VPDB}}$ (or $-0.86\text{‰}_{\text{VSMOW}}$; see Grossman (2012) for conversion from the VPDB to the VSMOW scale) for the Aquitanian, $-0.94\text{‰}_{\text{VPDB}}$ (or $-1.14\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) for the Burdigalian, and $-0.71\text{‰}_{\text{VPDB}}$ (or $-0.91\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) for the Langhian. We then used salinity - $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ relations established in modern environments but still comparable to the sites investigated here. We chose for this rough approach the equation proposed by Railsback and Anderson (1989) based on modern surface North Atlantic Ocean salinity and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ data. A salinity - $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ relation exists for the modern Mediterranean Sea (Pierre, 1999). However, during the Miocene the Mediterranean Sea was still largely open to the Atlantic Ocean on the west, and to the Indian Ocean on the east prior to its closure during the late Miocene (Jolivet et al., 2006; Do Couto et al., 2016). Therefore, we think that this configuration of the Mediterranean Sea during the Miocene, quite different than the modern one, likely impacted the salinity - $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ relation. To our opinion, it is thus preferable to consider the equation of Railsback and Anderson (1989) based on surface North Atlantic data. Note that if the equation of Pierre (1999) had been used instead, the estimated salinities presented below would be of about 20 to 31‰ for the Aquitanian, about 40 to 43‰ for the Late Burdigalian and about 22 to 25‰ for the Langhian.

For the Aquitanian stage, the reconstructed salinities based on this approach tend to be lower on average than the mean value of 35‰ of the modern open ocean, with an important variability in the 30 and 34‰ range based on bulk shells, i.e. an average salinity throughout the bivalve life (Table 2; Fig. 8D). This points to a contribution of freshwater inputs to the local seawater by runoff, rainfall, or groundwater discharge, although this range remains within the tolerance of the stenohalin organisms (corals, bryozoans, echinoids and foraminifera) observed at Carry le Rouet during the Aquitanian (Oertli, 1964). The Sr isotope composition of bivalve shells can provide additional insights on potential freshwater inputs, if they are large enough to impact the local seawater Sr budget. The strontium isotope composition ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) of bio-carbonates reflects the isotopic composition of the water in which they form their test (Veizer et al., 1999; Palmer and Elderfield, 1985). Therefore, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios measured on carbonated organisms enable to reconstruct the isotopic signature of the aqueous environment in which they thrive.

The measured $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the bivalves compares well with the Sr isotope signatures of planktonic foraminifera and of mixed calcitic fossils from the Umbria-March Basin (Fig. 8E; Kocsis et al., 2008; Cornacchia et al., 2018). Our Sr isotope record mostly falls within the global seawater Sr isotope reference curve (McArthur and Howarth, 2004), when considering a seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variability comparable to that recorded in the modern ocean (± 50 ppm; El Meknassi et al., 2018). For the Aquitanian, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of our samples tends to fall at the lower limit of this range, and even presents slightly more unradiogenic values than that of the open ocean at that time, as observed from the nearby Umbria-March Basin (Kocsis et al., 2008; Fig. 8E). This slight deviation from the open ocean Sr isotope composition may derive from active volcanism in the region, that can release mantle-derived unradiogenic Sr signature into the local seawater and influence its Sr budget. Sporadic volcanic activity during the Miocene in the western Mediterranean Sea can indeed be generated during the extension of the Tyrrhenan and Algéro-Provençal basins (Frizon de Lamotte et al., 2000; Schettino and Turco, 2011; Bialik et al., 2019). Large eruptions within the 25–19 Ma interval are supported by volcanoclastic sediments in the vicinity of the studied region (from Provence to Sardinia and Corsica and in the Umbria-March Basin; Montanari et al., 1994; Beccaluva

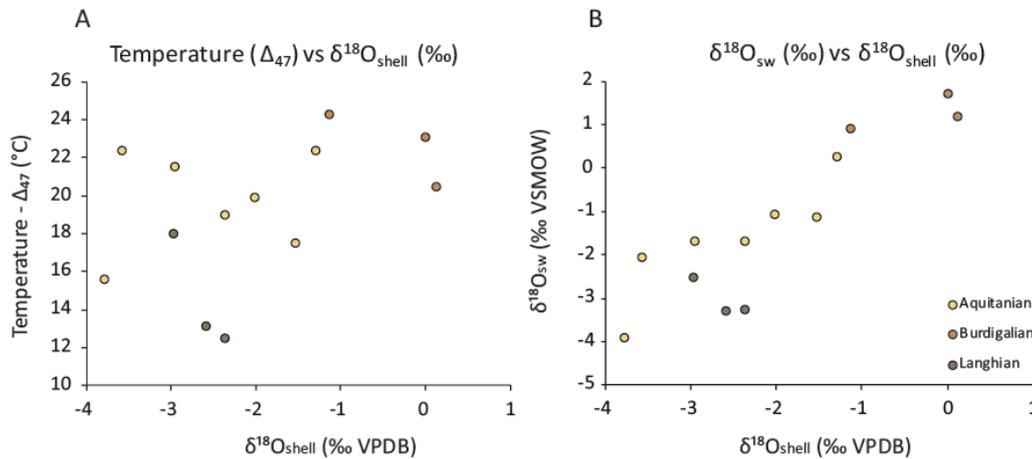


Fig. 9. A. $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ values versus Δ_{47} -derived temperatures measured with clumped isotopes. B. Local $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values calculated with Anderson and Arthur (1983) equation versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ values measured with clumped isotopes.

et al., 2004), and by radiogenic ε_{Nd} and unradiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of sediments from the Umbria-March region (Kocsis et al., 2008).

Alternatively, it has been shown that large riverine inputs can also result in a deviation of the Sr isotope composition of neritic seawater from that of the global ocean (Bryant et al., 1995; El Meknassi et al., 2018). At Carry-le Rouet, the Miocene deposits unconformably rest on marine carbonates from the Lower Cretaceous (Barremian to Lower Aptian), that are characterized by low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (typically within the 0.7073 to 0.70745 range; McArthur and Howarth, 2004). Enhanced freshwater input should then result in a decrease of local seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, if large enough to impact the local Sr budget. Bryant et al. (1995) has shown that a measurable effect occurs at salinities below 12‰. Salinities calculated from our coupled $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ approach lay however in the 30 to 34‰ range for this interval at Carry-le-Rouet, and the impact of freshwater inputs on the local seawater Sr isotope composition should then have remained limited. Yet recent studies reported that deviation from the global ocean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value can occur at higher salinities, above 30‰ (Huang et al., 2011), especially in environments affected by submarine groundwater discharges that can have elevated Sr concentrations when deriving from carbonate-rock aquifer systems (Trezzi et al., 2017; El Meknassi et al., 2018). Thus enhanced riverine inputs may also have contributed to lower the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value of the local seawater at Carry-le-Rouet.

Conversely, for the Late Burdigalian, the reconstructed salinities are much higher (p-value of 0.0014 using a *t*-test), in the 38 to 39‰ range (Table 2; Fig. 8D). This would correspond to a hypersaline environment with reduced runoff and high evaporation, in agreement with the higher temperatures inferred from our Δ_{47} analyzes in the Late Burdigalian compared to the Aquitanian. Such high salinities are consistent with the disappearance of stenohalin organisms and the restricted environmental conditions recorded at the Tamaris section. High evaporation should not affect $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of seawater, which is coherent with the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values recorded by our bivalves, mostly within the expected range of signature for the open ocean at that time.

The calculated salinities for the Langhian stage lay between 30 and 32‰ (Table 2; Fig. 8D), significantly lower than those calculated for the Burdigalian (p-value of 0.00002, using a *t*-test). Combined with the quite cool temperatures deduced from Δ_{47} for this period, this suggests again a marine environment subjected to freshwater inputs. A cooler and slightly brackish environment during the MMCO at Castillon-Du-Gard would agree with the proliferation of bryozoans and associated algae in these levels. Similar facies association is described in middle Miocene marine sediments from Austria and considered as deposited in a temperate environment with low salinity (Friebe, 1994). Modern

bryozoan ecological reconstructions, occupy a wide variety of environments and can tolerate salinities ranging from 32 to 37‰ (Ryland, 1970; Smith, 1995) and temperatures from 10 to 30 °C (Domack, 1988), that are within the temperature and salinity ranges inferred from our coupled $\Delta_{47} - \delta^{18}\text{O}$ approach at Castillon-Du-Gard.

The Sr isotope composition of Langhian bivalves from the Castillon-du-Gard section fall within the Sr isotope reference curve for the open ocean at that time (Fig. 8E), although our coupled $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ approach points to salinities comparable to that obtained for the Aquitanian. Deviations toward more radiogenic values at that time were reported from mixed fossils from sites closer to the Alps, as exposure of older continental rocks contributes to imprint river waters with a radiogenic Sr isotope composition (Kocsis et al., 2008, 2009). Surface runoff issued from watersheds in Western Europe exhibits at present quite radiogenic Sr isotope signature (of 0.7093 on average; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). The Castillon-du-Gard section, located north to the Carry-le-Rouet section within a narrow and incised valley, could have received a larger contribution from river waters draining the Alps watersheds, especially in the context of the tectonically-enhanced uplift of the Alps during the Miocene (Frisch et al., 2000; Reynaud et al., 2012). Rivers draining old continental material tend to yield much lower Sr concentrations than rivers or groundwaters draining carbonate lithologies. It is thus possible that the enhanced freshwater inputs during the MMCO, inferred from the salinities calculated from the $\delta^{18}\text{O}$ and Δ_{47} values, were not large enough at Castillon-du-Gard to significantly shift the local seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio.

6. Conclusions

Our multi-proxy approach based on both $\delta^{18}\text{O}$ and Δ_{47} analyses of bivalves recovered from two outcrops in southern France during the Miocene highlight a warming (~ 3 °C) of the North-West Mediterranean coastal marine environments between the Aquitanian and the Late Burdigalian, accompanied by an increase in local salinity probably linked to more restricted conditions. Surprisingly, low $\delta^{18}\text{O}$ values recorded in the Langhian, supposedly during the MMCO, are associated with cooler seawater temperatures (between 13 and 18 °C) inferred from Δ_{47} analyzes. This apparent discrepancy can be reconciled if a modification occurred in the local hydrological cycle linked to the overall warmer conditions recorded at a global scale during this event, leading to enhanced discharges of freshwaters in the region during the MMCO. The existence of relatively cool and low salinity local waters would be consistent with the development of an abundant bryozoan fauna observed at that time in the studied section. Local freshwater

discharges at the regional scale could also have been promoted by change in the pattern of the drainage system driven by local tectonic uplift and a narrowing of the corridor structure of the Rhodano-Provençal. The Sr isotope analyses performed on the bivalves from the two studied sections are compatible with the existence of freshwater inputs during the Aquitanian and the Langhian in this region. These inputs were however not large enough to result in large deviations of the local seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition from that of the global ocean, which is consistent with the reconstructed salinities, laying in the 30–34‰ range. Importantly, our results illustrate the risks inherent to paleotemperature reconstructions based solely on $\delta^{18}\text{O}$ records and highlight the pertinence of coupling several paleoenvironmental and paleoclimatic proxies, geochemical ($\delta^{18}\text{O} - \Delta_{47}$) or sedimentological, to reconstruct the variations of seawater temperature and salinity in shallow coastal environments. The combined $\delta^{18}\text{O} - \Delta_{47}$ approach thus appears promising to study the local response to global climatic variations in environments that are subjected to salinity variations (lagoonal, mangrove or estuarine environments). Understanding how such environments react to climate change would help to better constrain the behavior of our climate system. Our work highlights the importance of a continuous effort in gathering new data from different regions of the world during MMCO, to capture the diversity of local responses to a global climatic change.

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.109582>.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

We wish to thank T. COCQUERETZ (Biogeosciences Laboratory, University of Burgundy) and S. MOUNIC (Geosciences Environnement Toulouse Laboratory, University of Toulouse 3 Paul Sabatier) for the isotopic analyses. We wish also to thank F. MONNA and R. LAFFONT (Biogeosciences Laboratory, University of Burgundy) for help with statistical treatment of our data. This study was financed by ANR, France; AMOR project (16-CE31-0020) coordinated by Y. DONNADIEU.

References

- Akgün, F., Kayseri, M.S., Akkırız, M.S., 2007. Palaeoclimatic evolution and vegetational changes during the Late Oligocene–Miocene period in Western and Central Anatolia (Turkey). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 253 (1), 56–90. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.03.034>.
- Al-Aasm, I.S., Veizer, J., 1986. Diagenetic stabilization of aragonite and low-Mg calcite; I. Trace elements in rudists. *J. Sediment. Res.* 56 (1), 138–152. <https://doi.org/10.1306/212F88A5-2B24-11D7-8648000102C1865D>.
- Anderson, T.F., Arthur, M.A., 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. *Unknown Journal*.
- Andrieuff, P., Anglada, R., Carbonnel, G., Catzigras, F., Cavelier, C., Chateaufneuf, J.J., Colomb, E., Jacob, C., Lai, J., l'Homme, A., Lezard, L., Lorenz, C., Mercier, H., Parfenoff, A., 1972. Contribution à l'étude de Carry-le-Rouet (Bouches-du-Rhône). Cinquième congrès du Néogène Méditerranéen. 3. Mémoire du BRGM, pp. 132.
- Anglada, R., Gourinard, Y., Lesueur, J.L., Rubino, J.-L., 1988. Les séquences de dépôt du Burdigalien et du Langhien de Basse Provence (Littoral de la Nerthe et région des Etangs). In: *Livret Guide d'Excursion Coll. « Paléobiothymétrie, eustatisme et séquence de dépôts »*, Marseille, (juin 1988: 34p).
- Arnaud, M., Barbaroux, L., Catzigras, F., Colomb, E., Monleau, C., 1988. Le Burdigalien et la Langhien de Provence occidentale (Bouches-du-Rhône): nouvelles données stratigraphiques et sédimentologiques. *C. R. Acad. Sci.* 307 (II), 779–784.
- Beccaluva, L., Coltorti, M., Giunta, G., Siena, F., 2004. Tethyan vs. Cordillera ophiolites: a reappraisal of distinctive tectono-magmatic features of supra-subduction complexes in relation to the subduction mode. *Tectonophysics* 393 (1–4), 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2004.07.034>.
- Beddow, H.M., Liebrand, D., Sluijs, A., Wade, B.S., Lourens, L.J., 2016. Global change across the Oligocene–Miocene transition: high-resolution stable isotope records from IODP Site U1334 (equatorial Pacific Ocean). *Paleoceanography* 31 (1), 81–97. <https://doi.org/10.1002/2015PA002820>.
- Bernasconi, S.M., Müller, I.A., Bergmann, K.D., Breitenbach, S.F., Fernandez, A., Hodell, D.A., Jaggi, M., Nele-Meckler, A., Millan, I., Ziegler, M., 2018. Reducing uncertainties in carbonate clumped isotope analysis through consistent carbonate-based standardization. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 19 (9), 2895–2914. <https://doi.org/10.1029/2017GC007385>.
- Bialik, O.M., Frank, M., Betzler, C., Zammit, R., Waldmann, N.D., 2019. Two-step closure of the Miocene Indian Ocean Gateway to the Mediterranean. *Sci. Rep.* 9 (1), 8842. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45308-7>.
- Billups, K., Schrag, D.P., 2002. Paleotemperatures and ice volume of the past 27 Myr revisited with paired Mg/Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements on benthic foraminifera. *Paleoceanography* 17 (1). <https://doi.org/10.1029/2000PA000567>. (3–1).
- Böhme, M., Bruch, A.A., Selmeier, A., 2007. The reconstruction of Early and Middle Miocene climate and vegetation in Southern Germany as determined from the fossil wood flora. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 253 (1), 91–114. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.03.035>.
- Borgovini, R., 2003. Stratigraphie et facies de la base du cycle Néogène de Basse Provence (littoral de la Nerthe: Carry-Le-Rouet, Sausset-Les-Pins). In: *Rapport Total, Exploration and Production, DGEF/GSR/TG/THEM N°03-006*, pp. 134.
- Bosellini, F.R., Perrin, C., 2008. Estimating Mediterranean Oligocene–Miocene Sea-surface temperatures: an approach based on coral taxonomic richness. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 258 (1–2), 71–88. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.10.028>.
- Bougeault, C., Pellenard, P., Deconinck, J.F., Hesselbo, S.P., Dommergues, J.L., Bruneau, L., Cocquerez, T., Laffont, R., Huret, A., Thibault, N., 2017. Climatic and paleoceanographic changes during the Pliensbachian (early Jurassic) inferred from clay mineralogy and stable isotope (CO) geochemistry (NW Europe). *Glob. Planet. Chang.* 149, 139–152. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2017.01.005>.
- Bougeois, L., De Rafélis, M., Reichart, G.J., De Noijer, L.J., Nicollin, F., Dupont-Nivet, G., 2014. A high resolution study of trace elements and stable isotopes in oyster shells to estimate Central Asian Middle Eocene seasonality. *Chem. Geol.* 363, 200–212. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.037>.
- Bougeois, L., De Rafélis, M., Reichart, G.J., de Noijer, L.J., Dupont-Nivet, G., 2016. Mg/Ca in fossil oyster shells as paleotemperature proxy, an example from the Palaeogene of Central Asia. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 441, 611–626. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.09.052>.
- Brand, U., Veizer, J., 1981. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system; 2. Stable isotopes. *J. Sediment. Res.* 51 (3), 987–997. <https://doi.org/10.1306/212F7DF6-2B24-11D7-8648000102C1865D>.
- Brand, W.A., Assonov, S.S., Coplen, T.B., 2010. Correction for the ^{17}O interference in $\delta^{13}\text{C}$ measurements when analyzing CO_2 with stable isotope mass spectrometry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 82 (8), 1719–1733. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-09-01-05>.
- Brown, J.R., Hartwick, E.B., 1988. Influences of temperature, salinity and available food upon suspended culture of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*: I. Absolute and allometric growth. *Aquaculture* 70 (3), 231–251. [https://doi.org/10.1016/0044-8486\(88\)90099-3](https://doi.org/10.1016/0044-8486(88)90099-3).
- Bruch, A.A., Utescher, T., Olivares, C.A., Dolakova, N., Ivanov, D., Mosbrugger, V., 2004. Middle and Late Miocene Spatial Temperature Patterns and Gradients in Europe—Preliminary Results Based on Palaeobotanical Climate Reconstructions. *Courier-Forschungsinstitut Senckenberg*, pp. 15–28.
- Bruch, A.A., Uhl, D., Mosbrugger, V., 2007. Miocene climate in Europe—patterns and evolution: a first synthesis of NECLIME. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 253 (1–2), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.03.030>.
- Bruch, A.A., Utescher, T., Mosbrugger, V., 2011. Precipitation patterns in the Miocene of Central Europe and the development of continentality. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 304 (3–4), 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2010.10.002>.
- Bryant, J.D., Jones, D.S., Mueller, P.A., 1995. Influence of freshwater flux on 87 Sr/86 Sr chronostratigraphy in marginal marine environments and dating of vertebrate and invertebrate faunas. *J. Paleontol.* 69 (1), 1–6. <https://doi.org/10.1017/S002233600002686X>.
- Choquette, P.W., James, N.P., 1990. Limestones—the burial diagenetic environment. In: *Diagenesis: Geoscience Canada. Reprint Series 4*, pp. 75–111.
- Clark Jr., R.C., Finley, J.S., Gibson, G.G., 1974. Acute effects of outboard motor effluent on two marine shellfish. *Environ. Sci. Technol.* 8 (12), 1009–1014.
- Cornacchia, I., Agostini, S., Brandano, M., 2018. Miocene oceanographic evolution based on the Sr and Nd isotope record of the central Mediterranean. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 33 (1), 31–47. <https://doi.org/10.1002/2017PA003198>.
- Cramwinckel, M.J., Huber, M., Kocken, I.J., Agnini, C., Bijl, P.K., Bohaty, S.M., Frieling, J., Goldner, A., Hilgen, F.J., Kip, E.L., Peterse, F., Van Der Ploeg, R., Röhl, U., Schouten, S., Sluijs, A., 2018. Synchronous tropical and polar temperature evolution in the Eocene. *Nature* 559 (7714), 382. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0272-2>.
- Daëron, M., Blamart, D., Peral, M., Affek, H.P., 2016. Absolute isotopic abundance ratios and the accuracy of Δ_{47} measurements. *Chem. Geol.* 442, 83–96. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.014>.
- Das Sharma, S., Patil, D.J., Gopalan, K., 2002. Temperature dependence of oxygen isotope fractionation of CO_2 from magnesite-phosphoric acid reaction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (4), 589–593. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00833-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00833-X).
- de Winter, N.J.D., Vellekoop, J., Vorrsselmans, R., Golreihani, A., Soete, J., Petersen, S.V., Meyer, K.W., Casadio, S., Speijer, R.P., Claeys, P., 2018. An assessment of latest cretaceous Pycnodonte vesicularis (Lamarck, 1806) shells as records for palaeoseasonality: a multi-proxy investigation. *Clim. Past* 14 (6), 725–749. <https://doi.org/10.5194/cp-14-725-2018>.
- Demarcq, G., 1970. Étude stratigraphique du Miocène rhodanien. *Mém. BRGM*, n°61. (257 p).
- Demory, F., Conesa, G., Oudet, J., Mansouri, H., Münch, P., Borgomano, J., Thouveny, N.,

- Lamarche, J., Gisquet, F., Marié, L., 2011. Magnetostratigraphy and paleoenvironments in shallow-water carbonates: the Oligocene-Miocene sediments of the northern margin of the Liguro-Provençal basin (West Marseille, southeastern France). *Bulletin de la Société géologique de France* 182 (1), 37–55. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.182.1.37>.
- Dera, G., Brigaud, B., Monna, F., Laffont, R., Pucéat, E., Deconinck, J.F., Pellenard, P., Joachimski, M.M., Durlot, C., 2011. Climatic ups and downs in a disturbed Jurassic world. *Geology* 39 (3), 215–218. <https://doi.org/10.1130/G31579.1>.
- Diester-Haass, L., Billups, K., Gröcke, D.R., François, L., Lefebvre, V., Emeis, K.C., 2009. Mid-Miocene paleoproductivity in the Atlantic Ocean and implications for the global carbon cycle. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 24 (1). <https://doi.org/10.1029/2008PA001605>.
- Do Couto, D., Gorini, C., Jolivet, L., Lebreton, N., Augier, R., Gumiaux, C., d'Acremont, E., Ammar, A., Jabour, H., Auxietre, J.L., 2016. Tectonic and stratigraphic evolution of the Western Alboran Sea Basin in the last 25 Myrs. *Tectonophysics* 677, 280–311. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2016.03.020>.
- Domack, E.W., 1988. Biogenic facies in the Antarctic glacial marine environment: basis for a polar glacial marine summary. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 63 (4), 357–372. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(88\)90105-8](https://doi.org/10.1016/0031-0182(88)90105-8).
- Eiler, J.M., Bonifacie, M., Daëron, M., 2009. 'Clumped isotope' thermometry for high-temperature problems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (13), A318–A347. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.004>.
- El Meknassi, S., Dera, G., Cardone, T., De Rafélis, M., Brahmi, C., Chavagnac, V., 2018. Sr isotope ratios of modern carbonate shells: good and bad news for chemostratigraphy. *Geology* 46 (11), 1003–1006. <https://doi.org/10.1130/G45380.1>.
- Faccenna, C., Mattei, M., Funicello, R., Jolivet, L., 1997. Styles of back-arc extension in the central Mediterranean. *Terra Nova* 9 (3), 126–130. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.1997.d01-12.x>.
- Ferrandini, M., BouDagher-Fadel, M.K., Ferrandini, J., Oudet, J., André, J.P., 2010. Nouvelles observations sur les Miogypsinidés du Miocène inférieur et moyen de Provence et de Corse (France) et de Sardaigne septentrionale (Italie). *Annales de Paléontologie* 96 (3), 67–94. <https://doi.org/10.1016/j.annpal.2011.04.002>.
- Fondecave-Wallez, M.J., Magné, J., Gourinard, Y., Demarcq, G., 1986. Nouvelles gradations de sédiments burdigaliens des régions rhodaniennes. *Géologie Méditerranéenne* 12 (1), 59–63. <https://doi.org/10.3406/geolm.1985.1339>.
- Foster, G.L., Lear, C.H., Rae, J.W., 2012. The evolution of pCO₂, ice volume and climate during the middle Miocene. *Earth Planet. Sci. Lett.* 341, 243–254. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.06.007>.
- Friebe, J.G., 1994. Serpulinid-bryozoan-foraminiferal biostromes controlled by temperate climate and reduced salinity: Middle Miocene of the Styrian Basin, Austria. *Facies* 30 (1), 51–62. <https://doi.org/10.1007/BF02536889>.
- Frisch, W., Dunkl, I., Kuhlmann, J., 2000. Post-collisional orogen-parallel large-scale extension in the Eastern Alps. *Tectonophysics* 327 (3–4), 239–265. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(00\)00204-3](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(00)00204-3).
- Frizon de Lamotte, D., Saint Bezar, B., Bracène, R., Mercier, E., 2000. The two main steps of the Atlas building and geodynamics of the western Mediterranean. *Tectonics* 19 (4), 740–761. <https://doi.org/10.1029/2000TC900003>.
- Galeotti, S., DeConto, R., Naish, T., Stocchi, P., Florindo, F., Pagani, M., Barrett, P., Bohaty, S.M., Lanci, L., Pollard, D., Sandroni, S., Talarico, F.M., Zachos, J.C., 2016. Antarctic Ice Sheet variability across the Eocene-Oligocene boundary climate transition. *Science* 352 (6281), 76–80. <https://doi.org/10.1126/science.aab0669>.
- Gasson, E., DeConto, R.M., Pollard, D., Levy, R.H., 2016. Dynamic Antarctic ice sheet during the early to mid-Miocene. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 113 (13), 3459–3464. <https://doi.org/10.1073/pnas.1516130113>.
- Gattacceca, J., Deino, A., Rizzo, R., Jones, D.S., Henry, B., Beaudoin, B., Vadeboin, F., 2007. Miocene rotation of Sardinia: New paleomagnetic and geochronological constraints and geodynamic implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* 258 (3–4), 359–377. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.02.003>.
- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, W., Schauble, E.A., Schrag, D., Eiler, J.M., 2006. ¹³C-¹⁸O bonds in carbonate minerals: a new kind of paleothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (6), 1439–1456. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.014>.
- Goedert, J., Amiôt, R., Arnaud-Godet, F., Cuny, G., Fourel, F., Hernandez, J.A., Pedreira-Segade, U., Lecuyer, C., 2017. Miocene (Burdigalian) seawater and air temperatures estimated from the geochemistry of fossil remains from the Aquitaine Basin, France. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 481, 14–28. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.04.024>.
- Goldner, A., Herold, N., Huber, M., 2014. The challenge of simulating the warmth of the mid-Miocene climatic optimum in CESM1. *Clim. Past* 10, 523–536. <https://doi.org/10.5194/cp-10-523-2014>.
- Grossman, E.L., 2012. Applying oxygen isotope paleothermometry in deep time. *The Paleontological Society Papers* 18, 39–68. <https://doi.org/10.1017/S1089332600002540>.
- Gueguen, E., Doglioni, C., Fernandez, M., 1998. On the post-25 Ma geodynamic evolution of the western Mediterranean. *Tectonophysics* 298 (1–3), 259–269. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(98\)00189-9](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(98)00189-9).
- Hamon, Y., Santerre, Y., Granjeon, D., Conesa, G., Borgomano, J., 2013. Early diagenesis in meteoric versus brackish environments: example of the Late Oligocene-Early Miocene, littoral, mixed sedimentary succession of Carry-Le-Rouet (southeastern France). *Bulletin de la Société géologique de France* 184 (6), 601–620. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.184.6.601>.
- Hannig, J., Marron, J.S., 2006. Advanced distribution theory for Sizer. *J. Am. Stat. Assoc.* 101 (474), 484–499.
- Harzhauser, M., Piller, W.E., Müllegger, S., Grunert, P., Micheels, A., 2011. Changing seasonality patterns in central Europe from Miocene climate optimum to Miocene climate transition deduced from the *Crassostrea* isotope archive. *Glob. Planet. Change* 76 (1–2), 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2010.12.003>.
- Henkes, G.A., Passey, B.H., Wanamaker Jr., A.D., Grossman, E.L., Ambrose Jr., W.G., Carroll, M.L., 2013. Carbonate clumped isotope compositions of modern marine mollusk and brachiopod shells. *Geochim. Cosmochim. Acta* 106, 307–325. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.020>.
- Holbourn, A., Kuhnt, W., Schulz, M., Erlenkeuser, H., 2005. Impacts of orbital forcing and atmospheric carbon dioxide on Miocene ice-sheet expansion. *Nature* 438 (7067), 483. <https://doi.org/10.1038/nature04123>.
- Holbourn, A., Kuhnt, W., Kochhann, K.G., Andersen, N., Sebastian Meier, K.J., 2015. Global perturbation of the carbon cycle at the onset of the Miocene Climatic Optimum. *Geology* 43 (2), 123–126. <https://doi.org/10.1130/G36317.1>.
- Holmes, A., 1965. *Principles of Physical Geology*, 2nd edn. Thomas Nelson, London (1288 pp).
- Huang, K.F., You, C.F., Chung, C.H., Lin, I.T., 2011. Nonhomogeneous seawater Sr isotopic composition in the coastal oceans: a novel tool for tracing water masses and submarine groundwater discharge. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 12 (5). <https://doi.org/10.1029/2010GC003372>.
- Huyghe, D., Mouthereau, F., Emmanuel, L., 2012. Oxygen isotopes of marine mollusc shells record Eocene elevation change in the Pyrenees. *Earth Planet. Sci. Lett.* 345, 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.06.035>.
- Huyghe, D., Lartaud, F., Emmanuel, L., Merle, D., Renard, M., 2015. Palaeogene climate evolution in the Paris Basin from oxygen stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) compositions of marine molluscs. *J. Geol. Soc.* 172 (5), 576–587. <https://doi.org/10.1144/jgs2015-016>.
- Huyghe, D., de Rafélis, M., Ropert, M., Mouchi, V., Emmanuel, L., Renard, M., Lartaud, F., 2019. New insights into oyster high-resolution hinge growth patterns. *Mar. Biol.* 166 (4), 48. <https://doi.org/10.1007/s00227-019-3496-2>.
- Ingram, B.L., Sloan, D., 1992. Strontium isotopic composition of estuarine sediments as paleosalinity-paleoclimate indicator. *Science* 255 (5040), 68–72. <https://doi.org/10.1126/science.255.5040.68>.
- Ivany, L.C., Patterson, W.P., Lohmann, K.C., 2000. Cooler winters as a possible cause of mass extinctions at the Eocene/Oligocene boundary. *Nature* 407 (6806), 887. <https://doi.org/10.1038/35038044>.
- Jiménez-Moreno, G., Suc, J.P., 2007. Middle Miocene latitudinal climatic gradient in Western Europe: evidence from pollen records. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 253 (1–2), 208–225. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.03.040>.
- Jiménez-Moreno, G., Fauquette, S., Suc, J.P., 2010. Miocene to Pliocene vegetation reconstruction and climate estimates in the Iberian Peninsula from pollen data. *Rev. Palaeobot. Palynol.* 162 (3), 403–415. <https://doi.org/10.1016/j.revpalbo.2009.08.001>.
- Jolivet, L., Augier, R., Robin, C., Suc, J.P., Rouchy, J.M., 2006. Lithospheric-scale geodynamic context of the Messinian salinity crisis. *Sediment. Geol.* 188, 9–33. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2006.02.004>.
- Kirby, M.X., Soniat, T.M., Spero, H.J., 1998. Stable isotope sclerochronology of the Pliocene and recent oyster shells (*Crassostrea virginica*). *Palaios* 13 (6), 560–569. <https://doi.org/10.2307/3515347>.
- Klein, R.T., Lohmann, K.C., Thayer, C.W., 1996. Sr/Ca and ¹³C/¹²C ratios in skeletal calcite of *Mytilus trossulus*: covariation with metabolic rate, salinity, and carbon isotopic composition of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4207–4221. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00232-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00232-3).
- Kocsis, L., Vennemann, T.W., Fontignie, D., Baumgartner, C., Montanari, A., 2008. Oceanographic and climatic evolution of the Miocene Mediterranean deduced from Nd, Sr, C, and O isotope compositions of marine fossils and sediments. *Paleoceanography* 23, PA4211. <https://doi.org/10.1029/2007PA001540>.
- Kocsis, L., Vennemann, T.W., Hegner, E., Fontignie, D., Tütken, T., 2009. Constraints on Miocene oceanography and climate in the Western and Central Paratethys: O-, Sr-, and Nd-isotope compositions of marine fish and mammal remains. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 271 (1–2), 117–129. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.10.003>.
- Langlet, D., Alunno-Bruscia, M., Rafélis, M., Renard, M., Roux, M., Schein, E., Buestel, D., 2006. Experimental and natural cathodoluminescence in the shell of *Crassostrea gigas* from Thau lagoon (France): ecological and environmental implications. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 317, 143–156. <https://doi.org/10.3354/meps317143>.
- Lartaud, F., Langlet, D., De Rafélis, M., Emmanuel, L., Renard, M., 2006. Mise en évidence de rythmicité saisonnière dans la coquille des huîtres fossiles *Crassostrea aginensis* Tournouer, 1914 (Aquitainien) et *Ostrea bellovacina* Lamarck, 1806 (Thanétien). Approche par cathodoluminescence et par sclérochronologie. *Geobios* 39 (6), 845–852. <https://doi.org/10.1016/j.geobios.2005.11.001>.
- Lartaud, F., De Rafélis, M., Ropert, M., Emmanuel, L., Geairon, P., Renard, M., 2010. Mn labelling of living oysters: artificial and natural cathodoluminescence analyses as a tool for age and growth rate determination of *C. gigas* (Thunberg, 1793) shells. *Aquaculture* 300 (1–4), 206–217. <https://doi.org/10.1007/s10347-009-0196-2>.
- Lear, C.H., Bailey, T.R., Pearson, P.N., Coxall, H.K., Rosenthal, Y., 2008. Cooling and ice growth across the Eocene-Oligocene transition. *Geology* 36 (3), 251–254. <https://doi.org/10.1130/G24584A.1>.
- Lear, C.H., Coxall, H.K., Foster, G.L., Lunt, D.J., Mawbey, E.M., Rosenthal, Y., Sosdian, S.M., Thomas, E., Wilson, P.A., 2015. Neogene ice volume and ocean temperatures: Insights from infaunal foraminiferal Mg/Ca paleothermometry. *Paleoceanography* 30 (11), 1437–1454. <https://doi.org/10.1002/2015PA002833>.
- Lecuyer, C., Grandjean, P., Paris, F., Robardet, M., Robineau, D., 1996. Deciphering "temperature" and "salinity" from biogenic phosphates: the $\delta^{18}\text{O}$ of coexisting fishes and mammals of the Middle Miocene Sea of western France. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 126 (1–2), 61–74. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(96\)00070-3](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(96)00070-3).
- Levitus, S., Boyer, T.P., 1994. *World Ocean Atlas 1994. Volume 4. Temperature* (No. PB-95-270112/XAB; NESDIS-4). National Environmental Satellite, Data, and Information

- Service, Washington, DC (United States).
- Liu, Z., Pagani, M., Zinniker, D., DeConto, R., Huber, M., Brinkhuis, H., Shah, S.R., Leckie, M., Pearson, A., 2009. Global cooling during the Eocene-Oligocene climate transition. *Science* 323 (5918), 1187–1190. <https://doi.org/10.1126/science.1166368>.
- Marron, J.S., Chaudhuri, P., 1998. When is a feature really there: the SiZer approach. In: *Automatic Target Recognition VIII*. 3371. International Society for Optics and Photonics, pp. 306–313. <https://doi.org/10.1117/12.323850>.
- Maurel-ferrandini, M., 1976. Reconstitution paléogéographique du Burdigalien du littoral de la chaîne de la Nerthe et de la région des étangs (Bouches-du-Rhône, France). PhD Thesis. University of Provence, Marseille (87 p).
- Mawbey, E.M., Lear, C.H., 2013. Carbon cycle feedbacks during the Oligocene-Miocene transient glaciation. *Geology* 41 (9), 963–966. <https://doi.org/10.1130/G34422.1>.
- McArthur, J., Howarth, R.J., 2004. Strontium isotope stratigraphy. In: Gradstein, F., Ogg, J., Smith, A. (Eds.), *A Geologic Time Scale*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 96–105.
- Meckler, A.N., Ziegler, M., Millán, M.I., Breitenbach, S.F., Bernasconi, S.M., 2014. Long-term performance of the Kiel carbonate device with a new correction scheme for clumped isotope measurements. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28 (15), 1705–1715. <https://doi.org/10.1002/rcm.6949>.
- Miall, A.D., 1986. Eustatic sea level changes interpreted from seismic stratigraphy: a critique of methodology with particular reference to the North Sea Jurassic record. *AAPG Bull.* 70, 131–137.
- Miller, K.G., Wright, J.D., Fairbanks, R.G., 1991. Unlocking the ice house: Oligocene-Miocene oxygen isotopes, eustasy, and margin erosion. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 96 (B4), 6829–6848. <https://doi.org/10.1029/90JB02015>.
- Mitchell, I.M., Crawford, C.M., Rushton, M.J., 2000. Flat oyster (*Ostrea angasi*) growth and survival rates at Georges Bay, Tasmania (Australia). *Aquaculture* 191 (4), 309–321. [https://doi.org/10.1016/S0044-8486\(00\)00441-5](https://doi.org/10.1016/S0044-8486(00)00441-5).
- Montanari, A., Carey, S., Coccioni, R., Deino, A., 1994. Early Miocene tephra in the Apennine pelagic sequence: an inferred Sardinian provenance and implications for western Mediterranean tectonics. *Tectonics* 13 (5), 1120–1134. <https://doi.org/10.1029/94TC00295>.
- Mosbrugger, V., Utescher, T., Dilcher, D.L., 2005. Cenozoic continental climatic evolution of Central Europe. *PNAS* 102 (42), 14964–14969. <https://doi.org/10.1073/pnas.0505267102>.
- Mouchi, V., Briard, J., Gaillot, S., Argant, T., Forest, V., Emmanuel, L., 2018. Reconstructing environments of collection sites from archaeological bivalve shells: case study from oysters (Lyon, France). *J. Archaeol. Sci. Rep.* 21, 1225–1235. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.10.025>.
- Nalin, R., Ghinassi, M., Basso, D., 2010. Onset of temperate carbonate sedimentation during transgression in a low-energy siliciclastic embayment (Pliocene of the Val d'Orcia Basin, Tuscany, Italy). *Facies* 56 (3), 353–368. <https://doi.org/10.1007/s10347-010-0211-7>.
- Nayar, K.G., Panchanathan, D., McKinley, G.H., Lienhard, J.H., 2014. Surface tension of seawater. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 43 (4), 043103. <https://doi.org/10.1063/1.4899037>.
- Nemec, W., Steel, R.J., 1988. What is a fan delta and how do we recognize it. In: *Fan Deltas: Sedimentology and Tectonic Settings*, pp. 3–13.
- Nury, D., 1990. L'Oligocène de Provence méridionale: stratigraphie, dynamique sédimentaire, reconstitutions paléogéographiques. PhD Thesis. University of Provence, Marseille (411 p).
- Oertli, H.J., 1964. The Venice system for the classification of marine valves according to salinity. *Pubblazioni della Stazione Zoologica di Napoli* 33 (Supplement), 611.
- Ogg, J.G., Ogg, G., Gradstein, F.M., 2016. *A Concise Geologic Time Scale: 2016*. Elsevier <https://doi.org/10.1016/C2009-0-64442-1>.
- Ohno, T., Hirata, T., 2007. Simultaneous determination of mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of strontium in geochemical samples by multiple collector-ICP-mass spectrometry. *Anal. Sci.* 23 (11), 1275–1280. <https://doi.org/10.2116/analsci.23.1275>.
- Oudet, J., Münch, P., Borgomano, J., Quillevère, F., Melinte-Dobrinescu, M.C., Demory, F., Viseur, S., Corneé, J.J., 2010. Land and sea study of the northeastern gulf of the Lion rifted margin: the Oligocene–Miocene of southern Provence (Nerthe area, SE France). *Bulletin de la Société géologique de France* 181 (6), 591–607. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.181.6.591>.
- Pagani, M., Arthur, M.A., Freeman, K.H., 1999. Miocene evolution of atmospheric carbon dioxide. *Paleoceanography* 14 (3), 273–292. <https://doi.org/10.1029/1999PA000066>.
- Palmer, M.R., Elderfield, H., 1985. Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr. *Nature* 314 (6011), 526. <https://doi.org/10.1038/314526a0>.
- Passy, B.H., Henkes, G.A., 2012. Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 351, 223–236. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.07.021>.
- Paulet, Y.M., Lorrain, A., Richard, J., Pouvreau, S., 2006. Experimental shift in diet $\delta^{13}\text{C}$: a potential tool for ecophysiological studies in marine bivalves. *Org. Geochem.* 37 (10), 1359–1370. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.01.008>.
- Peral, M., Daéron, M., Blamart, D., Bassinot, F., Dewilde, F., Smialkowski, N., Isguder, G., Bonnín, J., Jorissen, F., Kissel, C., Michel, E., Vasquez Riveiros, N., Waelbroeck, C., 2018. Updated calibration of the clumped isotope thermometer in planktonic and benthic foraminifera. *Geochim. Cosmochim. Acta* 239, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.07.016>.
- Petersen, S.V., Defliese, W.F., Saenger, C., Daéron, M., Huntington, K.W., John, C.M., Kelson, J.R., Bernasconi, S.M., Colman, A.S., Klug, T., Olack, G.A., Schauer, A.J., Bajnai, D., Bonifacie, M., Breitenbach, S.F.M., Fiebig, J., Fernandez, A.B., Henkes, G.A., Hodell, D., Katz, A., Kele, S., Lohmann, K.C., Passy, B.H., Peral, M.Y., Petrizio, D.A., Rosenheim, B.E., Tripati, A., Venturelli, R., Young, E.D., Winkelstern, I.Z., 2019. Effects of improved ^{17}O correction on inter-laboratory agreement in clumped isotope calibrations, estimates of mineral-specific offsets, and temperature dependence of acid digestion fractionation. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 20 (7), 3495–3519. <https://doi.org/10.1029/2018GC008127>.
- Peucker-Ehrenbrink, B., Fiske, G.J., 2019. A continental perspective of the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record: a review. *Chem. Geol.* 510, 140–165. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.017>.
- Pierre, C., 1999. The oxygen and carbon isotope distribution in the Mediterranean water masses. *Mar. Geol.* 153, 41–55. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(98\)00090-5](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00090-5).
- Pound, M.J., Haywood, A.M., Salzmann, U., Riding, J.B., 2012. Global vegetation dynamics and latitudinal temperature gradients during the Mid to Late Miocene (15.97–5.33 Ma). *Earth Sci. Rev.* 112 (1–2), 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.02.005>.
- R Core Team, 2017. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.
- Railsback, L.B., Anderson, T.F., 1989. Paleoenvironmental modeling of temperature-salinity profiles from stable isotopic data. *Paleoceanography* 4, 801–814. <https://doi.org/10.1029/PA004i005p0801>.
- Randazzo, A.F., Müller, P., Lelkes, G., Juhasz, E., Hamor, T., 1999. Cool-water limestones of the Pannonian basin system, Middle Miocene, Hungary. *J. Sediment. Res.* 69 (1), 283–293. <https://doi.org/10.2110/jsr.69.283>.
- Rehault, J.P., Boillot, G., Mauffret, A., 1984. The western Mediterranean basin geological evolution. *Mar. Geol.* 55 (3–4), 447–477. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(84\)90081-1](https://doi.org/10.1016/0025-3227(84)90081-1).
- Reuter, M., Piller, W.E., Brandano, M., Harzhauser, M., 2013. Correlating Mediterranean shallow water deposits with global Oligocene–Miocene stratigraphy and oceanic events. *Glob. Planet. Chang.* 111, 226–236. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2013.09.018>.
- Reynaud, J.Y., Dalrymple, R.W., Vennin, E., Parize, O., Besson, D., Rubino, J.L., 2006. Topographic controls on production and deposition of tidal cool-water carbonates, Uzes Basin, SE France. *J. Sediment. Res.* 76 (1), 117–130. <https://doi.org/10.2110/jsr.2006.07>.
- Reynaud, J.Y., Vennin, E., Parize, O., Rubino, J.L., Bourdillon, C., 2012. Incised valleys and tidal seaways: the example of the Miocene Uzès-Castillon basin, SE France. *Bulletin de la Société Géologique de France* 183 (5), 471–486. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.183.5.471>.
- Riegl, B., Piller, W.E., 2000. Biostromal coral facies—a Miocene example from the Leitha Limestone (Austria) and its actualistic interpretation. *Palaios* 15 (5), 399–413. [https://doi.org/10.1669/0883-1351\(2000\)015<0399:BCFAME>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1669/0883-1351(2000)015<0399:BCFAME>2.0.CO;2).
- Ryland, J.S., 1970. *Bryozoans*. Hutchinson Univ. Library, London, pp. 175.
- Schauble, E.A., Ghosh, P., Eiler, J.M., 2006. Preferential formation of ^{13}C – ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (10), 2510–2529. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.02.011>.
- Schettino, A., Turco, E., 2011. Tectonic history of the western Tethys since the Late Triassic. *Bulletin* 123 (1–2), 89–105. <https://doi.org/10.1130/B30064.1>.
- Schöne, B.R., 2008. The curse of physiology—challenges and opportunities in the interpretation of geochemical data from mollusk shells. *Geo-Mar. Lett.* 28 (5–6), 269–285. <https://doi.org/10.1007/s00367-008-0114-6>.
- Schöne, B.R., Giere, O., 2005. Growth increments and stable isotope variation in shells of the deep-sea hydrothermal vent bivalve mollusk *Bathymodiolus brevior* from the North Fiji Basin, Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap.* 52 (10), 1896–1910. <https://doi.org/10.1016/j.jsr.2005.06.003>.
- Seibel, M.J., James, N.P., 2017. Diagenesis of Miocene, incised valley-filling limestones; Provence, Southern France. *Sediment. Geol.* 347, 21–35. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.09.006>.
- Shevenell, A.E., Kennett, J.P., Lea, D.W., 2004. Middle Miocene southern ocean cooling and Antarctic cryosphere expansion. *Science* 305 (5691), 1766–1770. <https://doi.org/10.1126/science.1100061>.
- Shevenell, A.E., Kennett, J.P., Lea, D.W., 2008. Middle Miocene ice sheet dynamics, deep-sea temperatures, and carbon cycling: a Southern Ocean perspective. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 9 (2). <https://doi.org/10.1029/2007GC001736>.
- Smith, A.M., 1995. Palaeoenvironmental interpretation using bryozoans: a review. *Geol. Soc. Lond., Spec. Publ.* 83 (1), 231–243. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1995.083.01.11>.
- Sonderegger, D., Sonderegger, M.D., 2018. Package ‘SiZer’.
- Stenzel, H.B., 1971. *Oysters. Treatise in invertebrate paleontology, Part N. Bivalvia* 3, N953–N1224.
- Steuber, T., Rauch, M., Masse, J.P., Graaf, J., Malkoč, M., 2005. Low-latitude seasonality of cretaceous temperatures in warm and cold episodes. *Nature* 437 (7063), 1341. <https://doi.org/10.1038/nature04096>.
- Stolper, D.A., Eiler, J.M., 2015. The kinetics of solid-state isotope-exchange reactions for clumped isotopes: a study of inorganic calcites and apatites from natural and experimental samples. *Am. J. Sci.* 315 (5), 363–411. <https://doi.org/10.2475/05.2015.01>.
- Super, J.R., Thomas, E., Pagani, M., Huber, M., O'Brien, C., Hull, P.M., 2018. North Atlantic temperature and $p\text{CO}_2$ coupling in the early-middle Miocene. *Geology* 46 (6), 519–522. <https://doi.org/10.1130/G40228.1>.
- Surge, D., Lohmann, K.C., Dettman, D.L., 2001. Controls on isotopic chemistry of the American oyster, *Crassostrea virginica*: implications for growth patterns. *Paleoceanogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 172 (3–4), 283–296. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(01\)00303-0](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(01)00303-0).
- Taylor, P.D., James, N.P., 2013. Secular changes in colony-forms and bryozoan carbonate sediments through geological history. *Sedimentology* 60 (5), 1184–1212. <https://doi.org/10.1111/sed.12032>.
- Tempier, C., 1987. Modèle nouveau de mise en place des structures provençales. *Bulletin Société Géologique France* 8 (3), 533–540. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.III.3.533>.

- Tremblin, M., Hermoso, M., Minoletti, F., 2016. Equatorial heat accumulation as a long-term trigger of permanent Antarctic ice sheets during the Cenozoic. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 113 (42), 11782–11787. <https://doi.org/10.1073/pnas.1608100113>.
- Trezzi, G., Garcia-Orellana, J., Rodellas, V., Masqué, P., Garcia-Solsona, E., Andersson, P.S., 2017. Assessing the role of submarine groundwater discharge as a source of Sr to the Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 200, 42–54. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.12.005>.
- Ullmann, C.V., Wiechert, U., Korte, C., 2010. Oxygen isotope fluctuations in a modern North Sea oyster (*Crassostrea gigas*) compared with annual variations in seawater temperature: implications for palaeoclimate studies. *Chem. Geol.* 277 (1–2), 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.07.019>.
- Ullmann, C.V., Campbell, H.J., Frei, R., Hesselbo, S.P., von Strandmann, P.A.P., Korte, C., 2013. Partial diagenetic overprint of Late Jurassic belemnites from New Zealand: implications for the preservation potential of $\delta^{7}\text{Li}$ values in calcite fossils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 120, 80–96. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.06.029>.
- van Hinsbergen, D.J., Torsvik, T.H., Schmid, S.M., Matenco, L.C., Maffione, M., Vissers, R.L., Gürer, D., Spakman, W., 2019. Orogenic architecture of the Mediterranean region and kinematic reconstruction of its tectonic evolution since the Triassic. *Gondwana Res.* <https://doi.org/10.1016/j.gr.2019.07.009>.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G., Diener, A., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O., Strauss, H., 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chem. Geol.* 161 (1–3), 59–88. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00081-9).
- Weckström, J., Korhola, A., Erästö, P., Holmström, L., 2006. Temperature patterns over the past eight centuries in Northern Fennoscandia inferred from sedimentary diatoms. *Quat. Res.* 66 (1), 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2006.01.005>.
- Widerlund, A., Andersson, P.S., 2006. Strontium isotopic composition of modern and Holocene mollusc shells as a palaeosalinity indicator for the Baltic Sea. *Chem. Geol.* 232 (1–2), 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.010>.
- Yeghicheyan, D., Bossy, C., Le Coz, M.B., Douchet, C., Granier, G., Heimburger, A., Lacan, F., Lanzaova, A., Rousseau, T., Seidel, J., Tharaud, M., Candaudap, F., Chmeleff, J., Cloquet, C., Delpoux, S., Labatut, M., Losno, R., Pradoux, C., Sivry, Y., Sonke, J.E., 2013. A compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water reference material SLRS-5 (NRC-CNRC). *Geostand. Geoanal. Res.* 37 (4), 449–467. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2013.00232.x>.
- Zachos, J.C., Quinn, T.M., Salmay, K.A., 1996. High-resolution (104 years) deep-sea foraminiferal stable isotope records of the Eocene-Oligocene climate transition. *Paleoceanography* 11 (3), 251–266. <https://doi.org/10.1029/96PA00571>.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., Billups, K., 2001. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science* 292 (5517), 686–693. <https://doi.org/10.1126/science.1059412>.
- Zachos, J.C., Dickens, G.R., Zeebe, R.E., 2008. An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature* 451 (7176), 279. <https://doi.org/10.1038/nature06588>.
- Zaky, A.H., Brand, U., Buhl, D., Blamey, N., Bitner, M.A., Logan, A., Gaspard, D., Popov, A., 2018. Strontium isotope geochemistry of modern and ancient archives: tracer of secular change in ocean chemistry. *Can. J. Earth Sci.* 56 (3), 245–264. <https://doi.org/10.1139/cjes-2018-0085>.

V.3. Comparaison de l'expression du MMCO et MMCT en Mer semi-fermée (Mer Méditerranée) avec son expression dans l'océan ouvert (Océan Atlantique Nord)

L'approche multi-marqueurs basée à la fois sur les analyses $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} de bivalves provenant de deux affleurements du Sud de la France au cours du Miocène a permis de mettre en évidence un réchauffement de l'ordre de 3°C des environnements marins côtiers au cours du Miocène inférieur accompagnée d'une augmentation de la salinité locale probablement liée à des conditions plus restreintes au Nord-Ouest de la Méditerranée. De manière surprenante, les faibles valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ enregistrées dans le Langhian, supposément pendant le MMCO (Optimum Climatique du Miocène Moyen), sont associées à des températures d'eau de mer plus fraîches (entre 13 et 18°C) déduites des analyses de Δ_{47} . Cet écart en température par rapport à un réchauffement global peut être expliqué par une modification dans le cycle hydrologique local liée aux conditions globales plus chaudes enregistrées à l'échelle mondiale lors de cet événement, ou par un changement de configuration du système de drainage, conduisant à une augmentation des rejets d'eau douce dans la région précédemment étudiée pendant le MMCO.

Afin d'appréhender la diversité des réponses locales à un changement climatique global comme le MMCO, deux autres sites ont été sélectionnés en environnement marin ouvert de part et d'autre de l'Océan Atlantique Nord : le Bassin Aquitain (France) couvrant le Burdigalien inférieur au Serravallien supérieur et la carrière de Willacoochee (Floride, États-Unis) couvrant le Burdigalien supérieur. Ces nouveaux sites d'études du Sud-Ouest de la France, situés à la même latitude ($\sim 45^\circ\text{N}$) que notre étude précédente en Mer Méditerranée, sont quant à eux localisés sur la marge d'un océan ouvert, ce qui permettra la réalisation d'une comparaison entre le signal climatique en domaine côtier en environnement marin ouvert et en mer semi-fermée. De plus, du fait de sa proximité géographique avec les sites méditerranéens, cette nouvelle étude située dans le Bassin Aquitain, permettrait également de mieux comprendre l'ampleur du refroidissement enregistré en plein optimum climatique au Nord-Ouest de la Mer Méditerranée, notamment sur son impact géographique (refroidissement local, régional ou continental) mais aussi sur son intensité. La seconde étude de plus basse latitude ($\sim 30^\circ\text{N}$), localisée au niveau de la carrière de Willacoochee dans le Nord de la Floride, permettra de compléter la gamme d'expression des changements climatiques en domaine côtier et d'étudier l'éventuelle présence d'un gradient latitudinale dans l'Océan Atlantique Nord.

Les nouveaux résultats obtenus pour ces deux nouvelles localités situées de part et d'autre de l'Océan Atlantique Nord font donc l'objet d'une comparaison avec les données publiées pour les sites méditerranéens et sont présentés ci-dessous sous la forme d'un article scientifique.

Comparison of Middle Miocene climate change expression in coastal environments in Open Ocean (North Atlantic Ocean) and semi-closed Sea (Mediterranean Sea) environments.

J. Briard^{1,2,*}, L. Le Signor², E. Pucéat², M. de Rafélis¹, E. Vennin², M. Daëron³, V. Chavagnac¹, D. Merle⁴

¹ Géosciences Environnement Toulouse (GET), Université de Toulouse, CNRS, IRD, UPS, 14 avenue Edouard Belin F-31400 Toulouse, France.

² Biogéosciences, UMR 6282, UBFC/CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 6 boulevard Gabriel, F-21000 Dijon, France.

³ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.

⁴ Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR CRNS 7207 (CR2P-MNHN) & Sorbonne Université, 8 rue Buffon F-75005 Paris, France.

* E-mail address: justine.briard@get.omp.eu

Keywords: Paleoclimate reconstruction, North Atlantic Ocean, MMCO, Bivalve shells, Shallow seawater temperatures, Salinities, Clumped isotopes.

Highlights:

- **Shallow seawater temperature increase of about 6°C during the MMCO followed by a decrease of about 9°C during the MMCT in the Aquitanian Basin (North Atlantic).**
- **Temperatures inferred from clumped isotopes colder compared to those inferred from organic proxies during the Miocene in the North Hemisphere.**
- **Stability of $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and salinity in coastal environments in the Aquitanian Basin during Miocene climate change.**
- **Bivalve $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio very close of global $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signal, indicating a weak or absent freshwater discharge at the studied sites, in agreement with calculated salinities.**

V.3.1. Abstract

The Middle Miocene is characterized by two major global climate changes recorded in $\delta^{18}\text{O}$ data from benthic foraminifera: the MMCO (Middle Miocene Climatic Optimum) which marks the last Cenozoic warming and the MMCT (Middle Miocene Climatic Transition) which corresponds to the terminal cooling and the formation of the modern Antarctica ice-sheet. However, unlike other Cenozoic climatic changes, this warming and cooling does not seem to be related to the variations in $p\text{CO}_2$ during this period and other processes that could affect the Miocene climate are undoubtedly underestimated. However, some paleoclimatic studies exist for this enigmatic period but remain relatively scattered on the globe surface. In this study, we use a multi-proxy approach (carbonate $\delta^{18}\text{O}$, clumped isotope (Δ_{47}), strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)) applied to calcitic and aragonitic bivalve shells recovered from coastal environments located on the western and eastern sides of the North Atlantic Ocean to reconstruct the temperature and salinity evolution at these sites over the Early to Middle Miocene interval. Our results highlight an increase in shallow surface temperatures of approximately 6°C during the MMCO followed by a decrease of about 9°C during the MMCT in the Aquitanian Basin (South West of France). Local seawater $\delta^{18}\text{O}$, salinity data do not vary much and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ remains close to the global ocean signature throughout this interval, pointing to a relative stability of the salinity. This dataset contrasts with variations in temperature and salinity determined in the North Western Mediterranean Sea for the same period, and appear more in line with the evolution of ocean temperature depicted at other open ocean sites.

V.3.2. Introduction

The Cenozoic era is characterized by the last transition from the "greenhouse" conditions of the late Early Eocene (~50 million years ago) to the modern "icehouse" climate with its much lower atmospheric CO_2 levels and permanent polar ice-sheets in Antarctica and Arctic (Zachos et al., 2008). This transition occurred through a series of steps, beginning with the abrupt global cooling recorded at the Eocene-Oligocene Transition (called "EOT", Zachos et al., 1996; Lear et al., 2008; Liu et al., 2009; Galeotti et al., 2016; Cramwinckel et al., 2018) followed by a period of instability of the Antarctic ice-sheet during the Oligocene to the end of the Middle Miocene (Billups and Schrag, 2002; Lear et al., 2015; Gasson et al., 2016). Unlike the EOT, the Middle Miocene has not been studied extensively. Two climatic "aberrations" characterize the Middle Miocene (Wright et al., 1992; Holbourn et al., 2007, 2014, 2015; Herbert et al., 2016) highlighted by a negative excursion in the benthic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$) called Middle Miocene Climatic Optimum (MMCO, ca. 16 Ma to ca. 14.5 Ma) and

reflecting a warming, followed by a $\delta^{18}\text{O}_{\text{bf}}$ positive excursion called Middle Miocene Climatic Transition (MMCT, ca. 14.5 to ca. 13.5 Ma), corresponding to a cooling. However, these climatic changes appearing during the Miocene still remain under-studied in surface open ocean (Super et al., 2018, 2020), coastal (Briard et al., 2020), and continental (Bruch et al., 2004; Jiménez-Moreno and Suc, 2007; Pound et al., 2012) environments compared to deep marine environments (Pagani et al., 1999; Miller et al., 1991; Diester-Haass et al., 2009). The scarcity of existing data for this period of time thus hampers our knowledge of climate variations during this period of ice-sheet instability, and thus of the links between temperature, ice-sheet waning and waxing and $p\text{CO}_2$ changes (Pekar and Deconto, 2006).

Bivalves recovered from coastal environments (< 50 m, Stenzel, 1971) have been successfully used to document temperature and/or salinity variations in the past (Klein et al., 1996; Kirby et al., 1998; Steuber et al., 2005; Schöne and Giere, 2005; Huyghe et al., 2015; Bougeois et al., 2014, 2016; Mouchi et al., 2018; de Winter et al., 2018; Briard et al., 2020). For many years, paleotemperatures in coastal environments have been inferred from $\delta^{18}\text{O}$ measurements realized on bivalve shells. However, this thermodependant proxy is also linked to seawater $\delta^{18}\text{O}$ variations, deriving from a combination of both local (linked to salinity) and global (linked to the volume of polar ice-sheets) processes, which hamper their use for paleoclimatic reconstructions. Coupled carbonate $\delta^{18}\text{O}$ and clumped isotope (Δ_{47}) analyses has revealed useful to decipher temperature and salinity variations in coastal environments, and thus to better constrain the climatic and environmental changes in these transitional environments between continent and ocean (Douglas et al., 2011; Dennis et al., 2013; Henkes et al., 2018; de Winter et al., 2020; Briard et al., 2020). The Strontium isotopic composition of bivalves provides additional information on local environmental conditions. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios recorded in the ligamental area of the shells have been shown to record the occurrence of large freshwater discharges in their living marine environment (Ingram and Sloan, 1992; Bryant et al., 1995; Widerlund and Andersson, 2006; El Meknassi et al., 2018; Zaky et al., 2019).

In this context, we propose to apply this multi-proxy approach on bivalves recovered from coastal environments to reconstruct the evolution of shallow (< 50m) seawater temperatures over the Early to Middle Miocene interval. Two outcrops have been selected on both the western and eastern sides of the North Atlantic Ocean at a similar latitude, in the Aquitaine Basin (South Western of France) and in the Willacoochee Quarry (South Western of Georgia, USA), that present sediments deposited in shallow (< 50 m) open marine conditions with abundant bivalve shells. In both localities, a well-constrained chronostratigraphic

framework based on magnetostratigraphy, biostratigraphy and radiogenic dating is available (Bender, 1973; Cahuzac and Poignant, 1997; Cahuzac and Tassy, 1999; Chaix and Cahuzac, 2005). Our new dataset provides novel information on the evolution of temperature and salinity during the Miocene from still understudied regions. These results contribute to better constrain the regional environmental response to global climatic changes during this understudied period.

V.3.3. Geological Setting

The bivalve shells analyzed in this work have been collected at two sites, one on the eastern side of the Atlantic Ocean at mid-latitudes of 45°N, in the Aquitaine Basin (France), and the second on the western side of the Atlantic Ocean, at the Willacoochee quarry in the South of Georgia (USA), at tropical latitudes of 30°N (Figure V.1).

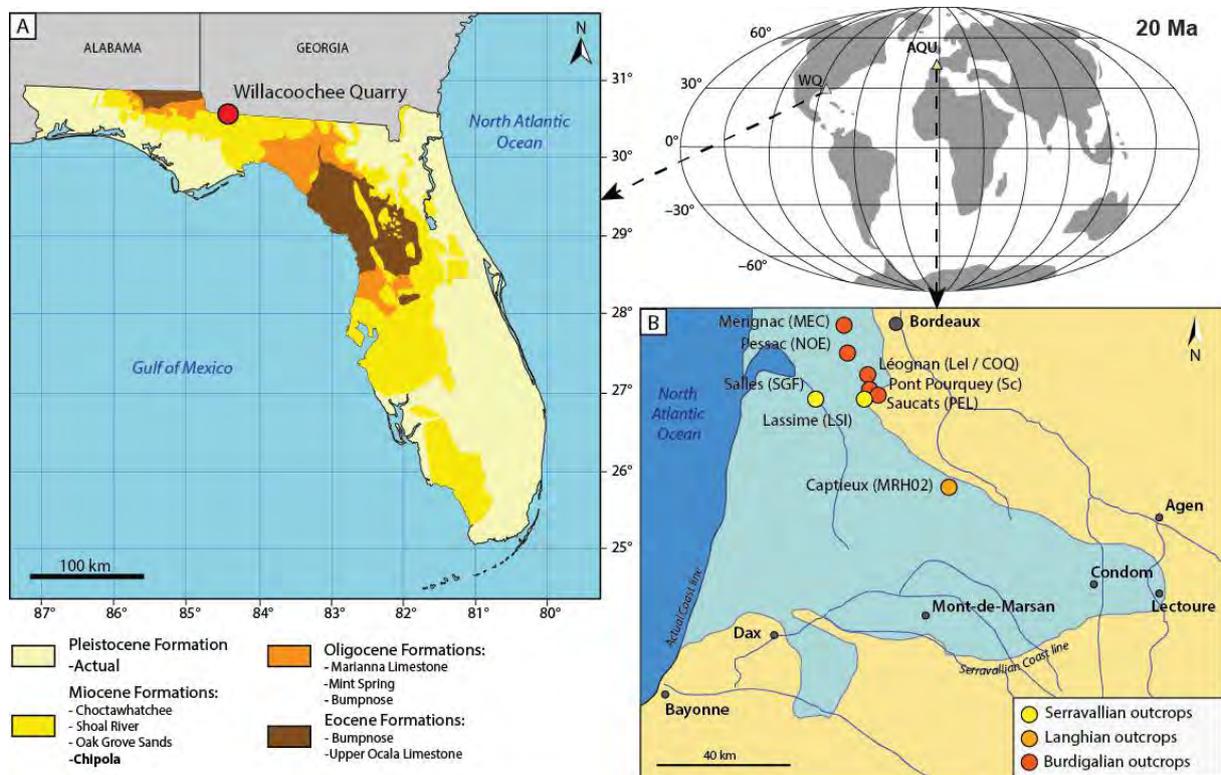


Figure V.1: Geological setting of the two sites from which bivalve shells have been recovered for isotopic analyses in this study. A. Geological map of Florida (USA) and Willacoochee Quarry position. B. Palaeogeography map of Aquitaine Basin and sampling site locations within this basin.

V.3.3.1. Willacoochee Quarry (Southern Georgia, USA)

The Miocene deposits forms the Chipola Formation that outcrops in the Willacoochee quarry (31°14'49.88''N, 86°43'21.21''W) in southern Georgia (Figure V.1A). This Formation belongs to the Alum Bluff Group, which is composed of the Chipola Formation at the base, that is overlaid by the Oak Grove, Shoal River and Hawthorn Formations, respectively from the

oldest to the most recent, covering the Lower and Middle Miocene (Dan and Harris, 1892; Akers, 1972). These Formations include fossiliferous levels, well exposed within the Chipola and Apalachicola rivers in North Florida. The Chipola Formation is composed of blue-gray to brown-yellowish, very fossiliferous marls and limestones (Vokes, 1989). The base of this Formation, that outcrops in the river beds of the Chipola and Apalachicola Rivers, is often submerged and only 3m of it is available for observation and sampling. It contains one of the most diverse and species-rich fauna of the Western Atlantic deposits of this interval, with molluscs (Vokes, 1989 and these references), scleractinous corals (Weisbord, 1971), foraminifera (Cushman and Ponton, 1932; Puri, 1954) and ostracods (Puri, 1956) as dominant groups. In total, nearly 1400 species of molluscs have been described in the literature, such as the bivalve *Dinocardium chipolanum* and the gastropods *Busycon sicyoides* and *Turritella subgrundifera* characteristic of this Formation. The Chipola Formation is therefore represented by a biofacies ranging from the littoral beach, to a lagoon with oyster reefs and coral reefs. It therefore corresponds to a coastal plateau environment with very little freshwater influence (Vokes, 1989). This sedimentary serie corresponding to Chipola Formation is correlated to zones N7 and N8 of planktonic foraminifera, thus to an absolute age ranging from 17.8 to 15.2 Ma (Upper Burdigalian-Lower Langhian) according to GTS2012 (Gradstein et al., 2012). This time interval is coherent with He-U dating performed on corals and yielding ages between 14.1 and 17.8 Ma with an average age of 16.1 ± 1.0 Ma (Bender, 1973).

V.3.3.2. Aquitaine Basin (South West of France)

The Aquitaine Basin is located in the South West of France (Figure V.1B). It is bounded in the South by the Pyrenees, in the East by the Massif Central and the Black Mountain, in the North by the Armorican Massif, in the West by the North Atlantic Ocean (Desegaulx and Brunet, 1990; Nolf et al., 2002; Cahuzac and Janssen, 2010). The Aquitaine Basin is composed of two large sub-basins: the Adour Basin in the southwest and the Parentis Basin further to the north (Serrano et al., 2001; Biteau et al., 2006). Paleogeographic reconstructions of the Aquitaine Basin in the Middle Miocene indicate a 45°N latitudinal position (Desegaulx and Brunet, 1990; Nolf et al., 2002; Cahuzac and Janssen, 2010).

At the beginning of the Miocene, the Aquitaine Basin was at its maximum marine extension, marked by the presence of oyster marl levels. These oyster marls are associated with an increase in bathymetry (Cahuzac and Janssen, 2010). They are mainly present on the Atlantic coast and the South-Western part of the Aquitaine Basin (Cahuzac and Janssen, 2010). A general regression phase is then recorded during the Burdigalian stage (Cahuzac et al., 1995;

Cahuzac and Poignant, 2000). The Burdigalian deposits, throughout the Aquitaine Basin, are marked by a rather sandy to sandy-limestone lithology with the presence of falun. The presence of corals found in several localities of the Burdigalian marks a shallow marine environment (peri-reef to infralittoral) (Londeix, 1991, 2018; Folliot et al., 1993; Cahuzac et al., 1995; Cahuzac and Poignant, 2000; Parize et al., 2008). The Langhian stage is marked by an important transgression, visible by the formation of a vast marine golf course which extended to Condom (Figure V.1B; Cahuzac and Poignant, 2000; Cahuzac and Janssen, 2010). In the central part of it, the facies are infralittoral, rich in sandy limestone deposits and coastal faluns (Ducasse and Cahuzac, 1997; Cahuzac and Poignant, 2000). In the eastern part of this Gulf, intervals of reduced salinity have been highlighted by local observation of marly lagoonal deposits rich in oyster shells. Near Saubrigues (in the southwest of the Aquitaine Basin), the observation of infra- to circa-littoral facies rich in molluscs, with a few barnacles, point to an open marine environment (Ducasse and Cahuzac, 1997). During the Serravallian, a vast transgression spreads to the East of the Aquitaine Basin, where the Gulf of Armagnac (Condom and Lectoure sector) developed (Figure V.1B; Cahuzac et al., 1995; Ducasse and Cahuzac, 1997). In northern Aquitaine, the Serravallian marine deposits are well known in Salles. The facies are represented by medium to coarse-grained limestone sands, which include *Glycymeris bimaculata*. In the eastern Gulf of Armagnac, the formation of marine fawn sands is developed, consisting of orange-colored, often coarse-grained ferruginous sands deposited in a very shallow environment (almost continental environment) with fossils of clearly marine organisms (sea urchins such as *Amphiope bioculata*, *Parascutella faujasii* and barnacles) (Cahuzac and Janssen, 2010). Locally, brackish or lagoon facies have been observed, marked by oyster levels (*Crassostrea gryphoides*). After this last marine episode, the Aquitaine Basin finally emerged (Ducasse and Cahuzac, 1997; Cahuzac and Janssen, 2010).

V.3.4. *Materials and geochemical methods*

V.3.4.1. Materials preservation

Cathodoluminescence microscopy (CL) is commonly used to judge the biogenic calcite preservation especially in fossil bivalves (Lartaud et al., 2010; Huyghe et al., 2015; Bougeois et al., 2016; Mouchi et al., 2018). Luminescent areas with large unorganized calcite crystal structures (mainly chalky calcite that are more sensitive to recrystallization; Lartaud et al., 2006) and non-luminescent to weakly luminescent areas with identifiable growth seasonal rhythm of were carefully noticed on each shell section (Figure V.2A). The divalent cations Mn^{2+} is the main luminescence activator causing emission of orange luminescence in calcite.

Moreover, Manganese concentration is positively correlated to the luminescence intensity (de Rafélis et al., 2000; Langlet et al., 2006) and correlated to seawater temperature with preferably incorporated during summer in the actual calcitic oyster shell (Lartaud et al., 2010). Thus, luminescence intensity variations following the shell's growth direction corresponds to natural luminescence, in opposition with recrystallization luminescence, which mainly appears in chalky calcite and does not follow the growth direction. Each bivalve shell was embedded in Araldite® 2020 resin from Huntsman (Basel, Switzerland), sawed perpendicularly to growth lines along the major growth axis, and conscientiously polished. These polished sections were mapped under cathodoluminescence microscopy (CL) to assess the preservation state. A luminoscope (ELM – 3R) coupled to LEICA MZ12 microscope surmounted by a camera Lumenera Infinity 3 are used to CL analyses at the Biogeosciences Laboratory (University of Burgundy, Dijon, France). According to the recent works of Lartaud et al. (2006), Huyghe et al. (2015), and Bougeois et al. (2016), only the non-luminescent to weakly luminescent zones of the umbo shells (corresponding to growth seasonal patterns), have been sampled for $\delta^{18}\text{O}$, Δ_{47} and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analyses.

To determine the aragonite conservation, the X-ray diffraction spectroscopy (XRD) method is recommended to find out whether the aragonite mineralogy has been preserved. Indeed, aragonite has a more unstable structure than calcite and is therefore more sensitive. Therefore, the primary mineralogy preservation on a fossil is generally a guarantee of the good preservation of this sample. This method of preservation therefore requires a small portion of each aragonite shell to be ground to a fine powder (~ 10 mg) using a pestle and mortar and transferred to a glass plate for XRD analysis. Each sample is analyzed for 18 min with a Bruker AXS D8 Endeavor diffractometer at the Biogeosciences Laboratory (University of Bourgogne Franche-Comté, Dijon). A diffractogram is collected per sample and is studied to identify the characteristic peaks of the two CaCO_3 polymorphs. The characteristic aragonite peaks are the peaks (111) corresponding to 3.396 Å and (021) corresponding to 3.273 Å different from the characteristic peaks of the calcite located at (104) and (112) corresponding to 3.036 Å. Only shells composed of pure aragonite were selected for isotopic analyzes (Figure V.2B). However, this method is less accurate than cathodoluminescence microscopy because X-Ray Diffraction cannot differentiate primary aragonite from second aragonite. Even though aragonite-aragonite dissolution/recrystallization is occasional than aragonite-calcite dissolution/recrystallization, this method therefore involves observing in optical microscopy each aragonite shells to detect

possible recrystallizations characterized by presence of secondary crystals intersecting the growth lines.

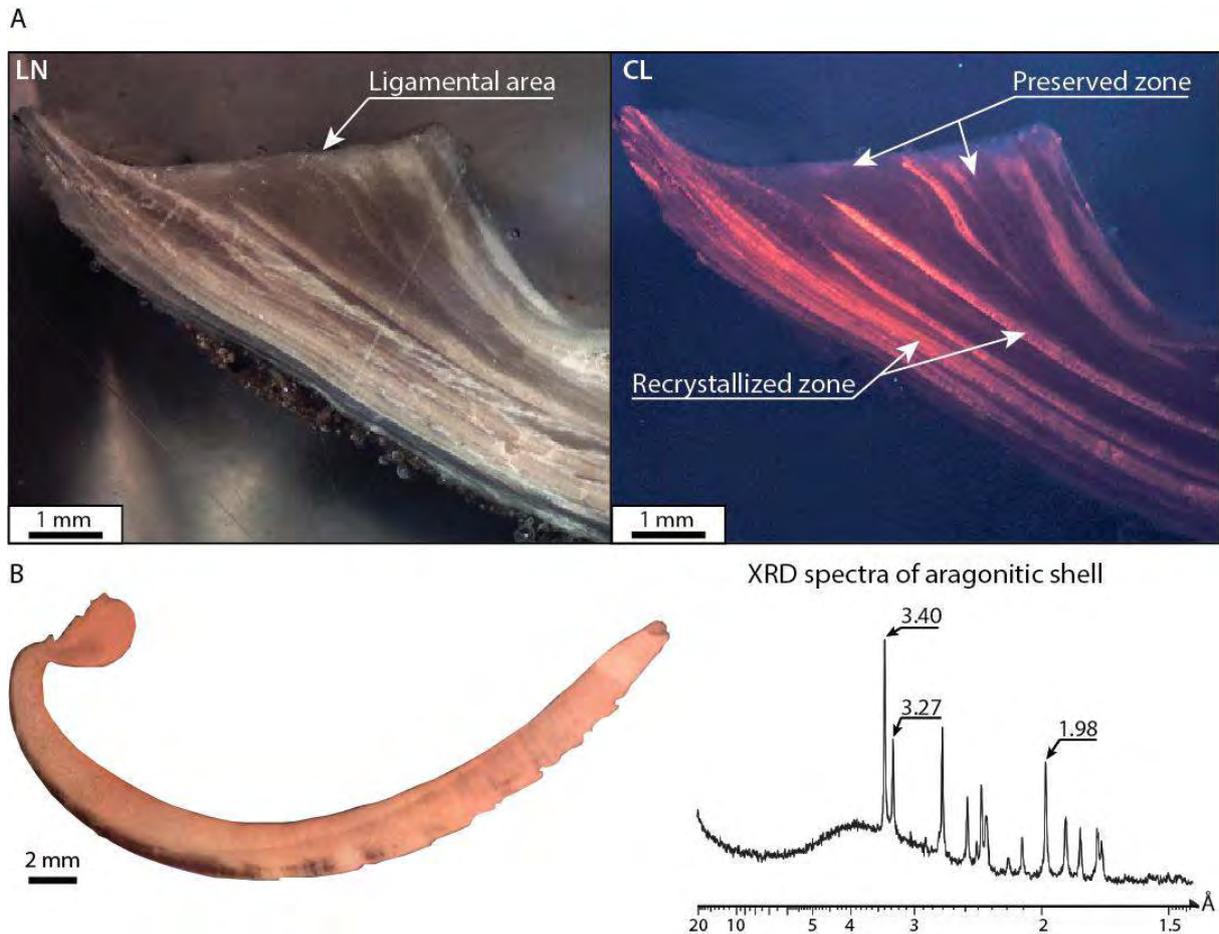


Figure V.2: Materials preservation. A. Sections of calcitic shells (*Ostrea*) come from Willacochee Quarry under natural light (LN) and cathodoluminescence (CL), showing luminescent part in orange (mainly chalky areas) and non-luminescent to weakly luminescent parts. Only the non-luminescent to weakly luminescent parts have been sampled for isotopic analyses. **B.** Section of aragonitic shells (*Glycymeris* spp.) come from Aquitaine basin under natural light (LN) and the XRD spectra of aragonitic structure and their characteristic peak.

V.3.4.2. Clumped isotope and oxygen isotopes analyses

The quantification of statistical anomalies in the abundance of doubly substituted isotopologues of carbonate groups (e.g., $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{2-}$) allowed establishing of carbonate clumped-isotope thermometry. The equilibrium abundance of $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ bonds in a carbonate mineral increases as temperature decreases for thermodynamic reasons (e.g. Schauble et al., 2006), and this isotopic signal may be preserved over geological time scales under favourable conditions (Passey and Henkes, 2012; Stolper and Eiler, 2015). By precisely measuring the abundance of the multiply-substituted, mass-47, isotopologues in the CO_2 produced by acid

digestion of a carbonate sample it is thus possible to constrain its original crystallization temperature without making assumptions regarding the parent water composition (Ghosh et al., 2006; Eiler et al., 2009).

Compare to conventional “single-isotope” analyses, Δ_{47} analyses generally require larger amounts of material, and their precision and accuracy are ultimately limited by ion counting statistics and standardization issues. Each analysis reported here required from 3.2 to 3.5 mg, and two to five replicate analyses per sample were performed (Table V.1). In this study, five of the larger shells come from Florida and eleven come from Aquitaine basin were selected for Δ_{47} measurements. The 16 clumped-isotope samples were analyzed at LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement) using the equipment and procedures described by Peral et al. (2018) and Briard et al., (2020). Carbonate powders were dissolved in a common, stirred, 104 % phosphoric acid bath at 90°C for 15 minutes. CO₂ was then quantitatively recollected by cryogenic trapping, and transferred by gas expansion into an Isoprime 100 dual-inlet mass spectrometer equipped with six Faraday collectors (m/z 44 to 49). The isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) of our working reference CO₂ was computed based on nominal $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ values for carbonate standard ETH-3 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1.71 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -1.78 \text{ ‰}$, Bernasconi et al., 2018) and an $\delta^{18}\text{O}$ acid fractionation factor of 1.008176 (Das Sharma et al., 2002). Three carbonate standards, ETH-1 to ETH-3 (Meckler et al., 2014; Bernasconi et al., 2018), were then used to convert “raw” Δ_{47} to “absolute” Δ_{47} values, following the procedure described by Daëron et al. (2016). The nominal Δ_{47} values for these standards are those recomputed by Bernasconi et al. (2018) using IUPAC parameters: 0.258 ‰ for ETH-1, 0.256 ‰ for ETH-2 and 0.691 ‰ for ETH-3. The overall external reproducibility (standard deviation) of clumped isotopes measurements for bivalve shells and standard is 8.1 ppm (n = 99) for Florida samples and 11.1 ppm (n=90) for Aquitaine basin samples.

V.3.4.3. Strontium isotope analyses

The samples presented on clumped-isotope method were also analyzed for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. Before carrying out analyzes on a Thermo Triton Plus thermal ionization mass spectrometers, carbonate powders (~ 6 mg) were dissolved in a savillex beaker with 1 ml solution of 2N HNO₃ on a hot plate at 70°C then the matrix at the GET laboratory (Toulouse, France). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were defined as the average of 150 measurements of ion intensities following the static multi-collection mode normalized to $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$. The standard NBS 987 gave $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of 0.710281 ± 0.000011 (2 σ D, n = 5) during the measurement period. The accuracy of our measurements is verified against the measured ratios of three international

standards. Jct-1 standard (*Giant Clam Tridacna gigas*) gave a measured value of 0.709174 ± 0.000005 (2σ D; $n = 8$) and a certified value of 0.709150 ± 0.000050 (Ohno and Hirata, 2007). CAL-S standard (carbonate) gave a measured value of 0.706949 ± 0.000005 (2σ D; $n = 5$) and a certified value of 0.706924 ± 0.000018 (Yeghicheyan et al., 2013). IAPSO standard (seawater) gave a measured value of 0.709177 ± 0.000005 (2σ D; $n = 5$) and a certified value of 0.709179 ± 0.000005 (Nayar et al., 2014). All $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios measured on our samples were adjusted to the NBS 987 standard reference value of 0.710281.

V.3.5. Results

V.3.5.1. Bivalve clumped isotopes and oxygen isotope composition

The $\delta^{18}\text{O}$ values fluctuate between -2.84‰ and -2.02‰ for Burdigalian calcitic shells from Florida. A slight difference is present between the calcitic and aragonitic shells, with the aragonitic shells that tend to yield more negative oxygen isotope compositions, with $\delta^{18}\text{O}$ values oscillating between -3.14‰ and -2.37‰ (Table V.1). The $\delta^{18}\text{O}$ data for *Glycymeris* shells from the Aquitaine basin are less negative compared to those from Florida for the same geological stage and range from -1.67‰ to 0.09‰ . The $\delta^{18}\text{O}$ values for the Aquitaine basin seem more negative with data between -2.39‰ and -1.77‰ for the Langhian stage compared to the Burdigalian stage. Conversely, the $\delta^{18}\text{O}$ data for the Serravallian shells remains positive between 0.34‰ and 0.84‰ (Table V.1).

The Δ_{47} data ranges from $0.6707 \pm 0.0051\text{‰}$ to $0.6885 \pm 0.0061\text{‰}$ (0.6779‰ in average) for the Burdigalian shells from Florida. A difference between calcitic shells and aragonitic shells is also present with a Δ_{47} average to 0.6820‰ for calcitic oyster shells and a lower Δ_{47} average of 0.6717‰ for aragonitic pectenid shells (Table V.1). The Δ_{47} data for the Burdigalian stage in Aquitaine Basin seem slightly higher with values between $0.6862 \pm 0.0054\text{‰}$ and $0.7000 \pm 0.0060\text{‰}$ with an average of 0.6917‰ compared to data from the same geological stage in Florida. The Δ_{47} values for the Langhian stage of the Aquitaine basin seem overall lower with values between $0.6713 \pm 0.0053\text{‰}$ and $0.6726 \pm 0.0053\text{‰}$ (0.6720‰ in average) compared to the Burdigalian stage in the same locality. Conversely, for the Serravallian stage the clumped isotope values are relatively higher and oscillate between $0.6977 \pm 0.0059\text{‰}$ and $0.7071 \pm 0.0054\text{‰}$ (Table V.1; 0.7024‰ in average).

V.3.5.2. Strontium isotope analyses

The strontium data for the Burdigalian shells of Florida remains relatively stable with values between 0.708751 ± 0.000005 and 0.708775 ± 0.000005 with an average of 0.708762 (Table V.1). No difference between the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the aragonitic shells and those of the calcitic shells is highlighted. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data of the *Glycymeris* shell from the Aquitaine Basin seem overall lower than the Florida data for the same geological stage, with values between 0.708412 ± 0.000005 and 0.708482 ± 0.000005 with an average of 0.708447. For the Aquitaine Basin, the strontium data remain relatively close for the Langhian and Serravallian aragonitic shells compared to the Burdigalian data, with values varying between 0.708797 ± 0.000006 and 0.708877 ± 0.000005 with an average of 0.708805 for the Langhian samples and an average of 0.708864 for the Serravallian samples (Table V.1).

Localities	Age (Ma)	Samples	N	Mineralogy	$\delta^{18}\text{O}$ (‰V-PDB)	Δ_{47} (‰, $\pm 1\sigma_E$)	T(°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculated (‰V-SMOW)	Salinity (‰)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \pm 2\sigma_E$
Willacoochee Quarry	16.5 ± 1.3	WQ19_EM_O1	2	Calcite	-2.02	0.6783 ± 0.0061	23.6 ± 1.9	-0.18 ± 0.46	34.6 ± 0.75	0.708770 ± 0.000005
Willacoochee Quarry	16.5 ± 1.3	WQ19_EM_O3	2	Calcite	-2.10	0.6885 ± 0.0061	20.5 ± 1.9	-1.02 ± 0.46	33.2 ± 0.75	0.708760 ± 0.000010
Willacoochee Quarry	16.5 ± 1.3	WQ19_EM_O6	2	Calcite	-2.84	0.6792 ± 0.0062	23.3 ± 1.9	-1.07 ± 0.46	33.1 ± 0.75	0.708775 ± 0.000005
Willacoochee Quarry	16.5 ± 1.3	WQ19_EM_P1	3	Aragonite	-3.14	0.6707 ± 0.0051	26 ± 1.6	-1.89 ± 0.37	31.8 ± 0.6	0.708756 ± 0.000004
Willacoochee Quarry	16.5 ± 1.3	WQ19_EM_P2	2	Aragonite	-2.37	0.6726 ± 0.0061	25.4 ± 2	-1.26 ± 0.46	32.8 ± 0.75	0.708751 ± 0.000005
Salles	12.4	SGF04	5	Aragonite	0.84	0.7071 ± 0.0054	15 ± 1.5	-0.44 ± 0.34	34.2 ± 0.56	0.708877 ± 0.000005
Lassime	12.9	LSI07	4	Aragonite	0.34	0.6977 ± 0.0059	17.7 ± 1.8	-0.33 ± 0.41	34.3 ± 0.68	0.708851 ± 0.000005
Captieux	14.88 ± 1.07	MRH02-GIR	5	Aragonite	-1.77	0.6726 ± 0.0053	25.4 ± 1.7	-0.66 ± 0.39	33.8 ± 0.64	0.708812 ± 0.000005
Captieux	14.88 ± 1.07	MRH02-ORN	5	Aragonite	-2.39	0.6713 ± 0.0053	25.8 ± 1.7	-1.19 ± 0.39	32.9 ± 0.64	0.708797 ± 0.000006
Pont Pourquey	18.2 ± 2.24	Sc219	4	Aragonite	-0.72	0.6951 ± 0.0059	18.5 ± 1.8	-1.2 ± 0.41	32.9 ± 0.68	0.708460 ± 0.000005
Pont Pourquey	18.2 ± 2.24	Sc227	5	Aragonite	-0.42	0.6862 ± 0.0054	21.2 ± 1.6	-0.28 ± 0.37	34.4 ± 0.6	0.708482 ± 0.000005
Léognan	18.2 ± 2.24	LeI	5	Aragonite	-0.29	0.6951 ± 0.0054	18.5 ± 1.6	-0.77 ± 0.37	33.6 ± 0.6	0.708450 ± 0.000005
Pessac	18.2 ± 2.24	NOE05	5	Aragonite	-0.22	0.6895 ± 0.0054	20.1 ± 1.6	-0.34 ± 0.37	34.3 ± 0.6	0.708412 ± 0.000005
Mérignac	18.2 ± 2.24	MEC00	4	Aragonite	0.09	0.7000 ± 0.0060	17 ± 1.7	-0.74 ± 0.39	33.7 ± 0.64	0.708418 ± 0.000005
Léognan	20	COQ04	4	Aragonite	-0.31	0.6873 ± 0.0059	20.8 ± 1.8	-0.26 ± 0.41	34.4 ± 0.68	0.708451 ± 0.000005
Saucats	20.2	PEL03	5	Aragonite	-1.67	0.6890 ± 0.0053	20.3 ± 1.6	-1.74 ± 0.37	32.0 ± 0.6	0.708456 ± 0.000004

Table V.1: Results of isotopic measurements in $\delta^{18}\text{O}$, Δ_{47} and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ realized on bivalve shells come from Willacoochee Quarry (Florida, USA) and Aquitaine basin (France). Temperature values are calculated from clumped isotopes data and the thermal dependence equation proposed by Peral et al., (2018). $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values were calculated from temperature values deduced from Δ_{47} data and $\delta^{18}\text{O}$ carbonates using the Anderson and Arthur (1983) transfer equations for calcitic shells and Kobashi and Grossman (2003) for aragonitic shells. The proposed salinities are derived from $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ data from the equation linking salinity and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ for the North Atlantic Ocean (Railsback et al., 1989).

V.3.6. Discussion

V.3.6.1. Temperature variations inferred from clumped isotope in the open North Atlantic Ocean during the Miocene

To approach the shallow water temperatures, clumped isotope data can be converted to temperature from the transfert equation proposed by Peral et al., (2018). Indeed, this equation was developed from analyzes on foraminifera in the same laboratory (Sciences du Climat et de l'Environnement Laboratory, Gif-Sur-Yvette) where the analyzes of this study were carried out, using the same standards and the same analytical protocol describes in Daëron et al., (2016).

The shallow seawater temperatures calculated for the Burdigalian stage of the Aquitaine Basin range between $17 \pm 1.7^{\circ}\text{C}$ and $21.2 \pm 1.6^{\circ}\text{C}$. This temperature range is slightly cooler to that inferred from clumped isotopes on bivalve shells from the northwestern Mediterranean Sea at a comparable latitude (Table V.1; Figure V.3A; Briard et al., 2020). By contrast, temperatures inferred for the latest Burdigalian from clumped isotope analyses of bivalve shells from Florida, on the western Atlantic Ocean at comparable latitude, tend to be warmer, ranging between $23.6 \pm 1.9^{\circ}\text{C}$ and $26 \pm 1.6^{\circ}\text{C}$. These temperatures were however inferred from analyses of two different bivalve species that do not have the same way of life. Indeed, the oyster which lives fixed on a substrate give a temperature range between $20.5 \pm 1.9^{\circ}\text{C}$ and $23.6 \pm 1.9^{\circ}\text{C}$ for the Lastest Burdigalian while the pectenidae which can move throughout the water column register a warmer temperature range between $25.4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ and $26 \pm 1.9^{\circ}\text{C}$. The temperature range recorded by the ostreidae in Florida is therefore quite similar as well as the temperature range inferred from oyster shell from the Mediterranean Sea and from the *Glycymeris* from the Aquitaine basin (Table V.1; Figure V.3A).

The shallow seawater temperatures calculated for the Langhian stage of the Aquitaine basin are comprised between $25.4 \pm 1.7^{\circ}\text{C}$ and $25.8 \pm 1.7^{\circ}\text{C}$ with an average of $25.6 \pm 1.3^{\circ}\text{C}$ (Table V.1; Figure V.3A). This average temperature is about 6°C warmer than the average temperature inferred from bivalve clumped isotope analyses for the Burdigalian stage for this same locality. According to the Burdigalian ages established for these samples (Cahuzac and Poignant, 1997; Cahuzac and Tassy, 1999; Cahuzac and Turpin, 1999; Chaix and Cahuzac, 2005), this warming could correspond to the Middle Miocene Climatic Optimum (MMCO; Wright et al., 1992; Holbourn et al., 2007, 2014, 2015; Herbert et al., 2016). This evolution contrasts with the cooling of sea surface waters of about 10°C identified in the northwestern Mediterranean Sea during the Langhian stage at a similar latitude (Briard et al., 2020). This

cooling led to sea surface temperatures of about 14.5°C in the northwestern Mediterranean Sea, highlighting a difference of about 10°C of sea surface temperatures with that of the North Atlantic Ocean at similar latitude, both on the eastern (Aquitaine Basin) and western (Florida) sides for the same period. This difference in temperature evolution highlights the difference in the regional response of the coastal domain to global climatic perturbations (Figure V.3A).

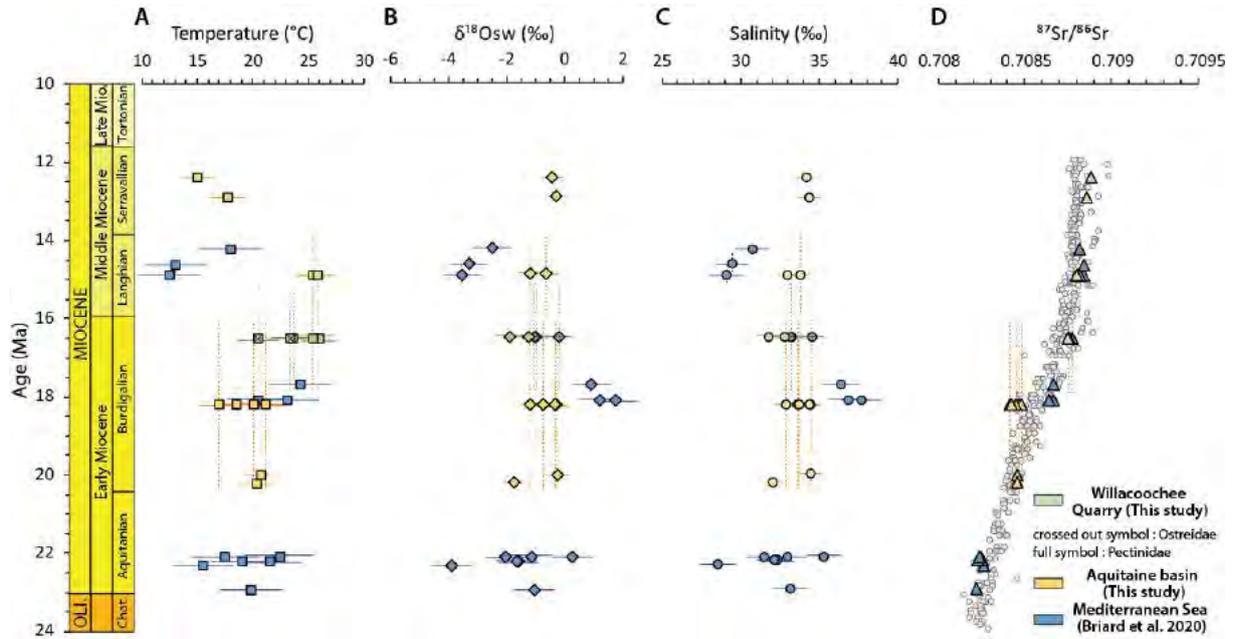


Figure V.3: Paleoclimatic and paleoenvironmental variations in North Atlantic Ocean and Mediterranean Sea during the Miocene in coastal environments. A. Shallow seawater temperature evolution (squares) deduced by clumped isotope measured on bivalve shells using thermodependant equation proposed by Peral et al., (2018). B. $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ variations (diamonds) calculated with temperature deduced by clumped isotopes and $\delta^{18}\text{O}$ carbonates using Anderson and Arthur (1983) for calcitic shells and Kobashi and Grossman (2003) for aragonitic shells. C. Salinity variations (circles) in coastal environments calculated with $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ using equation proposed for the North Atlantic Ocean (Railsback et al., 1989). D. Bivalve $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ evolution (triangles) compared to the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the global ocean (grey circles; Veizer et al., 1999).

The shallow seawater temperatures calculated for the Serravallian stage of the Aquitaine Basin range between $15 \pm 1.5^\circ\text{C}$ and $17.7 \pm 1.8^\circ\text{C}$ with an average of $16.4 \pm 1.2^\circ\text{C}$ (Figure V.3A). This average temperature is about 9°C lower than the average of temperature calculated for the Langhian stage for this same locality (Figure V.3). According to the ages proposed for these samples between 12.9 and 12.4 Ma (Cahuzac and Poignant, 1997; Cahuzac and Tassy, 1999; Cahuzac and Turpin, 1999; Chaix and Cahuzac, 2005), this cooling could correspond to the post-Middle Miocene Climatic Transition (MMCT; Wright et al., 1992; Holbourn et al., 2007, 2014, 2015; Herbert et al., 2016).

V.3.6.2. Salinities and strontium isotopes evolution during the Miocene between a semi-closed Sea and an Open Ocean

Salinity variations at the targeted sites can be approached based on coupled $\delta^{18}\text{O}$ and Δ_{47} analyses obtained during the same measurement session, that allow to calculate the evolution of $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ with the equation of Anderson and Arthur (1983) for the calcitic shells and the equation of Kobashi and Grossman 2003 (modified after Grossman and Ku, 1986) for the aragonitic shells. Salinity can then be estimated based on $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ using the equation of Railsback et al., (1989) established for the modern North Atlantic Ocean.

The $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values calculated for the Burdigalian stage of the Aquitaine Basin range between -1.74 ± 0.37 and -0.26 ± 0.26 ‰. Based on this calculation, this $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ range corresponds to salinity values between 32 ± 0.6 ‰ and 34.4 ± 0.68 ‰ (Table V.1; Figure V.3B and V.3C). Overall, this range of $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and salinity is similar to that obtained for the North Atlantic Ocean Eastern Coast in the Willacoochee Quarry for the Latest Burdigalian stage. Indeed the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values oscillate in this Quarry between -1.89 ± 0.37 ‰ and -0.18 ± 0.46 ‰. A difference is also highlighted between the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculated from coupled $\delta^{18}\text{O}$ and clumped isotope analyses on the osteidae and the pectenidae. The pectenidae-derived $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values are more negative than that inferred from the osteidae, with a range between -1.98 ± 0.37 ‰ and -1.26 ± 0.46 ‰ compared to the range between -1.07 ± 0.46 ‰ and -0.18 ± 0.46 ‰ for oyster shells. This difference can be explained by the organism lifestyles. The pectenidae can live up to 40 meters deep and osteidae up to 80 meters (Stenzel, 1971). This difference may therefore explain the recording of warmer temperature by pectenidae compared to osteidae. In addition, pectenidae are mobile in the water column and can record more negative surface $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ as surficial waters may be more affected by the arrival of negative $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ from the precipitations, whereas the oyster live fixed on a substrate at the water column bottom therefore in a deeper environment less affected by freshwater inputs. The salinity values proposed for the North Atlantic Ocean Western Coast range between 31.8 ‰ and 34.6 ‰ for the Burdigalian stage (Table V.1; Figure V.3B and V.3C). This salinity range is in adequation with depositional environment proposed for the Chipola Formation in Willacoochee Quarry. Indeed, the Chipola Formation corresponds to a continental shelf paleoenvironment (from the coastal beach to the oyster or coral reefs) with very rare brackish influence supported by the presence of scleractinous corals, which do not tolerate large salinity variations or turbid water (Vokes et al., 1989). By comparing these new data with those proposed for the Mediterranean Sea, a clear difference can be observed. Indeed, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values are very positive ($\sim +1$ ‰) and 2 ‰ higher

compared to $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values deduced for the North Atlantic Ocean, with also higher salinities calculated, around 37 ‰ (Briard et al., 2020). Although the paleogeography was slightly different in the early Miocene compared to the modern Mediterranean Sea and the North Atlantic Ocean, possible changes in ocean circulation may have resulted in different ocean circulations for the Mediterranean Sea (especially with the Indian Ocean), this Sea was already at the time semi-closed. It is therefore not surprising to observe such a difference in salinity between an Open Ocean and a semi-closed Sea knowing that currently the Atlantic Ocean salinities are between 33.5 and 37.4 ‰ and the Mediterranean Sea salinities are higher between 38.4 and 41.2 ‰ (Boyer and Levitus, 2002).

The $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values calculated for the Langhian stage of the Aquitaine Basin are generally of the same magnitude order compared to the Burdigalian stage for this basin. Values are between -1.19 ± 0.39 ‰ and -0.66 ± 0.39 ‰. This $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ range can correspond to a salinity ranging between 32.9 ± 0.64 ‰ and 33.8 ± 0.64 ‰ (Table V.1; Figure V.3B and V.3C). A clear difference can be observed here with the salinities reconstructed of the North-Western Mediterranean Sea compared to that of the Aquitaine Basin. Indeed, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values are very negative, between -4 and -3 ‰ compared to that deduced for the North Atlantic Ocean which induces lower salinities between 28 and 31 ‰ (Briard et al., 2020). This difference, corresponding to salinities, illustrates the significant environmental variability that can affect coastal environments. Indeed, the Aquitaine Basin shows relatively stable salinities during the Langhian stage typical of an open marine environment whereas on the contrary the Rhodano-Provençal Basin is subject to significant salinity variation during this same period probably driven by a variation in the intensity of the local hydrological cycle. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values calculated for the Serravallian stage of the Aquitaine Basin are less negative compared to the Burdigalian and Langhian stages for this basin. Values are comprised between -0.44 ± 0.34 ‰ and -0.33 ± 0.41 ‰. This $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ range can correspond to salinity values between 34.2 ± 0.56 ‰ and 34.3 ± 0.68 ‰ (Table V.1; Figure V.3B and V.3C). These values are consistent with the $\delta^{18}\text{O}$ of the global ocean inferred for this period, with the presence of a permanent ice-sheet on Antarctica (Billups and Schrag, 2002; Lear et al., 2015; Gasson et al., 2016) and the calculated salinities are coherent with an open marine environment.

This new study highlights a certain stability of $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and salinities in coastal environments on the North Atlantic Ocean during the Miocene compared to the North Western Mediterranean Sea, which underwent significant variations of these parameters, due to regional differences in freshwater inputs and in the morphology of the Sea. The strontium isotope

composition of bivalve shells can provide additional insights on potential freshwater inputs in coastal environments, if they are large enough to influence the local seawater strontium budget. The strontium isotope composition ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) of biocarbonates represents the water isotopic composition in which organisms form their test (Veizer et al., 1999; Palmer and Elderfield, 1985). Therefore, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios measured on carbonated organisms enable to reconstruct the isotopic signature of the aqueous environment in which they thrive. Overall, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data from the aragonitic shells of the Aquitaine Basin remain very close to the global seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio. Only the samples at 18.2 ± 2.24 Ma may show a slight departure from the global seawater Sr curve toward less radiogenic values, but this apparent departure may be linked to the uncertainty on the samples age (Table V.1; Figure V.3D). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of shells from the Willacoochee Quarry also remains very close to the global seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio. These new data for the North Atlantic Ocean highlight a strontium isotopic ratio close of strontium global signal in agreement with the stability in $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and salinity presented previously (Table V.1; Figure V.3D). Interestingly, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from the northwestern Mediterranean Sea values are as close to the global seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio as our new data from the North Atlantic Ocean, while significant variations in $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values and salinities are depicted. (Briard et al., 2020). This comparison highlight that massive freshwater arrivals are required to induce a significant departure of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the bivalve shells from the global $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ocean curve and that this threshold is not reached at salinities around 28 ‰ recorded in the North Western Mediterranean Sea. This is coherent with the work of Bryant et al. (1995) who showed that a measurable effect on the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio can only occur at salinities below 12 ‰ and this is not the case for salinities reconstructed in the North Western Mediterranean Sea (Table V.1; Figure V.3D).

V.3.6.3. Comparison of the sea surface temperature evolution in the Northern hemisphere during the Miocene according to the thermodependent marker used

Miocene climate change is still under-studied for the time being regarding sea surface temperature (SSTs) variations, unlike other Cenozoic climatic changes such as the Eocene-Oligocene Transition (Wright et al., 1992 ; Holbourn et al., 2007, 2014, 2015 ; Herbert et al., 2016). The majority of SST data covering the Miocene in the North Atlantic Ocean comes from the organic markers U^k_{37} and Tex_{86} (Figure V.4). Surface temperatures inferred from these organic proxies on sites 1404 and 1406 are around 26°C for the Lower Miocene (Liu et al., 2018; Guitán et al., 2019). Site 608 located in the North East of Atlantic Ocean shows slightly

warmer temperatures of around 29°C for the same period (Super et al., 2018). In the Middle Miocene, this same site shows a SST warming around 5°C which likely corresponds to the Middle Miocene Climatic Optimum (MMCO), followed by a temperature drop of almost 15°C which can correspond to the end of the Middle Miocene Climatic Transition (MMCT). During the Upper Miocene, SSTs increase and show stabilization around 25°C (Figure V.4; Super et al., 2018).

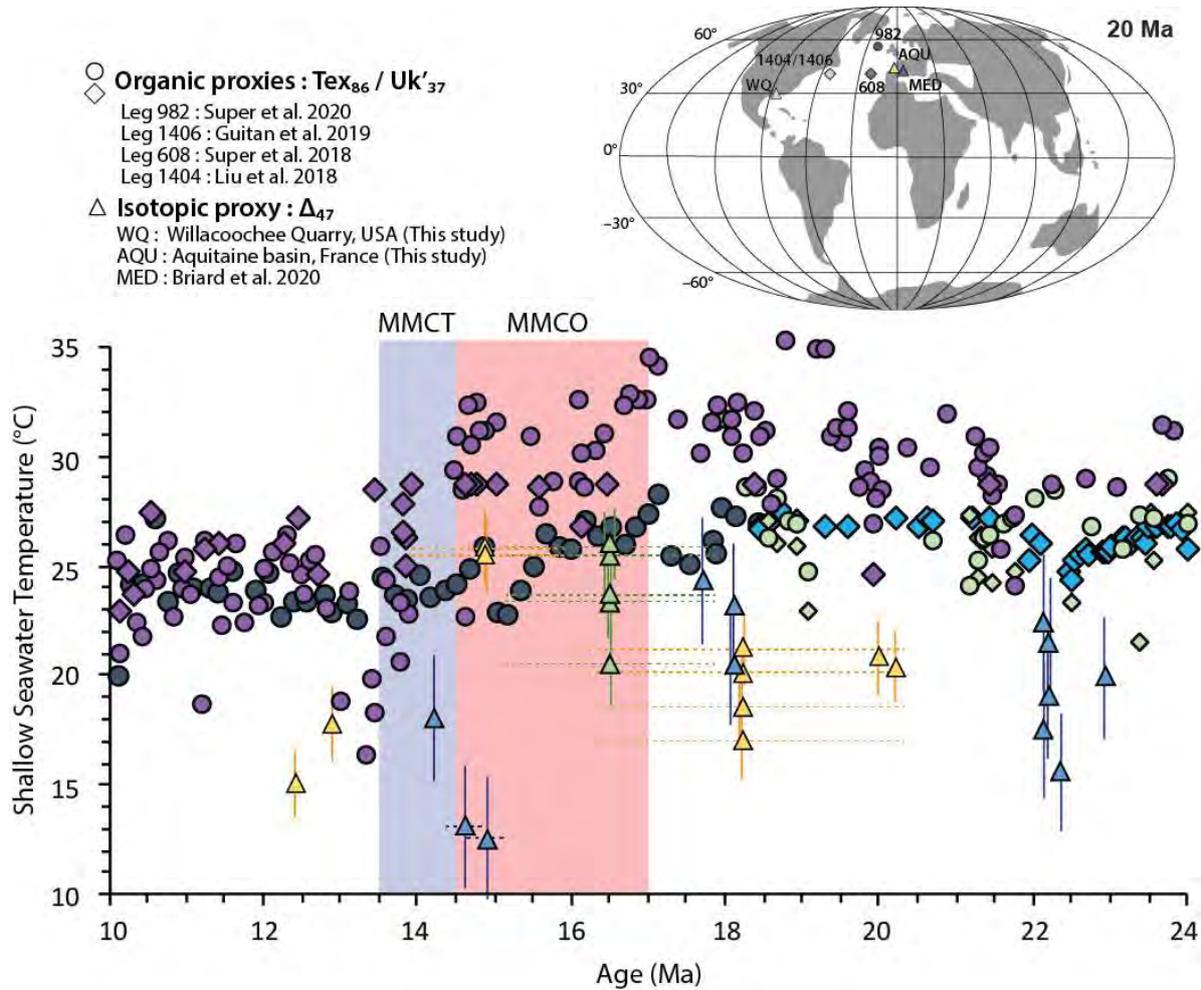


Figure V.4: Shallow surface temperature variation come from clumped isotope data (triangle), Tex_{86} data (circle) and Uk'_{37} data (diamond) during the Miocene in North Atlantic Ocean and highlighting major climate changes (MMCO and MMCT). Representation of the differences between the temperatures from organic proxies and those from isotopic proxies for sites belonging to the same latitudinal band (between 30 and 45°N).

The new temperature data inferred from clumped isotopes on bivalve shells for the North Atlantic Ocean in this work and from the northwestern Mediterranean Sea (Briard et al., 2020) are quite different than those inferred from organic markers for North Atlantic sites located between 30 and 45°N of latitude (Figure V.4). Indeed, even if the clumped isotope data

globally follow a similar trend throughout the studied period, with the exception of the Langhian data from the northwestern Mediterranean Sea, our new data display an offset of about 5 to 10°C toward cooler SSTs. However, the three sites studied using clumped measurements highlight lower shallow seawater temperatures compared to sea surface temperature proposed on literature and therefore raise the different biases that can affect temperature proxies.

Clumped measurements can possibly be affected by diagenesis but this process would tend to overestimate the reconstructed temperatures whereas in the present case the temperatures deduced from the clumped isotopes, that lay between 12 and 27°C, are offset toward lower temperature values compared to those inferred from organic proxies (Figure V.4). In addition, the sedimentary series burying and the associated diagenesis can generate solid-state reordering in the carbonate mineral structures and producing the loss of the primal signal in Δ_{47} . However, according to a study which compiled the Δ_{47} measurements carried out on biocarbonates come from different periods, the limit temperature of total solid-state reordering and partial solid-state reordering seem to increase with the age of the sedimentary series (Henkes et al., 2018). For the Cenozoic era, no solid-state reordering could be demonstrated if the burial temperature does not exceed 100-110°C, a partial solid-state reordering is present between 110 and 200°C and a total solid-state reordering is demonstrated when the temperature exceeds 200°C for biocarbonates (Henkes et al., 2018).

In this new study, the various Miocene sites in the Aquitaine Basin have limited burial. Indeed, the basin burial begins during the Upper Cretaceous and complete during the Miocene-Pliocene. The maximum temperature is recorded between 70 and 95°C and concerns the Upper Cretaceous (Fillon et al., 2013). The burial temperature of the Miocene sedimentary series is therefore much lower compared to Upper Cretaceous sediments because they are less buried and the samples selected for this study were not subject to solid-state reordering and loss of primary signal in clumped isotopes. Despite the lack of information regarding the Chipola Formation burial in Florida in the literature, this Formation contains one of the most diverse and species-rich faunas of any Western Atlantic deposit of this age. This Formation includes many scleractinarian corals (Weisbord, 1971), foraminifera (Cushman and Ponton, 1932; Puri, 1954), ostracods (Puri, 1956), echinoids (Oyen and Portell, 1996) but also more than a thousand mollusc species (Vokes, 1989) whose preservation is considered exceptional by the authors. Florida being a little tectonic zone during the Miocene, the sedimentary series undoubtedly had a limited burying which did not exceed the 100°C of burying temperature which could impact

the measurements of Δ_{47} . Alternatively, this offset can sign differences in the living environment of the bivalve compared to the environmental parameters recorded by Tex_{86} and U^{k}_{37} .

Clumped isotopes data have been performed on different species of fossil bivalves. These three species have different lifestyles and will likely not record environmental parameters at the same depth within the water column. While oysters favor a sessile lifestyle throughout their adult life, *Glycymeris* bivalves live mainly buried shallowly on the seabed and the pectenidae are mobile throughout the water column. Besides their very different way of life, it is difficult to estimate the exact bathymetry in which the organism analyzed has calcified its carbonate shell. Indeed, *Glycymeris* can live up to 100 meters deep, pectenids up to 40 meters and oysters up to 80 meters (Stenzel, 1971). Even if the calculated temperatures largely reflect relatively shallow environments for all bivalve archives, within the first 100m of the water column, there is a slight temperature difference of around 5°C between the first 5 meters and at 100 meters deep in modern environments (Stenzel, 1971; Locarnini et al., 2013).

Alternatively, several drawbacks have been raised concerning the use of organic markers in the literature. First, re-suspension, lateral transport and advection of suspended particles frequently occur in marine environments under the effect of currents, eddies and winds. The lateral transport of particles could therefore bring organic matter from colder or warmer regions and thus compromise the interpretations of the regional climatic signal (Sachs et al., 2000). In addition, other environmental parameters than temperature could alter the U^{k}_{37} values, such as nutrients availability (e.g. nitrates and phosphates), light limitation or phytoplankton growth rate (Epstein et al., 1998, 2001; Popp et al., 1998; Yamamoto et al., 2000; Versteegh et al., 2001; Prah et al., 2003, 2006). A study has indeed shown that a decrease in luminosity could generate a drop of calculated temperatures around 6°C (Versteegh et al., 2001) and a variable growth rate could lead to a difference of 5°C in the estimates temperature (Yamamoto et al., 2000). Theoretically, alkenones are supposed to record the average annual temperatures of surface waters between 0 and 10 meters deep, the area where the haptophytes that produce them are the most abundant. Nevertheless, many inconsistencies from a spatio-temporal point of view still exist today. Some authors believe that these are mainly spring temperatures, the period when the phytoplanktonic bloom is most intense (Conte et al., 1992) and others suggest that alkenones are mainly produced around 30 meters deep that corresponding to chlorophyll maximum. These various issues raised above highlight the difficulty of comparing paleoclimatic data deduced from different thermodependent proxies.

V.3.7. Conclusions

This multi-proxy approach based on both $\delta^{18}\text{O}$ and Δ_{47} analyses of bivalve shell collected on both sides of the North Atlantic Ocean during the Miocene highlight a warming ($\sim 6^\circ\text{C}$) corresponding to the Middle Miocene Climatic Optimum followed by a cooling of shallow seawater temperature ($\sim 9^\circ\text{C}$) corresponding to the Middle Miocene Climatic Transition in Aquitaine Basin (South Western of France). This new shallow seawater temperature dataset deduced by clumped isotope measurements is globally colder compared to sea surface temperature deduced by organic proxies during the Miocene in North Hemisphere. This difference of 10°C (between temperature deduced by clumped isotopes and temperature deduced by organic proxies) highlights the complexity of comparing data from different proxies and allows us to question the concept of “sea surface temperature” in relation to its space-time framework. This new results highlight a $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and salinities stability in coastal environments in North Atlantic Ocean during Miocene climate change in agreement with bivalve $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio which are very close of global $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signal indicating a weak or an absent of freshwater discharge in environment.

Aknowledgments:

We wish to thank T. COCQUEREZ (Biogeosciences Laboratory, University of Burgundy, France) and S. MOUNIC (Geosciences Environnement Toulouse Laboratory, University of Toulouse 3 Paul Sabatier, France) for the isotopic analyses. We wish to thank also L. LONDEIX and T. CORREGE (EPOC Laboratory, Bordeaux University, France) for the donation of collection material coming from Aquitaine Basin. We wish to thank also R. PORTELL (Florida Museum of Natural History, USA) and G. MEANS (Florida Geological Survey, USA) for fieldtrip organization and for their expertise. This study was financed by ANR, France; AMOR project (16-CE31-0020) coordinated by Y. DONNADIEU.

References

- Akers, W. H. (1972). Planktonic foraminifera and biostratigraphy of some Neogene formations, northern Florida and Atlantic Coastal Plain: *Tulane Studies in Geology and Paleontology*, v. 9, p. 1-140.
- Anderson, T.F., and Arthur, M.A. (1983). Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. *Unknown Journal*.
- Bender, M. L. (1973). Helium-uranium dating of corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(5), 1229-1247.
- Bernasconi, S. M., Müller, I. A., Bergmann, K. D., Breitenbach, S. F., Fernandez, A., Hodell, D. A., Jaggi, M., Nele-Meckler, A., Millan, I., and Ziegler, M. (2018). Reducing uncertainties in carbonate clumped isotope analysis through consistent carbonate-based standardization. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19(9), 2895-2914.
- Billups, K., and Schrag, D. P. (2002). Paleotemperatures and ice volume of the past 27 Myr revisited with paired Mg/Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements on benthic foraminifera. *Paleoceanography*, 17(1), 3-1.
- Biteau, J.-J., Marrec, A. L., Vot, M. L. and Masset, J.-M. (2006). The Aquitaine Basin. *Petroleum Geoscience* 12, 247–273.
- Bougeois, L., De Raféllis, M., Reichart, G. J., De Nooijer, L. J., Nicollin, F., and Dupont-Nivet, G. (2014). A high resolution study of trace elements and stable isotopes in oyster shells to estimate Central Asian Middle Eocene seasonality. *Chemical geology*, 363, 200-212.
- Bougeois, L., De Raféllis, M., Reichart, G. J., de Nooijer, L. J., and Dupont-Nivet, G. (2016). Mg/Ca in fossil oyster shells as palaeotemperature proxy, an example from the Palaeogene of Central Asia. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, 441, 611-626.
- Boyer, T. P., and Levitus, S. (2002). World Ocean Atlas 2001. *Volume 2, Salinity*.
- Briard, J., Pucéat, E., Vennin, E., Daëron, M., Chavagnac, V., Jaillet, R., Merle, D., and de Raféllis, M. (2020). Seawater paleotemperature and paleosalinity evolution in neritic environments of the Mediterranean margin: Insights from isotope analysis of bivalve shells. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 543, 109582.
- Bruch, A. A., Utescher, T., Olivares, C. A., Dolakova, N., Ivanov, D., and Mosbrugger, V. (2004). Middle and Late Miocene spatial temperature patterns and gradients in Europe-preliminary results based on palaeobotanical climate reconstructions. *Courier-Forschungsinstitut Senckenberg*, 15-28.
- Bryant, J. D., Jones, D. S., and Mueller, P. A., (1995). Influence of freshwater flux on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ chronostratigraphy in marginal marine environments and dating of vertebrate and invertebrate faunas: *Journal of Paleontology*, v. 69, p. 1–6.

- Cahuzac, B., Janin, M.-C. and Steurbaut, E. (1995). Biostratigraphie de l'Oligo-Miocène du bassin d'Aquitaine fondée sur les nannofossiles calcaires. Implications paléogéographiques. *Geologie de la France - Geology of France* 2, 57–82.
- Cahuzac, B., and Poignant, A. (1997). Essai de biozonation de l'Oligo-Miocène dans les bassins européens à l'aide des grands foraminifères néritiques. *Bulletin de la Société géologique de France*, 168(2), 155-169.
- Cahuzac, B., and Tassy, P. (1999). Sur trois nouveaux sites marins à *Zygodolopodon turicensis* (Proboscidea, Mammalia) dans le Miocène moyen d'Aquitaine. *Bulletin de la Société d'histoire naturelle de Toulouse*, 135, 105-112.
- Cahuzac, B., and Turpin, L. (1999). Stratigraphie isotopique du strontium dans le Miocène marin du Bassin d'Aquitaine (SW France). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 12(1), 37-56.
- Cahuzac, B. and Poignant, A. (2000). Les foraminifères benthiques du langhien du bassin d'aquitaine (SW de la France); données paléocéologiques et biogéographiques. *Geobios* 33, 271–300.
- Cahuzac, B. and Janssen, A.W. (2010). Eocene to Miocene holoplanktonic Mollusca (Gastropoda) of the Aquitaine Basin, southwest France. *Scripta Geologica* 141, 1–193.
- Chaix, C., and Cahuzac, B. (2005). Les faunes de Scléractiniaires dans les faluns du Miocène moyen d'Atlantique-Est (bassins de la Loire et d'Aquitaine): paléobiogéographie et évolution climatique. In *Annales de Paléontologie* (Vol. 91, No. 1, pp. 33-72). Elsevier Masson.
- Conte, M.H., Eglinton, G., and Madureira, L.A.S. (1992). Long-chain alkenones and alkyl alkenoates as paleotemperature indicators: Their production, flux and early sedimentary diagenesis in the eastern-north Atlantic. *Organic Geochemistry*, 19: 287-298.
- Cramwinckel, M. J., Huber, M., Kocken, I. J., Agnini, C., Bijl, P. K., Bohaty, S. M., Frieling, J., Goldner, A., Hilgen, F.J., Kip, E.L., Petersen, F., Van Der Ploeg, R., Rohl, U., Schouten, S., and Sluijs, A. (2018). Synchronous tropical and polar temperature evolution in the Eocene. *Nature*, 559(7714), 382-386.
- Cushman, J.A., and Ponton, G.M. (1932). The foraminifera of the Upper, Middle and part of the Lower Miocene of Florida: *Bulletin of the Florida State Geological Survey*, v. 9, p. 1-147.
- Daëron, M., Blamart, D., Peral, M., and Affek, H. P. (2016). Absolute isotopic abundance ratios and the accuracy of $\Delta 47$ measurements. *Chemical Geology*, 442, 83-96.
- Dan, W. H., and Harris, G. D., (1892). The Neocene of North America: *U.S. Geological Survey Bulletin* 84, 349 p.
- Das Sharma, S. D., Patil, D. J., and Gopalan, K. (2002). Temperature dependence of oxygen isotope fractionation of CO₂ from magnesite-phosphoric acid reaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(4), 589-593.

- Dennis, K. J., Cochran, J. K., Landman, N. H., and Schrag, D. P. (2013). The climate of the Late Cretaceous: New insights from the application of the carbonate clumped isotope thermometer to Western Interior Seaway macrofossil. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, 51-65.
- Desegaulx, P., and Brunet, M. F. (1990). Tectonic subsidence of the Aquitaine basin since Cretaceous times. *Bulletin de la Société géologique de France*, 8, 295-306.
- Diester-Haass, L., Billups, K., Gröcke, D. R., François, L., Lefebvre, V., and Emeis, K. C. (2009). Mid-Miocene paleoproductivity in the Atlantic Ocean and implications for the global carbon cycle. *Paleoceanography*, 24(1).
- Douglas, P., Ivany, L. C., Keating-Bitonti, C. R., Pagani, M., and Affek, H. P. (2011). Eocene sea surface temperature reconstructions from bivalve clumped isotope measurements. *CBEP*, 66.
- Ducasse, O. and Cahuzac, B. (1997). Les ostracodes indicateurs des paléoenvironnements au miocène moyen (Serravallien) en aquitaine (Sud-Ouest de la France). *Revue de Micropaléontologie* 40, 141–166.
- Eiler, J. M., Bonifacie, M., and Daëron, M. (2009). ‘Clumped isotope’ thermometry for high-temperature problems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(13), A322-A322.
- El Meknassi, S., Dera, G., Cardone, T., De Rafélis, M., Brahmi, C., and Chavagnac, V. (2018). Sr isotope ratios of modern carbonate shells: Good and bad news for chemostratigraphy. *Geology*, 46(11), 1003-1006.
- Epstein, B.L., D'Hondt, S., Quinn, J.G., Zhang, J.P., and Hargraves, P.E., (1998). An effect of dissolved nutrient concentrations on alkenone based temperature estimates. *Paleoceanography*, 13: 122-126.
- Epstein, B.L., D'Hondt, S., and Hargraves, P.E. (2001). The possible metabolic role of C37 alkenones in *Emiliania huxleyi*. *Organic Geochemistry*, 32: 867-875.
- Fillon, C., Gautheron, C., and van der Beek, P. (2013). Oligocene–Miocene burial and exhumation of the Southern Pyrenean foreland quantified by low-temperature thermochronology. *Journal of the Geological Society*, 170(1), 67-77.
- Folliot, M., Pujol, C., Cahuzac, B. and Alvinerie, J. (1993). Nouvelles données sur le Miocène moyen marin (“Sallomacien”) de Gironde (Bassin d’Aquitaine-France), Approche des paléoenvironnements. *Ciências da Terra / Earth Sciences Journal* 12.
- Galeotti, S., DeConto, R., Naish, T., Stocchi, P., Florindo, F., Pagani, M., Barrett, P., Bohaty, S.M., Lanci, L., Pollard, D., Sandroni, S., Talarico, F.M., and Zachos, J.C. (2016). Antarctic Ice Sheet variability across the Eocene-Oligocene boundary climate transition. *Science*, 352(6281), 76-80.
- Gasson, E., DeConto, R. M., Pollard, D., and Levy, R. H. (2016). Dynamic Antarctic ice sheet during the early to mid-Miocene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(13), 3459-3464.

- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, W., Schauble, E. A., Schrag, D., and Eiler, J. M. (2006). ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals: a new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6), 1439-1456.
- Gradstein, F. M., Ogg, J. G., Schmitz, M., and Ogg, G. (Eds.). (2012). *The geologic time scale 2012*. elsevier.
- Grossman, E. L., and Ku, T. L. (1986). Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects. *Chemical Geology*, 59(1), 59-74.
- Gutián, J., Phelps, S., Polissar, P. J., Ausín, B., Eglinton, T. I., and Stoll, H. M. (2019). Midlatitude Temperature Variations in the Oligocene to Early Miocene. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 34(8), 1328-1343.
- Henkes, G. A., Passey, B. H., Grossman, E. L., Shenton, B. J., Yancey, T. E., and Pérez-Huerta, A. (2018). Temperature evolution and the oxygen isotope composition of Phanerozoic oceans from carbonate clumped isotope thermometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 490, 40-50.
- Herbert, T. D., Lawrence, K. T., Tzanova, A., Peterson, L. C., Caballero-Gill, R., and Kelly, C. S. (2016). Late Miocene global cooling and the rise of modern ecosystems. *Nature Geoscience*, 9(11), 843-847.
- Holbourn, A., Kuhnt, W., Schulz, M., Flores, J. A., and Andersen, N. (2007). Orbitally-paced climate evolution during the middle Miocene “Monterey” carbon-isotope excursion. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(3-4), 534-550.
- Holbourn, A., Kuhnt, W., Lyle, M., Schneider, L., Romero, O., and Andersen, N. (2014). Middle Miocene climate cooling linked to intensification of eastern equatorial Pacific upwelling. *Geology*, 42(1), 19-22.
- Holbourn, A., Kuhnt, W., Kochhann, K. G., Andersen, N., and Sebastian Meier, K. J. (2015). Global perturbation of the carbon cycle at the onset of the Miocene Climatic Optimum. *Geology*, 43(2), 123-126.
- Huyghe, D., Lartaud, F., Emmanuel, L., Merle, D., and Renard, M. (2015). Palaeogene climate evolution in the Paris Basin from oxygen stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) compositions of marine molluscs. *Journal of the Geological Society*, 172(5), 576-587.
- Ingram, B. L., and Sloan, D., (1992). Strontium isotopic composition of estuarine sediments as paleosalinity-paleoclimate indicator: *Science*, v. 255, p. 68-72.
- Jiménez-Moreno, G., and Suc, J. P. (2007). Middle Miocene latitudinal climatic gradient in Western Europe: evidence from pollen records. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 253(1-2), 208-225.
- Kirby, M. X., Soniat, T. M., and Spero, H. J. (1998). Stable isotope sclerochronology of Pleistocene and Recent oyster shells (*Crassostrea virginica*). *Palaios*, 13(6), 560-569.

- Klein, R. T., Lohmann, K. C., and Thayer, C. W. (1996). Bivalve skeletons record sea-surface temperature and $\delta^{18}\text{O}$ via Mg/Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios. *Geology*, 24(5), 415-418.
- Kobashi, T., and Grossman, E. L. (2003). The oxygen isotopic record of seasonality in *Conus* shells and its application to understanding late middle Eocene (38 Ma) climate. *Paleontological Research*, 7(4), 343-355.
- Langlet, D., Alunno-Bruscia, M., de Rafélis, M., Renard, M., Roux, M., Schein, E., and Buestel, D. (2006). Experimental and natural manganese-induced cathodoluminescence in the shell of the Japanese oyster *Crassostrea gigas* (Thunberg, 1793) from Thau Lagoon (Hérault, France): ecological and environmental implications.
- Lartaud, F., Langlet, D., De Rafelis, M., Emmanuel, L., and Renard, M. (2006). Mise en évidence de rythmicité saisonnière dans la coquille des huîtres fossiles *Crassostrea aginensis* Tournouer, 1914 (Aquitainien) et *Ostrea bellovacina* Lamarck, 1806 (Thanétien). Approche par cathodoluminescence et par sclérochronologie. *Geobios*, 39(6), 845-852.
- Lartaud, F., De Rafélis, M., Ropert, M., Emmanuel, L., Geairon, P., and Renard, M. (2010). Mn labelling of living oysters: artificial and natural cathodoluminescence analyses as a tool for age and growth rate determination of *C. gigas* (Thunberg, 1793) shells. *Aquaculture*, 300(1-4), 206-217.
- Lear, C. H., Bailey, T. R., Pearson, P. N., Coxall, H. K., and Rosenthal, Y. (2008). Cooling and ice growth across the Eocene-Oligocene transition. *Geology*, 36(3), 251-254.
- Lear, C. H., Coxall, H. K., Foster, G. L., Lunt, D. J., Mawbey, E. M., Rosenthal, Y., Sosdian, S.M., Thomas, E., and Wilson, P. A. (2015). Neogene ice volume and ocean temperatures: Insights from infaunal foraminiferal Mg/Ca paleothermometry. *Paleoceanography*, 30(11), 1437-1454.
- Liu, Z., Pagani, M., Zinniker, D., DeConto, R., Huber, M., Brinkhuis, H., Shah, S.R., Leckie, M., and Pearson, A. (2009). Global cooling during the Eocene-Oligocene climate transition. *Science*, 323(5918), 1187-1190.
- Liu, Z., He, Y., Jiang, Y., Wang, H., Liu, W., Bohaty, S. M., and Wilson, P. A. (2018). Transient temperature asymmetry between hemispheres in the Palaeogene Atlantic Ocean. *Nature Geoscience*, 11(9), 656-660.
- Locarnini, R. A., Mishonov, A. V., Antonov, J. I., Boyer, T. P., Garcia, H. E., Baranova, O. K., Zweng, M. M., Paver, C. R., Reagan, J. R., Johnson, D. R., Hamilton, M., and Seidov, D. (2013). World ocean atlas 2013. *Volume 1, Temperature*.
- Londeix, L. (1991). Actualisation de quelques coupes classiques du Miocène inférieur et moyen bordelais (France). *Bulletin de la Société linnéenne de Bordeaux*, 19(2), 59-74.
- Londeix, L. (2018). Guide d'excursion : interprétation tectonique du Miocène Bordelais. 37pp.
- Meckler, A. N., Ziegler, M., Millán, M. I., Breitenbach, S. F., and Bernasconi, S. M. (2014). Long-term performance of the Kiel carbonate device with a new correction scheme for

- clumped isotope measurements. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28(15), 1705-1715.
- Miller, K. G., Wright, J. D., and Fairbanks, R. G. (1991). Unlocking the icehouse: Oligocene-Miocene oxygen isotopes, eustasy, and margin erosion. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 96(B4), 6829-6848.
- Mouchi, V., Briard, J., Gaillot, S., Argant, T., Forest, V., and Emmanuel, L. (2018). Reconstructing environments of collection sites from archaeological bivalve shells: Case study from oysters (Lyon, France). *Journal of Archaeological Science: Reports*, 21, 1225-1235.
- Nayar, K. G., Panchanathan, D., McKinley, G. H., and Lienhard, J. H. (2014). Surface tension of seawater. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 43(4), 043103.
- Nolf, D., Steurbaut, É. and Cahuzac, B. (2002). Progrès récents dans la connaissance des gisements cénozoïques en aquitaine méridionale (Chalosse, Béarn et Bas-Adour; SW France). *Revue de Micropaléontologie* 45, 169–194.
- Ohno, T., and Hirata, T. (2007). Simultaneous determination of mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of strontium in geochemical samples by multiple collector-ICP-mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 23(11), 1275-1280.
- Oyen, C. W., and Portell, R. W. (1996). A New Species of Rhyncholampas (Echinoidea: Cassidulidae) from the Chipola Formation: The First Confirmed Member of the Genus from the Miocene of the Southeastern USA and the Caribbean. *Tulane Studies in Geology and Paleontology*, 29(2).
- Pagani, M., Arthur, M. A., and Freeman, K. H. (1999). Miocene evolution of atmospheric carbon dioxide. *Paleoceanography*, 14(3), 273-292.
- Palmer, M. R., and Elderfield, H. (1985). Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr. *Nature*, 314(6011), 526-528.
- Parize, O., Mulder, T., Cahuzac, B., Fiet, N., Londeix, L. and Rubino, J.-L. (2008). Sedimentology and sequence stratigraphy of Aquitanian and Burdigalian stratotypes in the Bordeaux area (southwestern France). *Comptes Rendus Geoscience* 340, 390–399.
- Passey, B. H., and Henkes, G. A. (2012). Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 351, 223-236.
- Pekar, S. F., and DeConto, R. M. (2006). High-resolution ice-volume estimates for the early Miocene: Evidence for a dynamic ice sheet in Antarctica. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 231(1-2), 101-109.
- Peral, M., Daëron, M., Blamart, D., Bassinot, F., Dewilde, F., Smialkowski, N., Isguder, G., Bonnin, J., Jorissen, F., Kissel, C., Michel, E., Vasquez Riveiros, N., and Waelbroeck, C. (2018). Updated calibration of the clumped isotope thermometer in planktonic and benthic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239, 1-16.

- Popp, B.N., Prah, F.G., Wallsgrove, R.J., and Tanimoto, J., (2006). Seasonal patterns of alkenone production in the subtropical oligotrophic north Pacific. *Paleoceanography*, 21.
- Pound, M. J., Haywood, A. M., Salzmann, U., and Riding, J. B. (2012). Global vegetation dynamics and latitudinal temperature gradients during the Mid to Late Miocene (15.97–5.33 Ma). *Earth-Science Reviews*, 112(1-2), 1-22.
- Prah, F.G., Wolfe, G.V., and Sparrow, M.A., (2003). Physiological impacts on alkenone paleothermometry. *Paleoceanography*, 18.
- Prah, F.G., Rontani, J.-F., Volkman, J.K., Sparrow, M.A., and Royer, I.M., (2006). Unusual C35 and C36 alkenones in a paleoceanographic benchmark strain of *Emiliania huxleyi*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 2856-2867.
- Puri, H. S. (1954). Contribution to the study of the Miocene of the Florida Panhandle. *Florida Geological Survey, Geological Bulletin* 36:1–345.
- Puri, H. S. (1956). Two new Tertiary ostracode genera from Florida. *Journal of Paleontology*, 274-277.
- de Rafélis, M., Renard, M., Emmanuel, L., and Durlet, C. (2000). Apport de la cathodoluminescence à la connaissance de la spéciation du manganèse dans les carbonates pélagiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 330(6), 391-398.
- Railsback, L. B., Anderson, T. F., Ackerly, S. C., and Cisne, J. L. (1989). Paleoceanographic modeling of temperature-salinity profiles from stable isotopic data. *Paleoceanography*, 4(5), 585-591.
- Schauble, E. A., Ghosh, P., and Eiler, J. M. (2006). Preferential formation of ^{13}C – ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(10), 2510-2529.
- Schöne, B. R., and Giere, O. (2005). Growth increments and stable isotope variation in shells of the deep-sea hydrothermal vent bivalve mollusk *Bathymodiolus brevior* from the North Fiji Basin, Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 52(10), 1896-1910.
- Serrano, O., Guillocheau, F. and Leroy, E. (2001). Évolution du bassin compressif Nord-Pyrénéen au Paléogène (bassin de l'Adour) : contraintes stratigraphiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 332, 37–44.
- Stenzel, H.B. (1971). Oysters. In Treatise in Invertebrate Paleontology, Mollusca 6, Bivalvia (ed. R.C. Moore), *Geological Society of America, University of Kansas*, pp. 271.
- Steuber, T., Rauch, M., Masse, J. P., Graaf, J., and Malkoč, M. (2005). Low-latitude seasonality of Cretaceous temperatures in warm and cold episodes. *Nature*, 437(7063), 1341-1344.

- Stolper, D. A., and Eiler, J. M. (2016). Constraints on the formation and diagenesis of phosphorites using carbonate clumped isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 181, 238-259.
- Super, J. R., Thomas, E., Pagani, M., Huber, M., O'Brien, C., and Hull, P. M. (2018). North Atlantic temperature and $p\text{CO}_2$ coupling in the early-middle Miocene. *Geology*, 46(6), 519-522.
- Super, J. R., Thomas, E., Pagani, M., Huber, M., O'Brien, C. L., and Hull, P. M. (2020). Miocene Evolution of North Atlantic Sea Surface Temperature. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 35(5), e2019PA003748.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G., Diener, A., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O., Strauss, H. (1999). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical geology*, 161(1-3), 59-88.
- Versteegh, G.J.M., Riegman, R., de Leeuw, J.W., and Jansen, J.H.F. (2001). U^{K}_{37} values for *Isochrysis galbana* as a function of culture temperature, light intensity and nutrient concentrations. *Organic Geochemistry*, 32: 785-794.
- Vokes, E. H. (1989). An overview of the Chipola Formation, northwestern Florida. *Tulane Studies in Geology and Paleontology*, 22(1).
- Weisbord, N. E. (1971). Corals from the Chipola and Jackson Bluff formations of Florida.
- Widerlund, A., and Andersson, P. S. (2006). Strontium isotopic composition of modern and Holocene mollusc shells as a palaeosalinity indicator for the Baltic Sea. *Chemical Geology*, 232(1-2), 54-66.
- de Winter, N. J., Vellekoop, J., Vorsselmans, R., Golreihan, A., Soete, J., Petersen, S. V., Meyer, K.W., Casadio, S., Speijer, R.P., and Claeys, P. (2018). An assessment of latest Cretaceous *Pycnodonte vesicularis* (Lamarck, 1806) shells as records for palaeoseasonality: a multi-proxy investigation.
- de Winter, N., Müller, I., Kocken, I., Thibault, N., Ullmann, C. V., Farnsworth, A., Lunt, D. J., Claeys, P., and Ziegler, M. (2020). First absolute seasonal temperature estimates for greenhouse climate from clumped isotopes in bivalve shells.
- Wright, J. D., Miller, K. G., and Fairbanks, R. G. (1992). Early and middle Miocene stable isotopes: implications for deepwater circulation and climate. *Paleoceanography*, 7(3), 357-389.
- Yamamoto, M., Shiraiwa, Y., and Inouye, I., (2000). Physiological responses of lipids in *Emiliana huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica* (Haptophyceae) to growth status and their implications for alkenone paleothermometry. *Organic Geochemistry*, 31: 799-811.
- Yeghicheyan, D., Bossy, C., Bouhnik Le Coz, M., Douchet, C., Granier, G., Heimburger, A., Lacan, F., Lanzanova, A., Rousseau, T., Seidel, J., Tharaud, M., Candaudap, F., Chmeleff, J., Cloquet, C., Delpoux, S., Labatut, M., Losno, R., Pradoux, C., Sivry, Y.,

- and Sonke, J.E., (2013). A compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water reference material SLRS-5 (NRC-CNRC). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(4), 449-467.
- Zachos, J. C., Quinn, T. M., and Salamy, K. A. (1996). High-resolution (104 years) deep-sea foraminiferal stable isotope records of the Eocene-Oligocene climate transition. *Paleoceanography*, 11(3), 251-266.
- Zachos, J. C., Dickens, G. R., and Zeebe, R. E. (2008). An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature*, 451(7176), 279-283.
- Zaky, A. H., Brand, U., Buhl, D., Blamey, N., Bitner, M. A., Logan, A., Gaspard, D., and Popov, A. (2019). Strontium isotope geochemistry of modern and ancient archives: tracer of secular change in ocean chemistry. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 56(3), 245-264.

V.4. Conclusion

Cette nouvelle étude des changements paléoclimatiques et paléoenvironnementales du Miocène dans l'Océan Atlantique Nord permet de combler les lacunes de données de température présentes au cours de cette période de l'ère Cénozoïque.

Ces nouvelles données de paléotempératures en milieu côtier obtenues à partir de mesures de Δ_{47} sur des coquilles de bivalves récoltées de part et d'autre de l'Océan Atlantique Nord (entre 30 et 45°N) dans le Bassin aquitain (Sud-Ouest de la France) et dans la Carrière de Willacoochee (Sud-Ouest de la Georgie, Etats-Unis) à permis de mettre en évidence un réchauffement de l'ordre de 6°C au cours du Langhien, pouvant correspondre à l'Optimum Climatique du Miocène Moyen (MMCO) suivi par un refroidissement de près de 9°C correspondant à la Transition Climatique du Miocène Moyen. Ces paléotempératures obtenues à partir du même protocole que celles présentées dans l'article consacré à l'expression du Miocène au Nord-Ouest de la Mer Méditerranée nous permet de comparer ces deux signaux climatiques. Le réchauffement enregistré au cours du MMCO dans le Bassin Aquitain est concomittant au refroidissement présent au niveau des sites d'étude Méditerranéens. Cette évolution différente est marquée par un écart des températures enregistrées supérieure à 10°C entre ces deux localités situées à la même latitude. Cela démontre bien la complexité des environnements côtiers et la variabilité dans la réponse locale des environnements côtiers au cours des changements climatiques globaux.

Les nouvelles données de paléosalinité obtenues à partir du couplage $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} témoignent d'une stabilité au cours du temps de part et d'autre de l'Océan Atlantique Nord avec des valeurs comprises entre 31 et 35 ‰, typique d'un environnement marin ouvert à salinité normale. En comparant ces données avec celles publiées pour les sites localisés au Nord-Ouest de la Mer Méditerranée, certaines disparités sont nettement visibles. En effet, les sites du Sud de la France montrent d'importantes fluctuations de la salinité entre 28 et 38 ‰ qui impliqueraient un effet régional prédominant et un impact majeur du cycle hydrologique local sur la salinité de l'eau de mer de cette région. Cette différence en terme de variation de salinité entre les sites appartenant à un océan ouvert et les sites appartenant à une mer semi-fermée permet de mettre en évidence le lien non négligeable entre les flux continentaux et les environnements côtiers pouvant être sujet à de nombreuses variations environnementales associés à des changements climatiques (baisse du niveau marin, changements de circulation

océaniques, intensification du lessivage continentale, modification du système fluvial continental etc...).

Ces données de température provenant de mesure de Δ_{47} sur des bivalves ayant vécu en milieu côtier peuvent être également comparées aux données de températures produites à partir de mesure de Tex_{86} et U^k_{37} pour des sites également présents dans l'Océan Atlantique Nord. Même si la tendance climatique à long terme au cours du Miocène est similaire pour le marqueur isotopique que pour les marqueurs organiques une différence de près de 10°C est notée. En effet, les températures de surface déduites du Tex_{86} et U^k_{37} sont systématiquement plus chaudes par rapport aux températures côtières provenant des mesures de Δ_{47} . Cette différence permet de soulever de nombreuses questions sur la notion de reconstruction des températures marines de surface. Il est aujourd'hui impossible de savoir si l'on compare les mêmes températures sachant que de nombreuses incertitudes existent encore sur l'utilisation de ces marqueurs paléoclimatiques et notamment sur leur cadre spatio-temporel (localité exacte, profondeur, saisonnalité etc...). Il peut être en effet complexe de déterminer des profondeurs de vie pour des organismes fossiles, la gamme d'incertitude sur la profondeur rend donc incertaines les températures reconstruites sachant que la température de l'eau de mer varie en fonction de la profondeur. De plus, concernant les marqueurs organiques, ils sont produits par le phytoplancton en surface mais peuvent éventuellement subir des déplacements latéraux liés aux courants de surface capable de déplacer de la matière organique sur plusieurs milliers de kilomètres. Ainsi la température calculée à partir des marqueurs organiques peut ne pas correspondre à la température réelle du site à l'époque considérée mais à un site localisé à plus basse latitude par exemple. Enfin, les températures marines de surface proposées dans la littérature sont généralement considérées comme des températures moyennées sur l'année alors que les marqueurs organiques, d'où proviennent ces températures, sont principalement produits lors des blooms planctoniques qui apparaissent aux cours des mois de printemps et d'été. Les paléotempératures découlant de l' U^k_{37} et du Tex_{86} correspondraient donc à des températures d'été plutôt qu'à des températures annuelles. C'est aussi le cas pour la plupart des bivalves qui vont croître plus facilement pendant les mois d'été que pendant les mois d'hiver. Ainsi les marqueurs géochimiques thermodépendants utilisés sur des coquilles de bivalves donneront des températures principalement estivales.

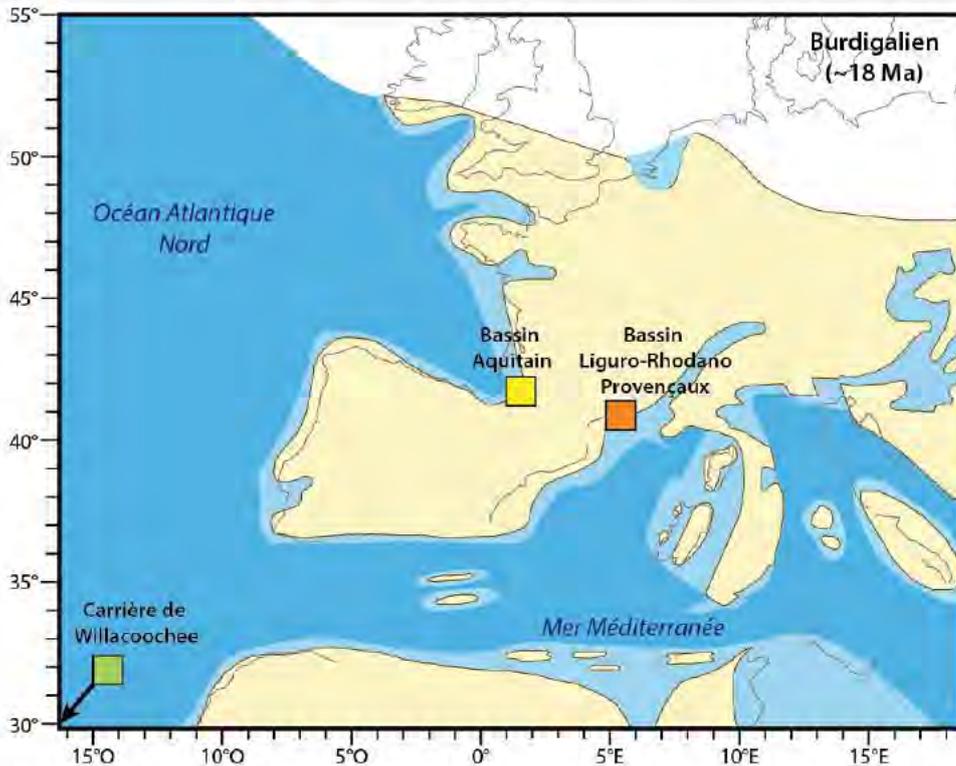
Pour conclure, toutes ces études paléoclimatiques et paléoenvironnementales en Hémisphère Nord permettent de combler de nombreuses lacunes bibliographiques et de mieux comprendre l'expression de ces changements climatiques Miocène en domaine côtier. Ce

chapitre permet de mettre en évidence la complexité de ces environnements influencés à la fois par le domaine marin mais aussi par le domaine continentale et de montrer l'importante variabilité des enregistrements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux dans ce type d'environnement. Les études en domaine côtier restent indispensables pour mieux comprendre notre système climatique actuel notamment en ce qui concerne les climats régionaux et les effets locaux pouvant affecter une région en réponse à de potentiels changements climatiques globaux.

Ce qu'il faut retenir sur :
L'expression des changements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux
au Miocène Moyen dans les environnements côtiers

Bassin Aquitain et Floride
Océan Atlantique Nord

Bassin Liguro-Rhodano Provençal
Mer Méditerranée



Mise en évidence d'une augmentation des $T(^{\circ}\text{C})$ côtières de 6°C au cours du Langhien correspondant au MMCO suivi d'une chute des $T(^{\circ}\text{C})$ de l'ordre de 9°C au Serravalien correspondant au MMCT dans le Bassin Aquitain.

Stabilité des paléosalinités comprises entre 31 et 35 ‰ au Miocène moyen dans des environnements côtiers marins ouverts (Bassin Aquitain et Floride), en adéquation avec un impact continental limité souligné par les valeurs en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ similaire au signal global en strontium de l'eau de mer de cette époque.

Mise en évidence d'un refroidissement des $T(^{\circ}\text{C})$ côtières de l'ordre de 10°C concomittant à l'Optimum Climatique du Miocène Moyen au niveau des sites du Nord-Ouest de la Mer Méditerranée.

Importante variabilité des paléosalinités comprises entre 28 et 38 ‰ pour le Miocène Inf. et Moy. impliquant un effet régional prédominant et un impact majeur du cycle hydrologique locale dans les environnements côtiers de mer semi-fermée.

Différence de près de 10°C des températures côtières au cours du MMCO entre les sites du Bassin Aquitain et du Bassin Rhodano-Provençal situés à des latitudes similaires.

Environnements côtiers pouvant être sujet à de nombreuses variations environnementales associées à des changements climatiques, variations du niveau marin, changements de circulation océanique, intensification du lessivage continentale, modification du système fluvial.

Mise en évidence de la complexité des environnements côtiers du fait de l'importante variabilité dans la réponse local à des changements climatiques globaux.

Chapitre VI

Comparaison modèles – données à la Transition
Éocène-Oligocène et au Miocène moyen

VI.1. Les domaines côtiers : zone de transition entre le domaine continental et le domaine marin

VI.1.1. Comparaison des données de SSTs et des températures côtières

La majorité des données de températures marines de surfaces en hémisphère Nord entre 10 et 45 Ma sont issues des marqueurs organiques Tex⁸⁶ et U^k₃₇ ainsi que, plus rarement, de mesures du rapport élémentaire Mg/Ca réalisées sur des foraminifères planctoniques (Figure VI.1).

Malgré la différence dans le nombre de données de température existant dans la littérature entre la Transition Éocène-Oligocène et le Miocène moyen, des traitements statistiques peuvent être réalisés en fonction de la latitude afin de mettre en évidence l'évolution à long terme des températures marines de surface de l'Océan Atlantique Nord au cours de ces périodes clés du Cénozoïque. Les traitements statistiques ont été réalisés à partir de la fonction « *locally.weighted.polynomial* » du package SiZer (Sonderegger et Sonderegger, 2018) du logiciel de programmation R (R Core Team, 2018) qui consiste à proposer un lissage sur des données bivariées (SST, Age) en utilisant une régression de Kernel. Cette régression non-paramétrique est une forme d'analyse de la régression dans laquelle la fonction d'estimation est proposée selon les informations provenant des données. Ce type de régression exige donc une taille d'échantillons suffisante afin de fournir la structure et les estimations du modèle. Il est aussi possible d'ajuster la taille de la bande passante (h) en fonction de la taille de l'échantillon, concernant les données de SSTs, une bande passante de 1 Ma a été choisie où les lissages et leurs intervalles de confiances sont représentés en bleu foncé pour les hautes latitudes Nord (entre 50 et 70°N) et en bleu clair pour les moyennes latitudes Nord (entre 35 et 45°N) sur la Figure VI.1. Le traitement statistique aux hautes latitudes Nord a été réalisé sur les données de SSTs proposées pour les sites Kysing-4, 913, 336 et 982 (Liu et al., 2009 ; Śliwińska et al., 2019 ; Super et al., 2020) et le traitement statistique aux moyennes latitudes Nord a été réalisé sur les données de SSTs provenant des sites 1404, 1406 et 608 (Liu et al., 2018 ; Super et al., 2018 ; Guitián et al., 2019). Concernant les sites 998, 628 (Liu et al., 2009) et SSQ (Wade et al., 2012) appartenant aux basses latitudes (entre 15 et 30°N), aucun traitement statistique n'a pu être réalisé car l'enregistrement autour de la Transition Éocène-Oligocène est trop court pour l'observation de tendance à long terme avec une bande passante à 1 Ma. Le site 903 (Liu et al., 2009) situé à proximité du site 1404 de moyenne latitudes Nord a également été exclu du traitement statistique du fait de sa mauvaise résolution temporelle.

Cette compilation des températures de surface dans l’Océan Atlantique Nord permet de mettre en évidence une certaine dissymétrie des enregistrements à long terme (> 1 Ma) entre les hautes et les moyennes latitudes Nord à la Transition Éocène-Oligocène. Les données provenant des sites Kysing-4 (Śliwińska et al., 2019), 913 et 336 (Liu et al., 2009) appartenant aux hautes latitudes Nord (entre 50 et 70°N) montrent une diminution des températures marines plus précoce, dès 40 Ma, avec une amplitude plus importante représentée par une chute de l’ordre de 10°C par rapport à celle observée au niveau du site 1404 (Liu et al., 2018) aux moyennes latitudes (entre 35 et 45°N). Ces données correspondent à une chute limitée des températures à partir de la Transition Éocène-Oligocène (autour de 34 Ma).

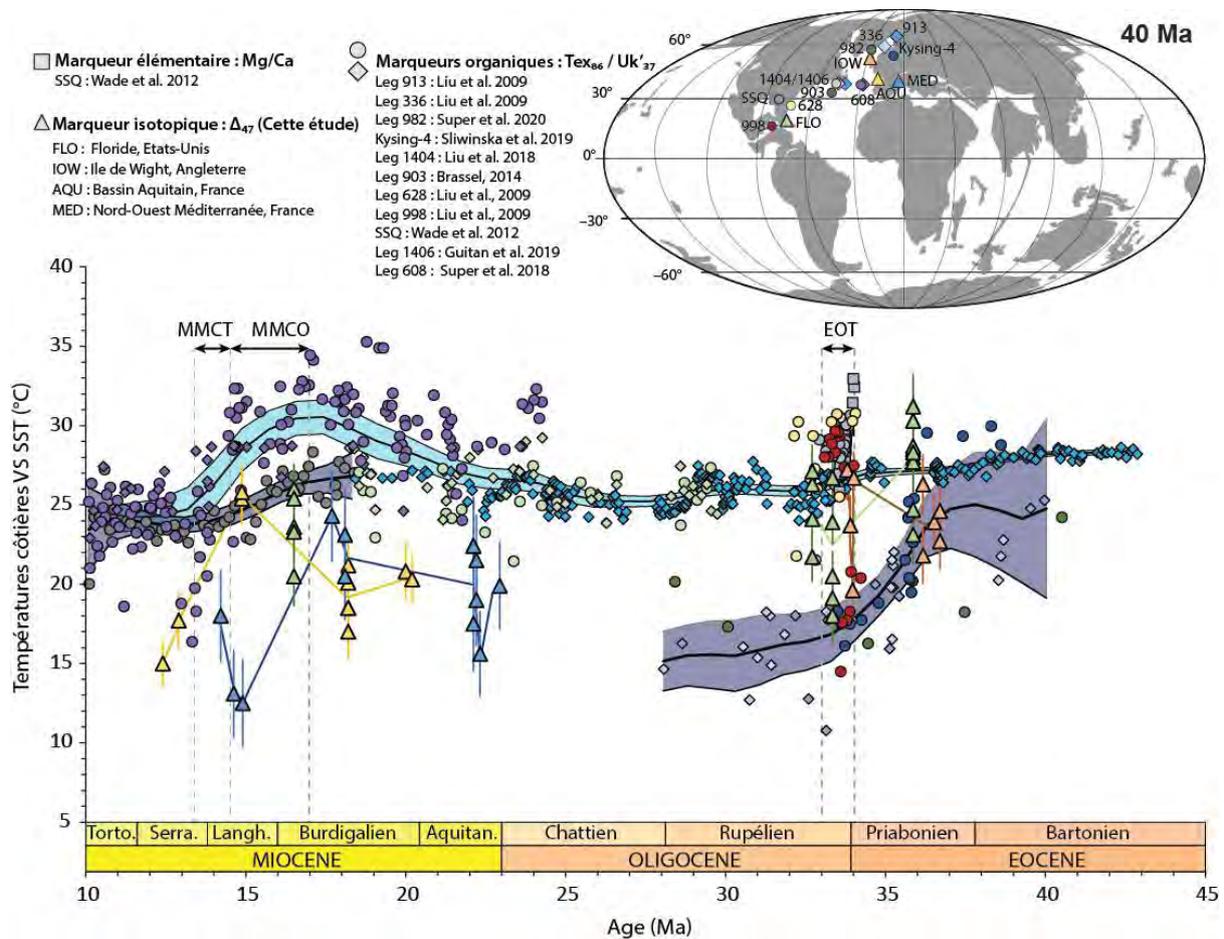


Figure VI.1 : Comparaison des températures côtières reconstruites avec les températures marines de surface (SSTs) dans la littérature entre la Transition Éocène-Oligocène et le Miocène moyen de l’Hémisphère Nord. Les tendances à long terme ont été obtenues à partir de moyennes glissantes réalisées grâce à la fonction « locally.weighted.polynomial » du package SiZer du logiciel R pour les SSTs des hautes latitudes Nord (Lissage bleu foncé ; Sites Kysing-4 ; 913 ; 336 et 982) et pour les SSTs des moyennes latitudes Nord (Lissage bleu clair ; Sites 1406 ; 1404 et 608) en utilisant une bande passante de 1 Ma.

En comparant ces données de températures marines présentes dans la littérature et les données de températures côtières proposées dans le chapitre IV, il est possible de mettre en évidence des similitudes et des différences entre ces enregistrements autour de la Transition Éocène-Oligocène.

Les données de températures côtières enregistrées au niveau de l'Île de Wight sont intermédiaires entre les SSTs enregistrées au niveau des sites localisés à des latitudes plus élevées (Sites Kysing-4, 913 et 336 ; Liu et al., 2009 ; Śliwińska et al., 2019) et celles enregistrées au niveau des sites de plus basse latitudes (Sites 1404 ; Liu et al., 2018). Ces températures côtières se rapprochent davantage des SSTs enregistrées au niveau des sites de hautes latitudes de l'hémisphère nord (50-70°N ; Figure VI.1 ; enveloppe bleu foncée) à l'Eocène supérieur. En revanche, elles tendent à être supérieures aux SSTs enregistrées au niveau de ces sites autour de 34 Ma, et à se rapprocher davantage des SST enregistrées au niveau des sites de moyennes latitudes (40°N ; Figure VI.1 ; enveloppe bleu claire). Les données de température côtières provenant de Floride pendant la Transition Éocène-Oligocène s'inscrivent entre les SSTs de hautes latitudes et de moyennes latitudes Nord. A l'inverse de l'Île de Wight, les températures côtières semblent plus fraîches que ce qui est attendu par rapport aux études paléoclimatiques réalisées pour les sites 998, 628 et SSQ (Liu et al., 2009 ; Wade et al., 2012) localisés aux basses latitudes Nord entre 15 et 30°N. Cependant, un retour vers des températures côtières légèrement plus chaudes est observé en Floride après la Transition Éocène-Oligocène rapprochant ces nouvelles données de celles proposées pour les sites de basses et moyennes latitudes (Figure VI.1).

Il est également important de noter que les températures côtières plus chaudes reconstruites pour l'Île de Wight (Angleterre) et les températures côtières plus fraîches reconstruites pour la Floride (États-Unis), par rapport aux SSTs proposées pour les latitudes concernées, occasionnent une absence de contraste latitudinal entre ces deux localités pourtant éloignées de près de 30° en latitude. Ceci est en opposition du contraste de l'ordre de 10°C observé dans les données de SSTs de la littérature après la Transition Éocène-Oligocène (Figure VI.1). Cette similitude des températures côtières entre ces deux sites peut être due au type d'environnement auquel ils appartiennent. Les environnements côtiers qu'ils soient ouverts comme la Floride ou restreints comme l'Île de Wight font l'objet d'une grande sensibilité aux variations paléoclimatiques locales ou régionales mais aussi aux variations de circulations océanographiques de surface à proximité des côtes pouvant transporter des masses d'eaux froides ou chaudes.

A l'inverse de la Transition Éocène-Oligocène les données de températures marines de surface restent peu nombreuses pour le Miocène moyen. Seul les sites 608 aux moyennes latitudes Nord (entre 35 et 45°N) et 982 aux hautes latitudes Nord (entre 50 et 70°N) couvrent la totalité des deux changements climatiques du Miocène : l'Optimum Climatique du Miocène Moyen (MMCO) et la Transition Climatique du Miocène Moyen (MMCT ; Figure VI.1). Au regard du signal climatique Miocène très local observé en Mer Méditerranée, la comparaison entre les nouvelles données de températures côtières découlant de mesures de Δ_{47} sur des bivalves avec les températures marines de surface provenant des marqueurs organiques de la littérature sera réalisée uniquement sur les données issues du Bassin Aquitain couvrant le MMCO et le MMCT. Ainsi cette comparaison entre températures côtières et températures marines de surface met en évidence des tendances climatiques similaires représentées par une augmentation des températures au cours du MMCO et une diminution des températures au cours du MMCT (Figure VI.1).

Cependant, certaines divergences sont à noter entre les signaux de températures notamment sur des différences de valeurs absolues de ces derniers pour des sites localisés aux moyennes latitudes Nord. Cet écart entre les températures côtières plus fraîches du Bassin Aquitain et les températures marines de surface plus chaudes du site 608 (Super et al., 2018) de l'ordre de 5 à 10°C reste significatif. L'augmentation de température mis en évidence pour le MMCO est du même ordre de grandeur, d'environ 6°C, pour le Bassin Aquitain et le site 608 (Super et al., 2018) ce qui est cohérent pour des sites très proches géographiquement. Le MMCT semble s'enregistrer plus tardivement dans le domaine côtier avec une diminution des températures débutant à partir du Langhien supérieur alors que celle-ci débute dès le Langhien inférieur au niveau du site 608. La diminution des températures n'est également pas de la même amplitude entre les deux environnements. Contrairement au MMCO, la chute des températures côtières est plus importante, de l'ordre de 10°C, par rapport à la chute observée pour les SSTs des sites 608 et 982 qui n'est que de 6 et 3°C respectivement. La différence liée au « timing » des événements dans cette comparaison peut être expliquée simplement par la différence de résolution entre les températures côtières et les SSTs. Les SSTs obtenues sur les forages 608 et 982 montrent une excellente résolution temporelle par rapport aux températures côtières calculées à partir de mesures de Δ_{47} sur des bivalves récoltés sur différents affleurements du Bassin Aquitain. En incluant les données de moyennes latitudes Nord provenant de la Mer Méditerranée (à l'exception des températures côtières langhiennes) et basses latitudes Nord de Floride aux températures côtières présentées pour le Bassin Aquitain, celles-ci restent toujours

plus fraîches que les données de SSTs provenant des marqueurs organiques. Même les SSTs proposées pour le site 982 localisé à une haute latitude proche des 60°N (Super et al., 2020), donc bien supérieures à nos sites d'études, restent supérieures aux températures côtières (Figure VI.1). Cette différence entre les températures côtières plus fraîches et les SSTs plus chaudes peut avoir plusieurs raisons notamment les biais liés aux marqueurs de température utilisés qui sont décrit dans le chapitre V ou une influence non négligeable du continent avec des arrivées d'eaux froides dans les environnements côtiers par les fleuves, rivières, décharges d'eaux souterraines ou encore la présence d'upwelling faisant remonter des eaux de fond plus fraîches en surface.

À l'exception de l'Éocène supérieur où les températures côtières semblent similaires aux SSTs, les données de températures côtières sont soit plus chaudes soit plus froides par rapport aux SSTs proposées dans la littérature à une latitude considérée. De ce fait, aucun lien n'est mis en évidence dans cette étude entre le type d'environnement côtier considéré, qu'il soit ouvert ou restreint, et l'expression des températures côtières. Concernant les environnements restreints (Ile de Wight) ou de mer semi-fermée (Nord-Ouest de la Mer Méditerranée) les températures côtières sont soit trop chaudes, soit trop froides par rapport aux SSTs de la littérature. De même pour les environnements côtiers caractérisés comme ouverts (Bassin Aquitain et Floride), pourtant davantage propices à l'enregistrement des variations climatiques globales, les températures côtières restent plus fraîches que les SSTs proposées dans la littérature. Sans oublier les biais liés aux différents marqueurs paléoclimatiques pouvant expliquer ces différences entre les températures marines de surface et les températures côtières largement développés dans le chapitre V, l'impact continental sur le domaine littoral reste non négligeable. Ainsi nous allons donc nous intéresser à la place des températures atmosphériques par rapport aux les températures côtières reconstruites afin de mieux cerner l'implication du domaine continental sur le domaine côtier.

VI.1.2. Comparaison des données de MAT et des températures côtières

A l'inverse des températures marines de surface, les températures atmosphériques annuelles (MATs) peuvent être calculées avec un nombre considérable de marqueurs paléoclimatiques. Les traces de végétaux restent toutefois le marqueur privilégié avec les assemblages de pollen, de S Index auquel s'ajoute des marqueurs isotopiques comme les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ sur des paléosols et dents de mammifères terrestres, les mesures de Δ_{47} sur des gastéropodes pulmonés ou des nodules carbonatés de paléosols (Figure VI.2). La plupart des données de températures atmosphériques se concentrent en Europe et aux États-Unis mais étant

réalisées sur des coupes géologiques parfois non continues, les calages stratigraphiques peuvent être plus complexes que ceux réalisés dans les forages océaniques. La résolution des températures atmosphériques étant plus faible que celle des températures marines de surface, les lissages obtenus par traitement statistique présentés dans la partie 1.1 ont été réalisés avec une bande passante de 2 Ma pour les sites de hautes latitudes Nord (entre 55 et 65°N) et avec une bande passante de 3 Ma pour les sites de moyennes latitudes Nord (entre 40 et 50°N). Afin d'obtenir des tendances à long terme les plus précises pour les moyennes et hautes latitudes Nord, les traitements statistiques n'ont été réalisés que sur une région donnée. Les sites Européens ont donc été privilégiés sachant que les ¾ de nos études paléoclimatiques sont localisées dans un même secteur (à l'exception de la Floride). Concernant la tendance à long terme pour les moyennes latitudes Nord, seules les données de températures atmosphériques provenant du Bassin de l'Èbre en Espagne n'ont pas été incorporées dans le traitement statistique car celles-ci ne couvrent qu'une période relativement courte (< 2 Ma) autour de la Transition Éocène-Oligocène.

Comme les données de températures marines de surface aux hautes latitudes Nord (entre 55 et 65°N) et aux moyennes latitudes Nord (entre 40 et 50°N) à la Transition Éocène-Oligocène, les données de températures atmosphériques montrent une diminution des températures débutant autour de 40 Ma et diminuant de façon progressive jusqu'à 30 Ma (limite de l'enregistrement continental). Cependant, ce refroidissement des températures atmosphériques progressif de l'ordre de 5°C reste moins brutal en domaine continental qu'en domaine côtier et marin distal où les eaux marines peuvent enregistrer des variations plus importantes de températures avec des chutes de SSTs pouvant aller jusqu'à 10°C pour cette transition climatique aux hautes et moyennes latitudes Nord (Figure VI.1 et VI.2). En valeurs absolues des MATs autour de la Transition Éocène-Oligocène, les températures atmosphériques calculées pour les sites NOR, 913, 643 et 913 (Eldrett et al., 2009 ; Schouten et al., 2008) de plus hautes latitudes sont plus fraîches avec des valeurs (entre 7 et 15°C), par rapport aux températures atmosphériques calculées pour les sites EU et GER qui oscillent entre 14 et 21°C (Héran et al., 2010 ; Kocsis et al., 2014). Cette différence de l'ordre de 5°C entre les températures atmosphériques des hautes latitudes Nord et les températures atmosphériques des moyennes latitudes Nord découle probablement du gradient latitudinal des températures atmosphériques.

En comparant régionalement les données de températures côtières, proposées autour de la Transition Éocène-Oligocène pour le site de l'Ile de Wight (c.f Chapitre IV), avec les MATs

de moyennes latitudes en Europe, les températures atmosphériques semblent plus fraîches de 5 à 10°C. Cependant, une étude antérieure réalisée elle aussi sur l'Île de Wight proposant des données de températures atmosphériques à partir de mesure de Δ_{47} sur des gastéropodes pulmonés donnent des valeurs entre 21 et 33°C (Hren et al., 2013 ; Sheldon et al., 2016). Ces températures atmosphériques relativement chaudes en comparaison des SSTs de la littérature pour les sites de Kysing-4 et 336 localisés autour des 50°N permettent de mettre en évidence l'aspect intermédiaire des températures côtières entre les températures marines de surface et les températures atmosphériques. Les données de températures côtières provenant de Floride (États-Unis) et correspondant aux basses latitudes Nord ne pourront faire l'objet d'une comparaison avec les MATs car il n'existe à ce jour aucun enregistrement de températures atmosphériques à des latitudes aussi basses.

Pour le Miocène moyen, seules les MATs des moyennes latitudes Nord (entre 40 et 50°N) proposent un enregistrement de températures atmosphériques continu avec le site GER à cette période caractéristique du climat cénozoïque (Héran et al., 2010). Au niveau de cette localité, les changements climatiques apparaissant au cours du Miocène sont peu visibles. Un léger refroidissement inférieur à 5°C est observé au cours du MMCO suivi par un réchauffement également inférieur à 5°C au cours du MMCT (Figure VI.2). Ce refroidissement des MATs au cours du MMCO est similaire aux données de températures côtières provenant de la Mer Méditerranée présentées dans le chapitre V. Cependant, comme les températures côtières calculées pour le Bassin Aquitain enregistrent bien le réchauffement Miocène ce refroidissement local n'a qu'un impact régional et a probablement pu être causé par un courant atmosphérique froid reliant le Nord de l'Europe au Nord-Ouest de la Mer Méditerranée. En valeurs absolues, les températures côtières reconstruites pour le Bassin Aquitain et le Nord-Ouest de la Méditerranée sont en moyenne supérieures aux données de MATs de moyennes latitudes Nord. Cependant, les températures côtières méditerranéennes semblent plus proches des températures atmosphériques notamment pour l'Aquitaniens et le Langhien que les températures côtières calculées pour le Bassin Aquitain à l'exception des températures serravalliennes similaires aux données atmosphériques (Figure VI.2). Un impact plus marqué du domaine continental sur le domaine littoral est donc plutôt visible en mer semi-fermée (Sud-Ouest de la Mer Méditerranée) qu'en domaine marin ouvert (Bassin Aquitain).

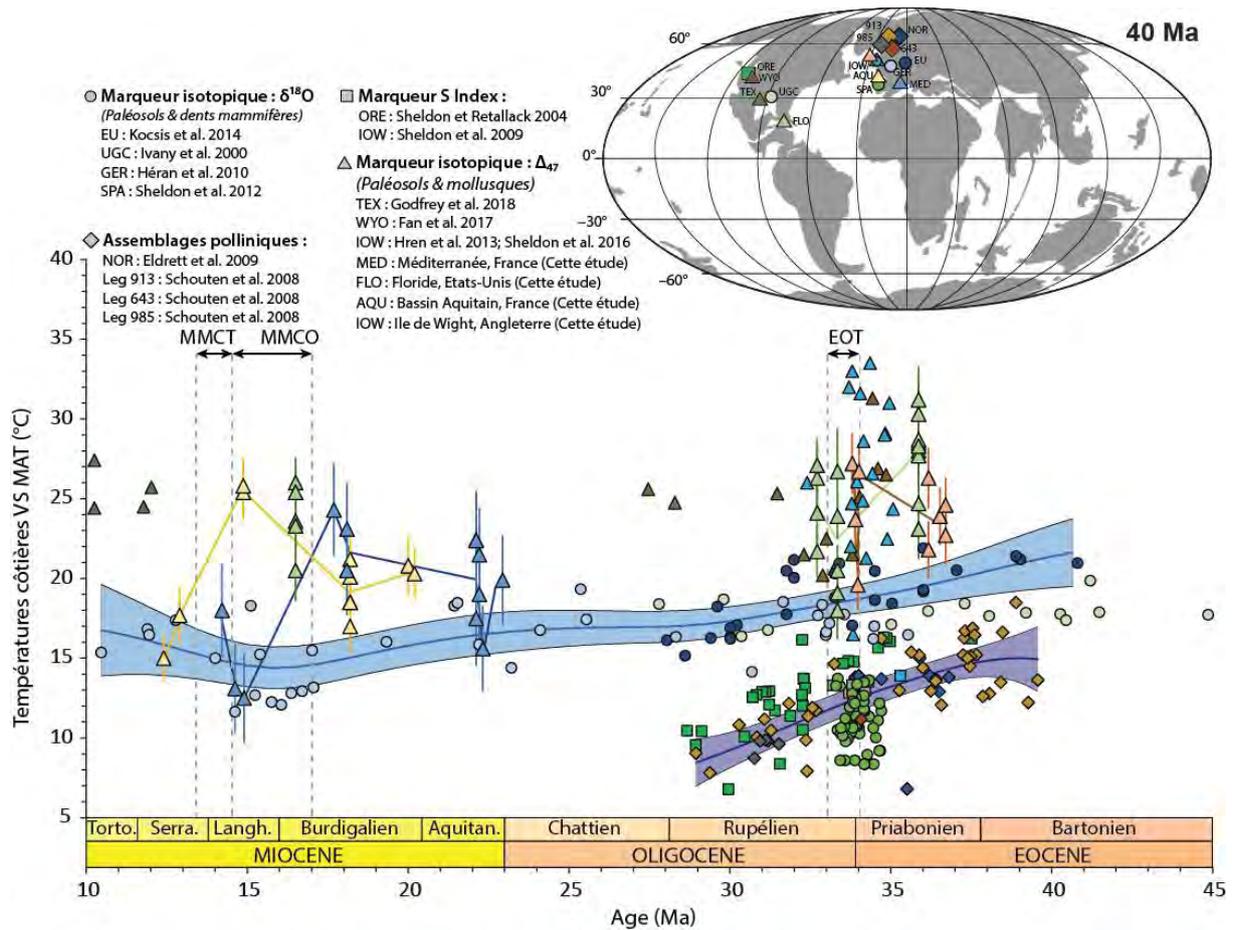


Figure VI.2 : Comparaison des températures côtières reconstruites avec les températures atmosphériques moyennes (MATs) présentes dans la littérature entre la Transition Éocène-Oligocène et le Miocène moyen de l'Hémisphère Nord. Les tendances à long terme ont été obtenues à partir de moyennes glissantes réalisées grâce à la fonction « *locally.weighted.polynomial* » du package *SiZer* du logiciel *R* pour les hautes et les moyennes latitudes. La tendance à long terme des hautes latitudes Nord (sites NOR, 913, 985 et 643) a été réalisée avec une bande passante de 2 Ma et est représentée en bleu foncé. La tendance à long terme des moyennes latitudes Nord (sites GER et EU) a été réalisée avec une bande passante de 3 Ma et est représentée en bleu clair.

Cette comparaison pour une latitude donnée permet ainsi de mettre en évidence que pour la majorité des sites étudiés les températures côtières reconstruites pour le Miocène sont généralement plus fraîches que les températures marines de surfaces mais aussi similaires à plus chaudes par rapport aux températures atmosphériques (Figure VI.1 et VI.2). Les températures côtières reconstruites pour le Bassin Aquitain et la Mer Méditerranée situées à l'interface entre l'océan et le continent sont ainsi intermédiaires entre les températures marines de surface et les températures atmosphériques locales.

En se référant aux données de SSTs et de MATs présentées dans cette partie, les températures côtières s'inscrivent globalement entre ces deux paramètres climatiques avec un

impact continental plus ou moins fort selon le bassin considéré. Cependant, comme développé dans le chapitre V, tous les marqueurs paléoclimatiques, notamment les marqueurs de SSTs, possèdent des biais pouvant impacter les valeurs absolues de températures marines de surfaces. Afin de pouvoir écarter ces possibles biais liés aux SSTs, une comparaison de ces dernières et des températures côtières peut être réalisée avec des SSTs modélisées aux périodes et localités étudiées dans ce projet de thèse.

VI.2. Comparaison de ces nouvelles données de températures côtières avec les sorties de modèles numériques pour l'EOT et le Miocène

Une collaboration a été réalisée dans le cadre du projet de recherche ANR AMOR avec l'équipe CLIMAT du laboratoire CEREGE (Université Aix-Marseille) où une mission (Mars 2019) et un séminaire (Juillet 2020) ont été organisés afin de proposer de nouvelles cartes climatiques pour les périodes et localités étudiées au sein de ce projet de thèse. Ce partenariat entre les équipes de paléoclimatologie et de modélisation du climat permet donc de proposer une comparaison des données acquises à partir d'analyses géochimiques et les données produites des modèles climatiques dont les paramètres d'entrées ont été longuement discutés. Cette comparaison modèle-données a pour objectif principal de valider ou non les données de SSTs proposées dans la littérature et les températures côtières proposées ici à différentes latitudes. Cela permettra alors d'écarter les éventuels biais liés aux différents marqueurs de température utilisés et de savoir si les simulations sont capables de reproduire ces données côtières en contexte marin ouvert et en domaine plus restreint. Cette comparaison modèle-données aura également comme objectif secondaire d'explorer les processus à l'origine des changements climatiques proposés dans la littérature pour le Miocène qui reste aujourd'hui mal contraint. Les processus à l'origine du MMCO et du MMCT sont multiples avec des variations de la $p\text{CO}_2$, des modifications de paléogéographie, et la fermeture du passage Est-Téthysien. Afin de mieux cerner l'impact de chacun de ces processus deux simulations distincts ont été réalisées avec en premier lieu une diminution de la $p\text{CO}_2$ puis en deuxième lieu une fermeture du passage Est-Téthysien afin de mieux comprendre les raisons de la chute des températures globales apparaissant à la Transition Climatique du Miocène moyen aux moyennes latitudes Nord.

Les simulations ont été réalisées à l'aide du modèle IPSL-CM5A2 (Sepulchre et al., 2020), qui est un modèle de circulation général couplé océan-atmosphère complet, incluant en particulier un modèle de végétation et un modèle de calotte polaire (Figure VI.3) et permettant

de travailler avec une résolution spatiale relativement élevée. Au sein d'IPSL-CM5A2, le modèle d'atmosphère est LMDz v5 (Hourdin et al., 2006, 2013), le modèle d'océan est NEMO v3.6 (Madec, 2016) qui comprend OPA pour la dynamique océanique (Barnier et al., 2006), LIM2 pour la glace de mer (Fichefet et Maqueda, 1997), et PISCES pour la chimie de l'océan (Aumont et Bopp, 2006), et le modèle de végétation est ORCHIDEE (Krinner et al., 2005).

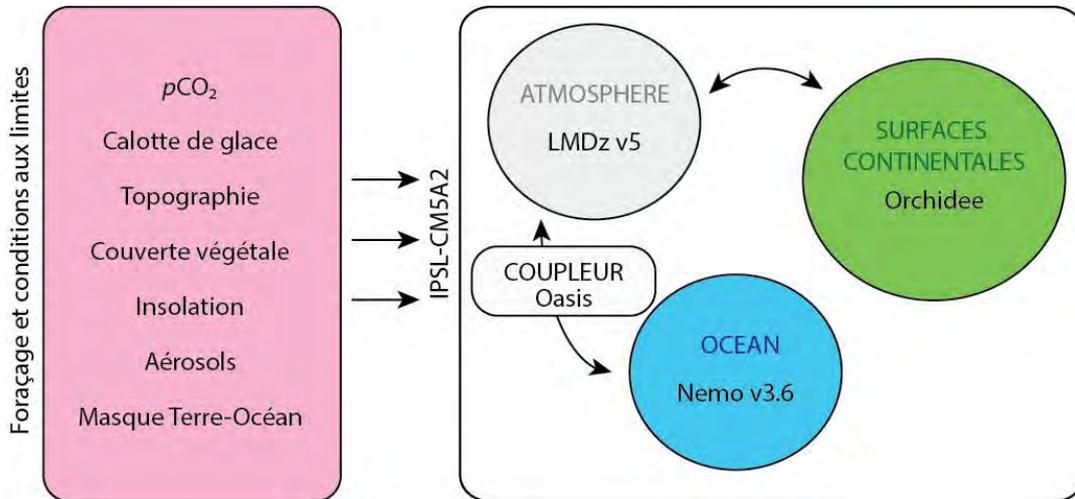


Figure VI.3 : Représentation des différentes composantes du modèles IPSL-CM5A (simplifiée d'après Dufresne et al., 2013 et Sarr, 2018).

Pour la Transition Éocène-Oligocène, les simulations ont été réalisées par Agathe Toumoulin encadrée par Yannick Donnadiou et travaillant sur l'interaction entre la mousson asiatique, le climat mondial et la géodynamique lors de la collision Indo-Asiatique. Concernant le Miocène moyen, les simulations ont été réalisées par Anta-Clarisse Sarr également supervisée par Yannick Donnadiou et étudiant la sensibilité du modèle climatique couplé Océan-Atmosphère aux paramètres d'entrées ($p\text{CO}_2$, croissance des glaces, changement paléogéographique) au Miocène moyen. Les modélisations réalisées ainsi que leurs forçages et conditions aux limites seront présentées en amont des résultats obtenus pour chacune des périodes étudiées ci-dessous.

VI.2.1. Comparaison modèles-données des températures à la Transition Éocène-Oligocène

Pour la Transition Éocène-Oligocène, deux simulations distinctes ont été réalisées pour l'étage Priabonien (Éocène supérieur) et l'étage Rupélien (Oligocène inférieur) afin de simuler l'impact d'une diminution de la $p\text{CO}_2$, d'une calotte polaire sur le continent Antarctique et d'une baisse du niveau marin sur les températures marines de surface. Afin d'obtenir les simulations les plus réalistes possible, une $p\text{CO}_2$ à 1120 ppm (correspondant à 4 fois la $p\text{CO}_2$ à

l'âge préindustrielle) pour l'Éocène supérieur et une $p\text{CO}_2$ de 560 ppm (correspondant à 2 fois la $p\text{CO}_2$ à l'âge préindustrielle) pour l'Oligocène inférieur ont été choisies en accord avec les $p\text{CO}_2$ reconstruites pour cette période (Foster et al., 2017). Une calotte polaire a également été imposée au modèle en Antarctique pour le Rupélien avec un volume de $32.5 \cdot 10^6 \text{ km}^3$ en adéquation avec le volume proposé par Ladant et al., (2014) associée à une diminution du niveau marin de 60 mètres en accord avec la littérature (Coxall et al., 2005 ; Katz et al., 2008 ; Lear et al., 2008). Une paléogéographie à 40 Ma a été sélectionnée pour les deux simulations (Tardif et al., 2020 ; Toumoulin et al., 2020 ; Poblete et al., 2017), l'évolution des lignes de côtes entre le Priabonien et le Rupélien étant reproduite par la baisse du niveau marin imposée dans la simulation rupélienne et non par le mouvement des plaques lithosphériques entre ces deux périodes, non prise en compte entre ces deux simulations. L'insolation choisie pour ces deux simulations est celle proposée pour l'Éocène d'une valeur de 1360.19 W/m^2 (Gough, 1981). Les paramètres orbitaux sont identiques pour les deux simulations correspondant aux paramètres de la période préindustrielle proposés par Laskar et al., 2004, soit une obliquité de 23.441, une excentricité de 0.016715 et une précession de 102.7. La résolution spatiale des simulations correspond à une grille curvilinéaire qui a une résolution de 2° aux hautes latitudes et une résolution plus fine à 0.5° aux basses latitudes (Dufresne et al., 2013). Chacune des deux simulations ont tournées pendant 4000 ans afin d'obtenir une stabilisation des eaux marines de fond, puis une moyenne des SSTs a été réalisée sur les 100 dernières années afin d'atténuer la variabilité interannuelle.

Le modèle IPSL-CM5A2 simule des températures marines de surface (entre 0 et 5m de profondeur) comprises entre 20 et 21°C pour le site de l'Île de Wight et entre 32 et 33°C pour les sites de Floride au cours du Priabonien (Éocène supérieur) avec un contraste de température entre les deux zones latitudinales de près de 12°C (Tableau VI.1 ; Figure VI.4). Nos données de température provenant de mesures de Δ_{47} sur des bivalves tendent à être supérieures pour les sites britanniques (entre 21.8 ± 1.8 et $26.7 \pm 1.7^\circ\text{C}$) mais inférieures pour les sites américains (entre $23.1 \pm 1.9^\circ\text{C}$ et $31.2 \pm 2.1^\circ\text{C}$) par rapport au SSTs modélisées. Ces résultats n'occasionnent qu'un contraste latitudinal de 4°C (c.f. Chapitre IV). Cependant, si l'on compare les données de SSTs provenant des marqueurs organiques et du rapport élémentaire Mg/Ca présentes dans la littérature, le gradient latitudinal diffère également entre les données et le modèle. Pour les sites 913, 336 et Kysing-4 localisés aux hautes latitudes Nord (entre 50 et 70°N), les moyennes réalisées sur les données de SSTs du Priabonien oscillent entre 21 et 24°C alors que la simulation priabonienne propose des températures beaucoup plus froides entre 5 et

12°C pour cette gamme de latitude (Tableau VI.1 ; Figure VI.4 ; Liu et al., 2009 ; Śliwińska et al., 2019). Pour le site 625 localisé à proximité de l'équateur, les données de SSTs proposent une moyenne à 29°C. Cette température moyenne est relativement proche de la moyenne des températures côtières proposée pour les sites de Floride localisés également aux basses latitudes Nord (autour des 25°N) alors que les SSTs modélisées proposent des valeurs bien plus chaudes, entre 32 et 33°C pour cette bande latitudinale (Liu et al., 2009). Cependant, au niveau des affleurements d'âge Éocène-Oligocène de Floride, une faune importante de coraux et d'échinodermes a pu être répertoriée (c.f. Chapitre II). Or, ce type d'organismes ne peut supporter des températures marines trop élevées. Une température marine entre 32 et 34°C empêche tout développement de la plupart des coraux tropicaux et sub-tropicaux actuels (Coles et al., 1976). De plus, une étude réalisée sur des échinodermes tropicaux actuels démontre que ce type d'organisme peut éventuellement tolérer des températures allant jusqu'à 35°C mais pas au-delà (Tyler et Young, 1998). Concernant les sites de moyenne latitude (entre 30 et 45°N) seules les données de SSTs provenant SSQ et 628 sont similaires aux SSTs modélisées. Les données de SSTs du site 1404 localisé à une latitude similaire de l'Île de Wight montrent également une surestimation de l'ordre de 3 à 4°C par rapport aux SSTs modélisées (Tableau VI.1 ; Figure VI.4 ; Liu et al., 2009 ; Wade et al., 2012 ; Liu et al., 2018). Pour le Priabonien, le faible gradient latitudinal observé pour les données de températures côtières (Île de Wight et Floride) est soutenu par le gradient latitudinal des données de SSTs provenant de marqueurs géochimiques dans la littérature où celui-ci ne dépasse pas les 5°C entre 0 et 55°N. Les SSTs modélisées sont donc globalement en accord avec les moyennes latitudes Nord (entre 30 et 45°N) mais sont ensuite surestimées aux basses latitudes Nord (entre 0 et 30°N) et sous estimées aux hautes latitudes Nord (entre 45 et 70°N) pour l'Éocène supérieur.

Cet écart entre les températures simulées par le modèle et les températures obtenues dans cette thèse ainsi que les données de la littérature pourrait provenir d'une $p\text{CO}_2$ non appropriée imposée au modèle pour les simulations au Priabonien. Utiliser une $p\text{CO}_2$ plus faible, comme par exemple 840 ppm (correspondant à 3 fois la $p\text{CO}_2$ à l'âge préindustrielle), permettrait en effet de diminuer les SSTs modélisées aux basses latitudes Nord, les rapprochant ainsi des données de SSTs obtenues à partir de marqueurs paléoclimatiques, mais engendrerait également une diminution des SSTs modélisées aux hautes latitudes, les éloignant encore davantage des données de la littérature. Cet écart peut également être produit par une dynamique océanique incorrecte pour l'Océan Atlantique Nord, notamment un transfert de chaleur erroné entre l'équateur et les pôles. De plus, dans les modèles climatiques actuels de

nombreuses incertitudes existent sur la dynamique atmosphérique notamment sur les périodes chaudes du climat terrestre comme l'Éocène. Les modèles climatiques ont généralement des difficultés à reproduire les gradients latitudinaux de température issus des données géochimiques pour les périodes paléoclimatiques chaudes (e.g. MMCO ; EECO ; PETM). Par exemple, pour l'Éocène afin de modéliser des températures de surface proches de celles provenant des marqueurs de température aux moyennes latitudes, il est nécessaire d'avoir une forte $p\text{CO}_2$ (1120 ppm). Cependant, dans ce genre de simulation, les températures en zone tropicale deviennent bien trop chaudes ($>36^\circ\text{C}$) pour être réalistes. Inversement, en utilisant une $p\text{CO}_2$ de l'ordre de 840 ppm, les températures produites par le modèle seront cohérentes avec les données pour les basses latitudes mais seront trop fraîches pour les hautes latitudes. Cette problématique de modélisation du gradient latitudinal de température suggère que certains mécanismes ne sont peut-être pas correctement représentés dans les modèles dans un contexte de climat chaud. D'après la littérature récente sur le sujet, les difficultés à simuler correctement le climat de ces périodes chaudes peuvent éventuellement provenir d'une représentation incomplète de la microphysique des nuages et de l'interaction entre les aérosols et les masses nuageuses dans les modèles utilisés actuellement (Kiehl et Shields, 2013 ; Zhu et al., 2019 ; Zhu et Poulsen, 2019 ; Lunt et al., 2020). Cependant, cette hypothèse reste encore à l'heure actuelle débattue par la communauté scientifique.

Localités	Latitude	Priabonien (P)		Rupélien (R)		Anomalies (R-P)	
		Modèle	Donnée	Modèle	Donnée	Modèle	Donnée
913	~70°N	15-16°C	21°C	5-6°C	14°C	-10°C	-7°C
336	~60°N	16-17°C	21°C	10-11°C	16°C	-6°C	-5°C
Kysing-4	~55°N	17-18°C	24°C	11-12°C	17°C	-6°C	-7°C
IOW	~45°N	20-21°C	24°C	12-13°C	-	-8°C	-
1404	~40°N	24-25°C	28°C	19-20°C	26°C	-5°C	-2°C
SSQ	~30°N	31-32°C	31°C	28-29°C	29°C	-3°C	-2°C
628	~30°N	30-31°C	31°C	28-29°C	28°C	-2°C	-3°C
FLO	~25°N	32-33°C	28°C	29-30°C	23°C	-3°C	-5°C
925	~0°N	36-37°C	29°C	29-30°C	28°C	-7°C	-1°C

Tableau VI.1 : Valeurs absolues et anomalies de températures marines de surface autour de la Transition Éocène-Oligocène au niveau des sites proposant des SSTs dans la littérature : site 913, 336, 628, 925 (Liu et al., 2009), Kysing-4 (Śliwińska et al., 2019), 1404 (Liu et al., 2018), SSQ (Wade et al., 2012) ainsi que pour les localités de l'Île de Wight (IOW) et de Floride (FLO) – Moyennes des SSTs modélisées obtenues à partir des données générées par le modèle IPSL-CM5A2 et moyennes des SSTs découlant de mesures géochimiques obtenues à partir des données présentées dans la partie 1.1.

Températures marines de surface annuelles à 5m de profondeur SST(°C)

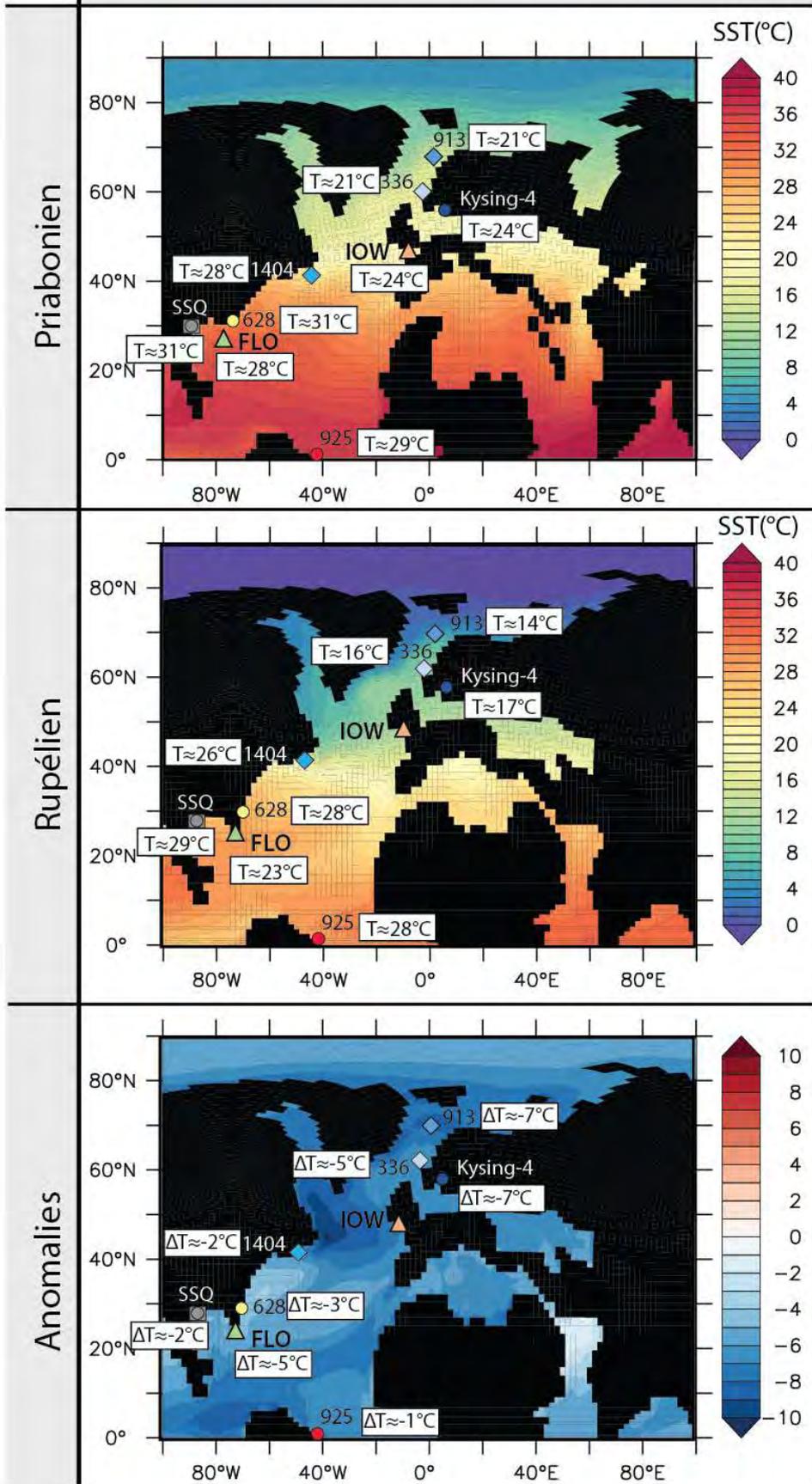


Figure VI.4 : Modélisation des SSTs de part et d'autre de la Transition Éocène-Oligocène ainsi que les anomalies en températures associées obtenues à partir de simulations réalisées par Agathe Toumoulin encadrée par Yannick Donnadiou (Laboratoire CEREGE, France) en utilisant le modèle océan-atmosphère IPSL-CM5A2 (Sepulchre et al., 2020). Représentation des valeurs moyennes des données de SSTs par période provenant des principaux sites d'étude présentées dans la partie 1.1.

Le modèle IPSL-CM5A2 simule des températures marines de surface entre 12 et 13°C pour le site de l'Île de Wight et entre 29 et 30°C pour les sites de Floride au cours du Rupélien (Oligocène inférieur) avec un contraste latitudinal du même ordre de grandeur qu'au Priabonien entre les deux sites (Tableau VI.1 ; Figure VI.4). Contrairement aux SSTs modélisées pour l'Éocène supérieur, celles-ci semblent un peu plus en adéquation avec les données de SSTs provenant de marqueurs paléoclimatiques, notamment pour le site 925 de basses latitudes (Liu et al., 2009). Cependant, les SSTs modélisées pour les moyennes latitudes (à l'exception des sites SSQ et 628) et hautes latitudes Nord sont elles aussi diminuées, les rendant encore plus froides que ce qu'elles étaient déjà au cours du Priabonien. La diminution de la $p\text{CO}_2$, de près de 560 ppm imposée entre les deux simulations, a provoqué la chute de toutes les SSTs modélisées de l'Océan Atlantique Nord tout en conservant le gradient latitudinal entre l'Éocène et l'Oligocène. La comparaison modèle-données pour le site de l'Île de Wight n'est pas réalisable au regard de l'enregistrement obtenu qui ne couvre pas la totalité de la Transition Éocène-Oligocène au niveau de cette localité, mais celle-ci peut tout de même être réalisée pour la Floride située aux basses latitudes Nord. Nos données de températures côtières provenant de mesures de Δ_{47} sur des bivalves oscillent entre $18 \pm 1.8^\circ\text{C}$ et $27.1 \pm 1.7^\circ\text{C}$ pour les sites américains (c.f. Chapitre IV). Tout comme à l'Éocène supérieur, les données de températures simulées par le modèle IPSL-CM5A2 sont supérieures, de 3 à 4°C, à celles déduites de la géochimie pour les sites américains (Tableau VI.1 ; Figure VI.4). Cependant, la chute des températures côtières de l'ordre de 7°C mise en évidence entre le Priabonien et le Rupélien en Floride semble amplifiée par rapport aux données de SSTs provenant de sites à proximité où la diminution des SSTs oscillent entre 1°C pour le site 925 et 3°C pour le site 628 (Liu et al., 2009). Même si ce refroidissement apparaissant en Floride semble similaire à l'anomalie de température de 5°C mis en évidence entre le Priabonien et le Rupélien, celui-ci est faussé par la surestimation des SSTs modélisées pour l'Éocène supérieur (Tableau VI.1 ; Figure VI.4). Concernant les hautes latitudes Nord (entre 50 et 70°N), même si les SSTs modélisées sont toujours plus froides que les SSTs obtenues à partir des marqueurs géochimiques pour le Priabonien et pour le Rupélien il est tout de même possible de s'intéresser à l'anomalie de température enregistrée à la Transition Éocène-Oligocène. Globalement, aux hautes latitudes

Nord, les chutes de températures issues des mesures sont du même ordre de grandeur que les anomalies de températures modélisées avec des légères différences comprises entre 1 à 3°C pour le site le plus au Nord (Liu et al., 2009 ; Śliwińska et al., 2019).

Dans le cas des simulations réalisées pour le Priabonien et le Rupélien, les paramètres d'entrée du modèle ne permettent pas de retrouver les SSTs proposées dans la littérature à différentes latitudes. Le problème soulevé au niveau de ces simulations est un gradient latitudinal modélisé identique de 15 à 16°C pour le Priabonien et le Rupélien entre 0 et 70°N, alors que celui-ci oscille entre 8°C pour le Priabonien et 14°C pour le Rupélien d'après les SSTs provenant des marqueurs paléoclimatiques. Cependant, d'après cette comparaison modèle-données il peut être judicieux de s'intéresser à la comparaison d'anomalie de température qui permet de s'affranchir du gradient latitudinal pouvant être erroné lors des périodes chaudes du climat de la Terre.

VI.2.2. *Comparaison modèles-données des températures au Miocène*

Pour la période du Miocène, deux séries de simulations ont été réalisées à partir de la paléogéographie à 20 Ma (Poblete et al., 2017), l'une simulant une diminution de la $p\text{CO}_2$ de 560 à 420 ppm, et l'autre simulant l'effet de la fermeture du passage Est-Téthysien. L'insolation choisie pour ces deux séries de simulations est celle proposée pour le Miocène d'une valeur de 1362.92 W/m² (Gough, 1981). Les paramètres orbitaux sont identiques pour les deux simulations et correspondent aux paramètres de la période préindustrielle proposés par Laskar et al., 2004, soit une obliquité de 23.441, une excentricité de 0.016715 et une précession de 102.7. La résolution spatiale des simulations correspond à une grille curvilinéaire qui a une résolution de 2° aux hautes latitudes et une résolution plus fine à 0.5° aux basses latitudes (Dufresne et al., 2013). Chacune des deux séries de simulations ont tournées pendant 3000 ans afin d'obtenir une stabilisation des eaux marines de fond, puis une moyenne des SSTs a été réalisée sur les 100 dernières années afin d'atténuer la variabilité interannuelle. Pour la première série de simulations qui se focalise sur le rôle de la diminution de la $p\text{CO}_2$ sur ce refroidissement majeur, une simulation a été réalisée à partir d'une $p\text{CO}_2$ de 560 ppm correspondant à la gamme supérieure atteinte pour le Miocène, qui est identifiée au Burdigalien terminal à partir de la compilation récente de Foster et al., (2017), et une autre simulation à partir d'une $p\text{CO}_2$ de 420 ppm pour déterminer l'effet de la diminution de la $p\text{CO}_2$ observée jusqu'à la limite Langhien-Serravallien qui présente le minimum de $p\text{CO}_2$. Dans ces deux simulations, la paléogéographie de 20 Ma est identique avec un passage Est-Téthysien ouvert pour isoler le seul effet de la $p\text{CO}_2$. Pour la seconde série de simulations qui se focalise sur le rôle de la fermeture du passage

Est-Téthysien entre le Miocène inférieur et le Miocène moyen sur le climat de cette époque, la $p\text{CO}_2$ est fixée à 560 ppm dans les deux simulations afin d'isoler l'effet de ce changement paléogéographique seul. Les simulations sont donc réalisées en utilisant la paléogéographie à 20 Ma de Poblete et al., (2017) avec dans une simulation un passage entre l'Est Téthysien et l'Océan Indien de 120 mètres de profondeur, représentatif du Burdigalien et dans la seconde simulation un passage fermé, représentatif de la situation au Miocène moyen. En effet, d'après la littérature, ce passage se ferme de façon sporadique dès 18 Ma et de façon permanente à partir de 14 Ma. Cette modification paléogéographique peut impacter fortement les circulations océaniques en Mer Méditerranée et ainsi les températures marines de surface au cours de cette période (Rögl, 1999 ; Harzhauser et al., 2007 ; Hamon et al., 2013).

VI.2.2.1. Impact de la diminution de la $p\text{CO}_2$ sur le climat Miocène

Contrairement à la Transition Éocène-Oligocène, peu de données de SSTs issues des marqueurs organiques existent dans la littérature. La plupart des études sont localisées aux hautes et moyennes latitudes Nord (entre 40 et 60°N) avec les sites 982 (Super et al., 2020) et 608 (Super et al., 2018) qui couvrent la totalité de l'intervalle modélisé et le site 1406 (Gutián et al., 2019) qui ne couvre que le Burdigalien. C'est également le cas pour la plupart des sites étudiés au sein de ce projet de thèse. Seul le Bassin Aquitain propose à la fois des températures côtières pour l'étage Burdigalien et les étages Langhien-Serravallien. Les autres sites comme la Floride, seul représentant des basses latitudes (entre 0 et 20°N), proposent uniquement des températures côtières pour le Burdigalien et les sites méditerranéens uniquement pour le Burdigalien et le Langhien, ce qui correspond à un enregistrement partiel qui empêche ce site d'être pris en compte pour la comparaison avec la totalité du Miocène moyen modélisé.

Les températures marines de surface simulées par le modèle entre 0 et 5 m de profondeur pour le Burdigalien (simulation à 560 ppm) sont très similaires aux températures côtières proposées pour le Bassin Aquitain et la Mer Méditerranée autour de 40°N (Tableau VI.2 ; Figure VI.5A). Cependant, les SSTs issues des marqueurs organiques semblent être surestimées, entre 27 et 30°C en moyenne, par rapport aux températures de surface modélisées plus froides pour le Burdigalien avec des différences de l'ordre de 6 à 10°C aux moyennes latitudes (~40°N ; Gutián et al., 2019 ; Super et al., 2018) et de l'ordre de 13 à 14°C aux hautes latitudes (~60°N ; Tableau VI.2 ; Figure VI.5A ; Super et al., 2020). Cette différence entre les SSTs modélisées et les SSTs issues des marqueurs organiques peut être causée par une $p\text{CO}_2$ sous-estimée pour le Priabonien. Il serait nécessaire de réaliser des simulations supplémentaires, à des taux de $p\text{CO}_2$ plus élevé pour explorer plus en avant cette hypothèse.

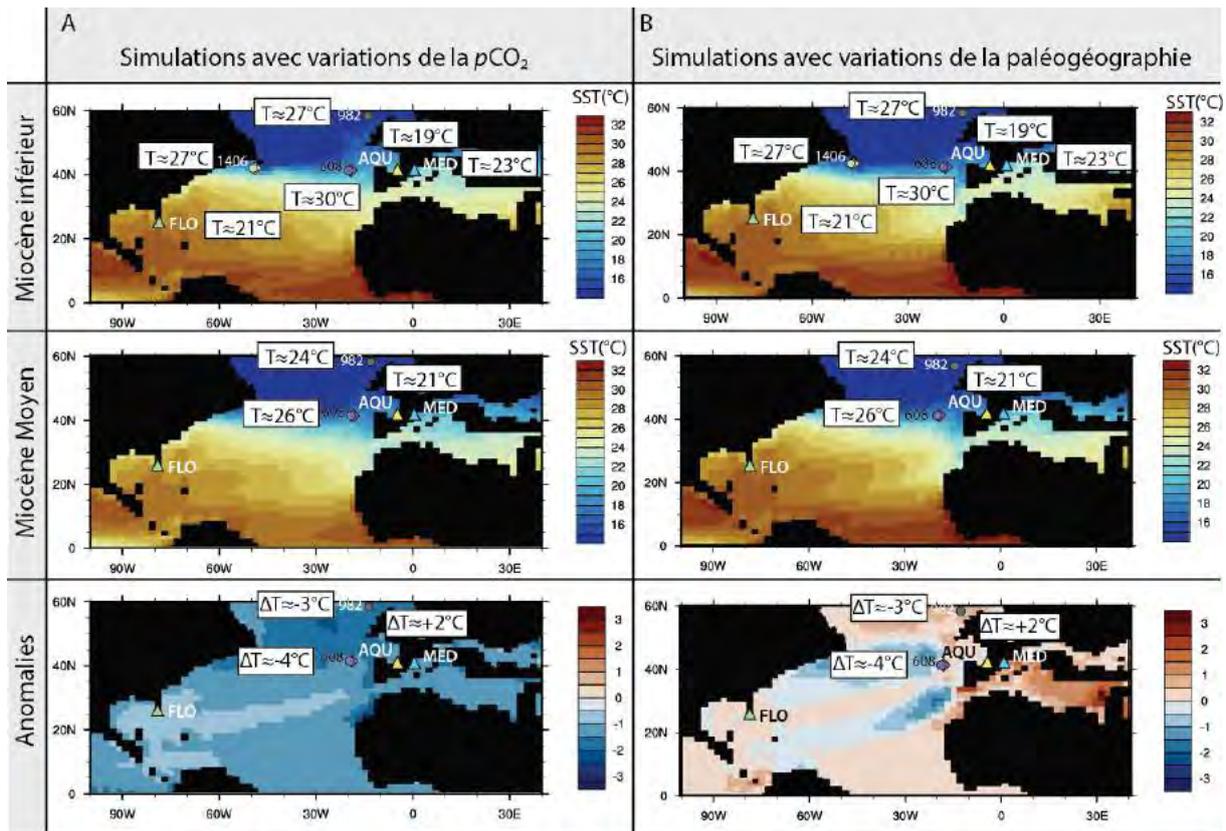


Figure VI.5 : Modélisation des températures marines de surface absolues pour le Burdigalien (Miocène inférieur) et le Langhien-Serravallien (Miocène moyen) et les anomalies de températures obtenues grâce à une collaboration avec Anta-Clarisse Sarr encadrée par Yannick Donnadiou (Laboratoire CEREGE, France) à partir de l'utilisation du modèle océan-atmosphère IPSL-CM5A2 (Sepulchre et al. 2020) en comparaison avec les données de SSTs provenant des marqueurs paléoclimatiques aux périodes considérées. A. Simulation avec une pCO_2 à 560 ppm au cours du Miocène inférieur et une pCO_2 à 420 ppm au cours du Miocène moyen en considérant le passage Est-Téthysien fermé. B. Simulation avec un passage Est-Téthysien ouvert au cours du Miocène inférieur avec une profondeur de 120 m et une fermeture de ce passage durant le Miocène moyen en simulant une pCO_2 à 560 ppm.

Afin de pouvoir comparer les SSTs issues des marqueurs paléoclimatiques et les températures côtières avec les températures de surface modélisées du Langhien-Serravallien (simulation à 420 ppm), il est nécessaire de moyenner les données de SSTs et de températures côtières d'âge Langhien et d'âge Serravallien. En effet, le minimum de pCO_2 est observé dans les données compilées par Foster et al., (2017) autour de la limite entre ces deux étages. Seuls trois sites proposent la totalité de l'enregistrement avec le Bassin Aquitain représenté par une moyenne à 21°C pour les températures côtières, et les enregistrements des sites 982 et 608 qui proposent respectivement des moyennes de SSTs à 24 et 26°C pour la période Langhien-Serravallien (Tableau VI.2 ; Figure VI.5A ; Super et al., 2018, 2020). Ainsi, pour les SSTs issues des marqueurs organiques une chute de température de 3°C aux hautes latitudes Nord

pour le site 982 et de 4°C aux moyennes latitudes Nord pour le site 608 peut être mise en évidence entre le Burdigalien et le Langhien-Serravallien pouvant correspondre à la chute de température apparaissant au cours du MMCT. A l'inverse, une hausse des températures côtières de l'ordre de 2°C est observé dans le Bassin Aquitain tandis que d'après les simulations réalisées, une baisse de 2°C est attendue au niveau de cette localité (Tableau VI.2 ; Figure VI.5A). Cette tendance contraire est principalement causée par la moyenne réalisée sur les températures côtières d'âge Langhien qui vont correspondre au réchauffement apparaissant au cours du MMCO (non traité dans les simulations) et les températures côtières d'âge Serravallien correspondant elles au MMCT.

Localités	Latitude	Burdigalien (B)		Langhien-Serravallien (LS)		Anomalies LS-B	
		$p\text{CO}_2$ 560 ppm	Données	$p\text{CO}_2$ 420 ppm	Données	$p\text{CO}_2$ LS-B	Données
982	~60°N	14-15°C	27°C	14-15°C	24°C	0°C	-3°C
1406	~40°N	20-21°C	27°C	19-20°C	-	-1°C	-
608	~40°N	20-21°C	30°C	19-20°C	26°C	-1°C	-4°C
AQU	~40°N	20 - 21°C	19°C	18 - 19°C	21°C	-2°C	+2°C
MED	~40°N	21 - 22°C	23°C	20 - 21°C	-	-1°C	-
FLO	~10°N	30 - 31°C	24°C	29 - 30°C	-	-1°C	-

Tableau VI.2 : Valeurs absolues et anomalies des SSTs modélisées entre le Burdigalien ($p\text{CO}_2 = 560$ ppm) et le Langhien-Serravallien ($p\text{CO}_2 = 420$ ppm) en comparaison des moyennes de températures côtières des sites atlantiques du Bassin Aquitain (AQU) et de Floride (FLO) et des sites méditerranéens (MED) et des moyennes de SSTs provenant des marqueurs géochimiques pour les périodes considérées.

D'après les simulations réalisées entre le Burdigalien et le Langhien-Serravallien, l'impact de la diminution de la $p\text{CO}_2$ de 140 ppm est limité et n'occasionne aucun changement des SSTs modélisées aux hautes latitudes Nord (~60°N). De plus, une chute mineure des SSTs modélisées de l'ordre de 1 à 2°C pour les moyennes et basses latitudes Nord (entre 10 et 40°N), est assez surprenant pour un refroidissement tel que le MMCT (Tableau VI.2 ; Figure VI.5A). Cependant, d'après la littérature, le Miocène moyen est caractérisé par deux changements climatiques majeurs contraires (Wright et al., 1992 ; Holbourn et al., 2007, 2014, 2015 ; Herbert et al., 2016). Le Langhien est caractérisé par le MMCO qui représente un réchauffement global impactant tous les milieux, et le Serravallien est caractérisé par le MMCT où se met en place le refroidissement terminal et l'englacement total de la calotte Antarctique. Ainsi pour chacun des

sites, les moyennes des SSTs issues des marqueurs géochimiques et des températures côtières ont été réalisées en moyennant un évènement chaud et un évènement froid. Ceci a pour effet de diminuer grandement l'importance du refroidissement MMCT marqué par des chutes de température bien supérieures à 3 ou 4°C (Super et al., 2018, 2020). Contrairement au refroidissement majeur apparaissant à la Transition Éocène-Oligocène qui peut être approché en modélisation grâce à l'importante diminution de la $p\text{CO}_2$ de l'ordre de 700 ppm entre le Priabonien et le Rupélien, la diminution de $p\text{CO}_2$ entre le MMCO au cours du Langhien et le MMCT au cours du Serravallien reste limitée de l'ordre de 140 ppm. Ceci induit des difficultés à modéliser des températures de surface cohérente avec les données de SSTs publiées pour le MMCT (DeConto et Pollard, 2006 ; Beerling et Royer, 2011). Il est également important de noter le décalage présent entre le maximum de $p\text{CO}_2$ au Miocène apparaissant au Burdigalien terminal et l'optimum climatique daté du Langhien où la $p\text{CO}_2$ est déjà en déclin au cours de cette période jusqu'à la fin du Serravallien d'après la compilation de Foster et al., (2017).

Outre les variations de $p\text{CO}_2$, la paléogéographie joue un rôle primordial dans la circulation océanique et les transferts de chaleur entre océan. Au cours de cette simulation la paléogéographie est restée inchangée entre le Burdigalien (Miocène inférieur) et le Langhien-Serravallien (Miocène supérieur). Cependant, au cours du Miocène moyen, plusieurs changements de paléogéographie apparaissent comme les ouvertures potentielles du passage Est-Téthysien (Rögl, 1999 ; Harzhauser et al., 2007 ; Hamon et al., 2013), du passage de Panama (Sepulchre et al., 2014 ; Osborne et al., 2014 ; Montes et al., 2015) et du détroit de Fram (Kaminski et al., 2005 ; Engen et al., 2008 ; Ehlers et Jokat, 2013) ou la mise en place du courant Indonésien (Kuhnt et al., 2004 ; Boix, 2019). Ces changements ont pu avoir un impact sur la distribution des températures globales. En effet, la configuration de ces passages joue sur les échanges de masse d'eaux entre les océans et donc inévitablement sur les températures locales mais aussi globales. De plus, l'ouverture du passage de Panama et du détroit de Fram peuvent provoquer la formation de circulations d'eaux profondes dans l'Océan Atlantique avec la mise en place du courant NADW (*North Atlantic Deep Water*). Ce courant a pu impacter fortement les températures, en particulier aux hautes latitudes Nord au cours du Miocène (Nisancioglu et al., 2003 ; Butzin et al., 2011).

Afin de pouvoir estimer l'impact d'un changement de paléogéographie sur le climat local ou global, une seconde simulation a été réalisée afin d'observer les conséquences de la fermeture du passage Est-Téthysien entre le Burdigalien et le Langhien-Serravallien sur les

eaux de surface de la Mer Méditerranée et de l'Océan Atlantique Nord aux moyennes latitudes (entre 30 et 40°N).

VI.2.2.2. Impact de la fermeture du passage Est-Téthysien sur le climat Miocène

La seconde série de simulation vise à explorer l'impact de la fermeture du passage Est-Téthysien entre le Miocène inférieur (Burdigalien) et le Miocène moyen (Langhien-Serravallien), avec une $p\text{CO}_2$ constante à 560 ppm, sur la circulation océanique et le climat. Pour les deux simulations réalisées, avec un passage ouvert et avec un passage fermé, les températures marines de surface modélisées pour le Bassin Aquitain, la Floride, les sites 608 et 982 sont similaires à l'exception des températures marines de surface pour la Méditerranée. En effet, les températures modélisées en Méditerranée sont comprises entre 20 et 21°C lorsque le passage Est-Téthysien est ouvert avec une profondeur de 120 m puis augmente de l'ordre de 1°C (entre 21 et 22°C) à la fermeture du passage. (Tableau VI.3 ; Figure VI.5B).

La fermeture de ce passage entre la Téthys et l'Océan Indien n'impacte que légèrement les eaux de surface de la partie Ouest de la Mer Méditerranée par rapport à la partie Est qui montre des anomalies positives de température de surface de l'ordre de 3°C (Figure VI.5B). D'un point de vue plus global, les moyennes latitudes de l'Océan Atlantique Nord sont également affectées par un refroidissement des eaux de surfaces entre un passage Est-Téthysien ouvert et fermé, sans doute provoqué par un changement de circulation des eaux de surface entre l'Océan Atlantique Nord et la Mer Méditerranée par le détroit de Gibraltar.

Les températures de surface absolues modélisées pour le Burdigalien sont du même ordre de grandeur que les températures côtières déduites des mesures de Δ_{47} présentées dans le chapitre V, contrairement aux données de températures de surface déduites des marqueurs organiques qui semblent beaucoup plus chaudes pour la période considérée (Tableau VI.2 ; Figure VI.5A). Cette surestimation des SSTs issues des marqueurs organiques soulève donc les possibles biais liés à ces marqueurs pouvant être affectés par de possibles transports ou une représentation de températures de surface estivales et non annuelles. Ainsi le découplage entre les SSTs et les températures côtières mis en évidence au cours du Miocène dans la partie 1.1 serait donc moins prononcé. Cependant, une autre hypothèse pouvant expliquer ces SSTs chaudes issues des marqueurs organiques dans l'Océan Atlantique Nord est l'ouverture du passage de Panama. Même si la seconde simulation n'a mis en évidence qu'un impact limité de la fermeture du passage Est-Téthysien d'un point de vue global, l'ouverture du passage de Panama pourrait avoir un impact plus important avec un changement de circulation océanique

pouvant apporter des eaux de surface chaudes de l’Océan Pacifique équatoriale vers l’Océan Atlantique Nord. Cette hypothèse est soutenue par un modèle de circulation océanique qui démontre l’extension d’un courant circum global du Pacifique s’étendant vers l’Est et couvrant à la fois les Océans Pacifique et Atlantique à l’ouverture du passage de Panama (von der Heydt et Dijkstra, 2006).

Localités	Latitude	Simulation 1		Simulation 2		Anomalies (2-1)	
		Téthys ouverte	Données	Téthys fermée	Données	Téthys 2-1	Données
982	~60°N	14-15°C	27°C	14-15°C	24°C	0°C	-3°C
1406	~40°N	19 - 20°C	27°C	19-20°C	-	0°C	-
608	~40°N	19 - 20°C	30°C	19-20°C	26°C	0°C	-4°C
AQU	~40°N	19 - 20°C	19°C	19 - 20°C	21°C	0°C	+2°C
MED	~40°N	20 - 21°C	23°C	21 – 22°C	-	+1°C	-
FLO	~10°N	30 - 31°C	24°C	30 - 31°C	-	0°C	-

Tableau VI.3 : Valeurs absolues et anomalies des SSTs modélisées entre un passage Est-Téthysien ouvert (120 mètres de profondeur) et le passage Est-Téthysien fermé avec une pCO_2 fixée (560 ppm) en comparaison des moyennes de températures côtières des sites atlantiques du Bassin Aquitain (AQU) et de Floride (FLO) et des sites méditerranéens (MED) et des moyennes de SSTs provenant des marqueurs géochimiques pour les sites 982, 1404 et 608.

VI.2.3. Conclusion

L’utilisation de ces simulations pour mieux contraindre les changements climatiques à la Transition Éocène-Oligocène et au cours du Miocène n’a pas permis de mieux comprendre la répartition et l’évolution des températures de surface et des températures côtières dans l’Océan Atlantique Nord. Pour la Transition Éocène-Oligocène, la difficulté majeure rencontrée par les simulations est la représentation du gradient latitudinale notamment pour les périodes chaudes. Le gradient modélisé reste trop important, les SSTs issues des marqueurs organiques et les températures côtières sont soit plus chaudes aux hautes latitudes et soit plus froides aux basses latitudes que les SSTs modélisées. De plus, les simulations réalisées entre le Miocène inférieur et le Miocène moyen ne permettent pas l’identification individuelle des événements MMCO et MMCT. Pour comparer les données côtières et données de SSTs de la littérature avec les SSTs modélisées, des moyennes ont été réalisées sur toute la période Langhien-Serravallien incluant ces deux évènements climatiques et de ce fait ne devient plus du tout

représentatif du MMCT lié à la diminution de la $p\text{CO}_2$. D'autres processus océaniques, paléogéographiques ou encore atmosphériques sont sûrement impliqués en plus des variations de $p\text{CO}_2$ pour expliquer la baisse de température enregistrée en domaine marin au cours du MMCT. Les simulations réalisées pour déterminer l'impact de la fermeture du passage Est-Téthysien sur les températures de surface de la Mer Méditerranée ont eu pour objectif principal d'expliquer l'enregistrement de températures côtières froides au cours du réchauffement MMCO. Cependant, la fermeture de ce passage occasionne plutôt un réchauffement au sein de la Mer Méditerranée et un refroidissement le long des moyennes latitudes de l'Océan Atlantique Nord. Comme la modification de la paléogéographie et de la circulation océanique méditerranéenne n'est pas la cause principale du refroidissement enregistré au niveau de cette localité en plein optimum climatique, l'hypothèse de départ qui proposait une place intermédiaire des températures côtières entre les températures atmosphériques et les températures marines de surface pour Nord-Ouest de la Mer Méditerranée reste privilégiée.

Références

- Aumont, O., et Bopp, L. (2006). Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(2).
- Boix, A. F. (2019). *Global climate and Indonesian Throughflow during the Middle Miocene Climate Transition: a modeling approach* (Doctoral dissertation, Universität Bremen).
- Barnier, B., Madec, G., Penduff, T., Molines, J. M., Treguier, A. M., Le Sommer, J., Beckmann, A., Biastoch, A., Boning, C., Dengg, J., Derval, C., Durand, E., Gulev, S., Remy, E., Talandier, C., Theetten, S., Maltrud, M., McClean, J., De Cuevas, B. (2006). Impact of partial steps and momentum advection schemes in a global ocean circulation model at eddy-permitting resolution. *Ocean Dynamics*. 56:543–567.
- Beerling, D. J., et Royer, D. L. (2011). Convergent cenozoic CO₂ history. *Nature Geoscience*, 4(7), 418-420.
- Brassell, S. C. (2014). Climatic influences on the Paleogene evolution of alkenones. *Paleoceanography*, 29(3), 255-272.
- Butzin, M., Lohmann, G., et Bickert, T. (2011). Miocene ocean circulation inferred from marine carbon cycle modeling combined with benthic isotope records. *Paleoceanography*, 26(1).
- Coles, S. L., Jokiel, P. L., et Lewis, C. R. (1976). Thermal tolerance in tropical versus subtropical *Pacific reef corals*.
- Coxall, H. K., Wilson, P. A., Pälike, H., Lear, C. H., et Backman, J. (2005). Rapid stepwise onset of Antarctic glaciation and deeper calcite compensation in the Pacific Ocean. *Nature*, 433(7021), 53-57.
- DeConto, R. M., et Pollard, D. (2003). A coupled climate–ice sheet modeling approach to the early Cenozoic history of the Antarctic ice sheet. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 198(1-2), 39-52
- Dufresne, J. L., Foujols, M. A., Denvil, S., Caubel, A., Marti, O., Aumont, O., Balkanski, Y., Bekki, S., Bellenger, H., Benschila, R., Bony, S., Bopp, L., Braconnot, P., Brockmann, P., Cadule, P., Cheruy, F., Codron, F., Cozic, A., Cugnet, D., de Noblet, N., Duvel, J.-P., Ethé, C., Fairhead, L., Fichefet, T., Flavoni, S., Friedlingstein, P., Grandpeix, J.-Y., Guez, L., Guilyardi, E., Hauglustaine, D., Hourdin, F., Idelkadi, A., Ghattas, J., Joussaume, S., Kageyama, M., Krinner, G., Labetoulle, S., Lahellec, A., Lefebvre, M.-P., Lefevre, F., Levy, C., Li, Z. X., Lloyd, J., Lott, F., Madec, G., Mancip, M., Marchand, M., Masson, S., Meurdesoif, Y., Mignot, J., Musat, I., Parouty, S., Polcher, J., Rio, C., Schulz, M., Swingedouw, D., Szopa, S., Talandier, C., Terray, P., Viovy, N., et Vuichard, N. (2013). Climate change projections using the IPSL-CM5 Earth System Model: from CMIP3 to CMIP5. *Climate Dynamics*, 40(9-10), 2123-2165.

- Ehlers, B. M., et Jokat, W. (2013). Paleo-bathymetry of the northern North Atlantic and consequences for the opening of the Fram Strait. *Marine Geophysical Research*, 34(1), 25-43.
- Eldrett, J. S., Greenwood, D. R., Harding, I. C., et Huber, M. (2009). Increased seasonality through the Eocene to Oligocene transition in northern high latitudes. *Nature*, 459(7249), 969-973.
- Engen, Ø., Faleide, J. I., et Dyreng, T. K. (2008). Opening of the Fram Strait gateway: A review of plate tectonic constraints. *Tectonophysics*, 450(1-4), 51-69.
- Fan, M., Ayyash, S. A., Tripathi, A., Passey, B. H., et Griffith, E. M. (2017). Terrestrial cooling and changes in hydroclimate in the continental interior of the United States across the Eocene-Oligocene boundary. *GSA Bulletin*, 130(7-8), 1073-1084.
- Fichefet, T., et Maqueda, M. M. (1997). Sensitivity of a global sea ice model to the treatment of ice thermodynamics and dynamics. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 102(C6), 12609-12646.
- Foster, G. L., Royer, D. L., et Lunt, D. J. (2017). Future climate forcing potentially without precedent in the last 420 million years. *Nature Communications*, 8, 14845.
- Godfrey, C., Fan, M., Jesmok, G., Upadhyay, D., et Tripathi, A. (2018). Petrography and stable isotope geochemistry of Oligocene-Miocene continental carbonates in south Texas: Implications for paleoclimate and paleoenvironment near sea-level. *Sedimentary Geology*, 367, 69-83.
- Gough, D. O. (1981). Solar interior structure and luminosity variations. In *Physics of Solar Variations* (pp. 21-34). Springer, Dordrecht.
- Gutián, J., Phelps, S., Polissar, P. J., Ausín, B., Eglinton, T. I., et Stoll, H. M. (2019). Midlatitude Temperature Variations in the Oligocene to Early Miocene. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 34(8), 1328-1343.
- Hamon, N., Sepulchre, P., Lefebvre, V., et Ramstein, G. (2013). The role of eastern Tethys seaway closure in the Middle Miocene Climatic Transition (ca. 14 Ma). *Climate of the Past*, 9(6).
- Harzhauser, M., Kroh, A., Mandic, O., Piller, W. E., Göhlich, U., Reuter, M., et Berning, B. (2007). Biogeographic responses to geodynamics: a key study all around the Oligo–Miocene Tethyan Seaway. *Zoologischer Anzeiger-A Journal of Comparative Zoology*, 246(4), 241-256.
- Héran, M. A., Lécuyer, C., et Legendre, S. (2010). Cenozoic long-term terrestrial climatic evolution in Germany tracked by $\delta^{18}\text{O}$ of rodent tooth phosphate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 285(3-4), 331-342.
- Herbert, T. D., Lawrence, K. T., Tzanova, A., Peterson, L. C., Caballero-Gill, R., et Kelly, C. S. (2016). Late Miocene global cooling and the rise of modern ecosystems. *Nature Geoscience*, 9(11), 843-847.

- von der Heydt, A., et Dijkstra, H. A. (2006). Effect of ocean gateways on the global ocean circulation in the late Oligocene and early Miocene. *Paleoceanography*, 21(1).
- Holbourn, A., Kuhnt, W., Schulz, M., Flores, J. A., et Andersen, N. (2007). Orbitally-paced climate evolution during the middle Miocene “Monterey” carbon-isotope excursion. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(3-4), 534-550.
- Holbourn, A., Kuhnt, W., Lyle, M., Schneider, L., Romero, O., et Andersen, N. (2014). Middle Miocene climate cooling linked to intensification of eastern equatorial Pacific upwelling. *Geology*, 42(1), 19-22.
- Holbourn, A., Kuhnt, W., Kochhann, K. G., Andersen, N., et Sebastian Meier, K. J. (2015). Global perturbation of the carbon cycle at the onset of the Miocene Climatic Optimum. *Geology*, 43(2), 123-126.
- Hourdin, F., Musat, I., Bony, S., Braconnot, P., Codron, F., Dufresne, J. L., Fairhead, L., Filiberti, M. A., Friedlingstein, P., Grandpeix, J. Y., Krinner, G., LeVan, P., Li, Z. X., et Lott, F. (2006). The LMDZ4 general circulation model: climate performance and sensitivity to parametrized physics with emphasis on tropical convection. *Climate Dynamics*, 27(7-8), 787-813.
- Hourdin, F., Grandpeix, J. Y., Rio, C., Bony, S., Jam, A., Cheruy, F., Rochetin, N., Fairhead, L., Idelkadi, A., Musat, F., Dufresne, J. L., Lahellec, A., Lefebvre, M. P., et Roehrig, R. (2013). LMDZ5B: the atmospheric component of the IPSL climate model with revisited parameterizations for clouds and convection. *Climate Dynamics*, 40(9-10), 2193-2222.
- Hren, M. T., Sheldon, N. D., Grimes, S. T., Collinson, M. E., Hooker, J. J., Bugler, M., et Lohmann, K. C. (2013). Terrestrial cooling in Northern Europe during the Eocene–Oligocene transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(19), 7562-7567.
- Ivany, L. C., Patterson, W. P., et Lohmann, K. C. (2000). Cooler winters as a possible cause of mass extinctions at the Eocene/Oligocene boundary. *Nature*, 407(6806), 887-890.
- Kaminski, M. A., Silve, L., et Kender, S. (2009). Miocene deep-water agglutinated foraminifera from the Lomonosov Ridge and the opening of the Fram Strait. *Micropaleontology*, 117-135.
- Katz, M. E., Miller, K. G., Wright, J. D., Wade, B. S., Browning, J. V., Cramer, B. S., et Rosenthal, Y. (2008). Stepwise transition from the Eocene greenhouse to the Oligocene icehouse. *Nature Geoscience*, 1(5), 329-334.
- Kiehl, J. T., et Shields, C. A. (2013). Sensitivity of the Palaeocene–Eocene Thermal Maximum climate to cloud properties. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 371(2001), 20130093.
- Kocsis, L., Ozsvárt, P., Becker, D., Ziegler, R., Scherler, L., et Codrea, V. (2014). Orogeny forced terrestrial climate variation during the late Eocene–early Oligocene in Europe. *Geology*, 42(8), 727-730.

- Krinner, G., Viovy, N., de Noblet-Ducoudré, N., Ogée, J., Polcher, J., Friedlingstein, P., Ciais, P., Sitch, S., et Prentice, I. C. (2005). A dynamic global vegetation model for studies of the coupled atmosphere-biosphere system. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(1).
- Kuhnt, W., Holbourn, A., Hall, R., Zuvela, M., et Käse, R. (2004). Neogene history of the Indonesian throughflow. *Continent-Ocean Interactions within East Asian Marginal Seas. Geophysical Monograph*, 149, 299-320.
- Ladant, J. B., Donnadieu, Y., Lefebvre, V., et Dumas, C. (2014). The respective role of atmospheric carbon dioxide and orbital parameters on ice sheet evolution at the Eocene-Oligocene transition. *Paleoceanography*, 29(8), 810-823.
- Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A. C. M., et Levrard, B. (2004). A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astronomy & Astrophysics*, 428(1), 261-285.
- Lear, C. H., Bailey, T. R., Pearson, P. N., Coxall, H. K., et Rosenthal, Y. (2008). Cooling and ice growth across the Eocene-Oligocene transition. *Geology*, 36(3), 251-254.
- Liu, Z., Pagani, M., Zinniker, D., DeConto, R., Huber, M., Brinkhuis, H., Shah, S.R., Leckie, M., and Pearson, A. (2009). Global cooling during the Eocene-Oligocene climate transition. *Science*, 323(5918), 1187-1190.
- Liu, Z., He, Y., Jiang, Y., Wang, H., Liu, W., Bohaty, S. M., and Wilson, P. A. (2018). Transient temperature asymmetry between hemispheres in the Palaeogene Atlantic Ocean. *Nature Geoscience*, 11(9), 656-660.
- Lunt, D. J., Bragg, F., Chan, W. L., Hutchinson, D. K., Ladant, J. B., Niezgodzki, I., Steinig, S., Zhang, Z., Zhu, J., Abe-Ouchi, A., de Boer, A. M., Coxall, H. K., Donnadieu, Y., Knorr, G., Langebroek, P. M., Lohmann, G., Poulsen, C. J., Sepulchre, P., Tierney, J., Valdes, P. J., Jones, T. D., Hollis, C. J., Huber, M., et Otto-Bliesner B. L. (2020). DeepMIP: Model intercomparison of early Eocene climatic optimum (EECO) large-scale climate features and comparison with proxy data. *Climate of the Past Discussions*, 1-27.
- Madec, G. (2016). the NEMO team: NEMO ocean engine. *Note du Pôle de modélisation, Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL), France*, 27, 1288-1619.
- Montes, C., Cardona, A., Jaramillo, C., Pardo, A., Silva, J. C., Valencia, V., Ayala, C., Pérez-Angel, L. C., Rodriguez-Parra, L. A., et Niño, H. (2015). Middle Miocene closure of the Central American seaway. *Science*, 348(6231), 226-229.
- Nisancioglu, K. H., Raymo, M. E., et Stone, P. H. (2003). Reorganization of Miocene deep water circulation in response to the shoaling of the Central American Seaway. *Paleoceanography*, 18(1).
- Osborne, A. H., Haley, B. A., Hathorne, E. C., Flögel, S., et Frank, M. (2014). Neodymium isotopes and concentrations in Caribbean seawater: tracing water mass mixing and

- continental input in a semi-enclosed ocean basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 406, 174-186.
- Poblete, F., Dupont-Nivet, G., Licht, A., van Hinsbergen, D., Roperch, P., Guillocheau, F., Baby, G., et Baatsen, M. (2017). Preliminary global paleogeographic maps through the Greenhouse-Icehouse transition: forcing of the Drake Passage and Asian Monsoons. *EGUGA*, 11028.
- R Core Team (2017). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Rögl, F. (1999). Mediterranean and Paratethys. Facts and hypotheses of an Oligocene to Miocene paleogeography (short overview). *Geologica carpathica*, 50(4), 339-349.
- Sarr, A. C. (2018). Subsidence Quaternaire en Asie du Sud-Est: de la dynamique du manteau à la circulation atmosphérique-Modélisation géomorphologique, géodynamique et climatique (*Doctoral dissertation, Grenoble Alpes*).
- Schouten, S., Eldrett, J., Greenwood, D. R., Harding, I., Baas, M., et Damsté, J. S. S. (2008). Onset of long-term cooling of Greenland near the Eocene-Oligocene boundary as revealed by branched tetraether lipids. *Geology*, 36(2), 147-150.
- Sepulchre, P., Arsouze, T., Donnadiou, Y., Dutay, J. C., Jaramillo, C., Le Bras, J., Martin, E., Montes, C., et Waite, A. J. (2014). Consequences of shoaling of the Central American Seaway determined from modeling Nd isotopes. *Paleoceanography*, 29(3), 176-189.
- Sepulchre, P., Caubel, A., Ladant, J. B., Bopp, L., Boucher, O., Braconnot, P., Brockmann, P., Cozic, A., Donnadiou, Y., Dufresne, J. L., Estella-Perez, V., Ethé, C., Fluteau, F., Foujols, M. A., Gastineau, G., Ghattas, J., Hauglustaine, D., Hourdin, F., Kageyama, M., Khodri, M., Marti, O., Meurdesoif, Y., Mignot, J., Sarr, A. C., Servonnat, J., Swingedouw, D., Szopa, S., et Tardif, D. (2020). IPSL-CM5A2. An Earth System Model designed for multi-millennial climate simulations. *Geoscientific Model Development Discussions*, 1-57.
- Sheldon, N. D., et Retallack, G. J. (2004). Regional paleoprecipitation records from the late Eocene and Oligocene of North America. *The Journal of Geology*, 112(4), 487-494.
- Sheldon, N. D., Mitchell, R. L., Collinson, M. E., et Hooker, J. J. (2009). Eocene–Oligocene transition paleoclimatic and paleoenvironmental record from the Isle of Wight (UK). *The Late Eocene Earth—Hothouse, Icehouse, and Impacts: Geological Society of America Special Paper*, 452, 249-259.
- Sheldon, N. D., Costa, E., Cabrera, L., et Garces, M. (2012). Continental climatic and weathering response to the Eocene-Oligocene transition. *The Journal of Geology*, 120(2), 227-236.
- Sheldon, N. D., Grimes, S. T., Hooker, J. J., Collinson, M. E., Bugler, M. J., Hren, M. T., Price G. D., et Sutton, P. A. (2016). Coupling of marine and continental oxygen isotope records during the Eocene-Oligocene transition. *Bulletin*, 128(3-4), 502-510.

- Śliwińska, K. K., Thomsen, E., Schouten, S., Schoon, P. L., et Heilmann-Clausen, C. (2019). Climate-and gateway-driven cooling of Late Eocene to earliest Oligocene sea surface temperatures in the North Sea Basin. *Scientific reports*, 9(1), 1-11.
- Sonderegger, D., et Sonderegger, M. D. (2018). Package ‘SiZer’.
- Super, J. R., Thomas, E., Pagani, M., Huber, M., O’Brien, C., et Hull, P. M. (2018). North Atlantic temperature and $p\text{CO}_2$ coupling in the early-middle Miocene. *Geology*, 46(6), 519-522.
- Super, J. R., Thomas, E., Pagani, M., Huber, M., O’Brien, C. L., et Hull, P. M. (2020). Miocene Evolution of North Atlantic Sea Surface Temperature. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 35(5), e2019PA003748.
- Tardif, D., Fluteau, F., Donnadiou, Y., Le Hir, G., Ladant, J. B., Sepulchre, P., Licht, A., Poblete, F., et Dupont-Nivet, G. (2020). The origin of Asian monsoons: a modelling perspective. *Climate of the Past*, 16(3), 847-865.
- Toumoulin, A., Donnadiou, Y., Ladant, J. B., Batenburg, S. J., Poblete, F., et Dupont-Nivet, G. Quantifying the effect of the Drake Passage opening on the Eocene Ocean. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, e2020PA003889.
- Tyler, P. A., et Young, C. M. (1998). Temperature and pressure tolerances in dispersal stages of the genus *Echinus* (Echinodermata: Echinoidea): prerequisites for deep-sea invasion and speciation. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 45(1-3), 253-277.
- Wade, B. S., Houben, A. J., Quaijtaal, W., Schouten, S., Rosenthal, Y., Miller, K. G., Katz, M. E., Wright, J. D., et Brinkhuis, H. (2012). Multiproxy record of abrupt sea-surface cooling across the Eocene-Oligocene transition in the Gulf of Mexico. *Geology*, 40(2), 159-162.
- Wright, J. D., Miller, K. G., et Fairbanks, R. G. (1992). Early and middle Miocene stable isotopes: implications for deepwater circulation and climate. *Paleoceanography*, 7(3), 357-389.
- Zhu, J., et Poulsen, C. J. (2019). Quantifying the Cloud Particle-Size Feedback in an Earth System Model. *Geophysical Research Letters*, 46(19), 10910-10917.
- Zhu, J., Poulsen, C. J., et Tierney, J. E. (2019). Simulation of Eocene extreme warmth and high climate sensitivity through cloud feedbacks. *Science advances*, 5(9), eaax1874.

Chapitre VII

Synthèse et perspectives

VII.1. Synthèse des principaux résultats

VII.1.1. *Utilisation des bivalves pour la reconstitution des températures de l'eau de mer*

L'acquisition de ces nouvelles données de températures littorales a permis de mettre en évidence un refroidissement à court terme de 4 à 8°C pendant l'EOT-1 aux moyennes latitudes Nord (Ile de Wight, Angleterre) et un refroidissement à long terme de 8°C aux basses latitudes Nord (Floride, États-Unis) couvrant la totalité de la Transition Éocène-Oligocène (cf. Chapitre IV). Les données de températures acquises de l'hémisphère Nord pour la période du Miocène démontrent un réchauffement de 6°C dans le Bassin Aquitain concomitant à un refroidissement de 10°C dans le Nord-Ouest de la Mer Méditerranée au cours de l'Optimum Climatique du Miocène Moyen, ainsi qu'un refroidissement dans le Sud-Ouest de la France de 9°C correspondant à la Transition Climatique du Miocène Moyen (cf. Chapitre V). À l'exception de l'expression du MMCO en Mer Méditerranée qui semble refléter des conditions très locales, les autres sites étudiés suivent les tendances climatiques globales mises en évidence par d'autres marqueurs organiques ou élémentaires. En valeur absolue, les températures côtières semblent être du même ordre de grandeur que celles issues des marqueurs organiques correspondant à des températures marines de surface à la Transition Éocène-Oligocène entre 15 et 60°N. Cependant, une comparaison régionale de chacune des localités étudiées montre que les températures côtières sont légèrement plus chaudes sur l'Ile de Wight et légèrement plus fraîches pour la Floride, occasionnant une absence de contraste latitudinal entre 15 et 50°N. Au cours du Miocène, un découplage de 10°C entre les valeurs de températures côtières plus fraîches et les températures marines de surface plus chaudes est observable. Cette différence de température absolue et de tendance permet de souligner la réponse différente de ces environnements côtiers étudiés à des changements climatiques globaux. Ces environnements littoraux à la jonction entre continent et océan peuvent être influencés de façon plus prononcée par des effets locaux.

Il reste encore actuellement de nombreuses incertitudes concernant les températures marines de surface et les températures côtières sur ce qu'elles représentent en terme de temporalité (températures estivales, hivernales ou annuelles) mais aussi sur leurs positions exactes en terme de géographie ou de bathymétrie. Par exemple, les températures marines de surface issues des mesures de Tex₈₆ et d'U^k₃₇ montrent plusieurs inconvénients à leurs utilisations. Des phénomènes naturels tel que la remise en suspension, le transport latéral et

l'advection des particules en suspension pourraient amener de la matière organique provenant d'autres régions et ainsi compromettre les interprétations du signal climatique régional (Stach et al., 2003). De plus, les alcénones sont censées enregistrer les températures annuelles moyennes des eaux de surface entre 0 et 10 mètres de profondeur, zone où les haptophytes qui les produisent sont les plus abondants. Certains auteurs pensent qu'il s'agit principalement de températures printanières, période où la prolifération phytoplanctonique est la plus intense (Conte et al., 1992), tandis que d'autres suggèrent que les alcénones sont principalement produites à environ 30 mètres de profondeur ce qui correspond au maximum de production de chlorophyle. Ces biais peuvent également toucher les températures côtières mesurées sur des coquilles de bivalves au regard des nombreuses incertitudes sur les profondeurs de vie de ces organismes. Il est ainsi délicat de comparer une température côtière qui peut correspondre à une température enregistrée entre 0 et 80 mètres avec une température marine de surface issue des marqueurs organiques. De plus, la majorité des bivalves vivant sur le littoral ont un taux de croissance supérieur pendant les mois d'été que pendant les mois d'hiver, occasionnant des mesures de températures côtières moyennes sur la totalité de la coquille plus proches de températures côtières estivales que de températures côtières annuelles (Kaufmann, 1981 ; Kirby, 2001 ; Lartaud et al., 2006). Même si la plupart des bivalves ont une température minimale pour biominéraliser, d'autres ont à l'inverse une température maximale à laquelle un arrêt de croissance est observé si celle-ci est dépassée. C'est le cas pour certains bivalves actuels tropicaux provenant de la baie de Roebuck en Australie (~17°S) qui vont davantage croître pendant les mois d'hiver et ainsi enregistrer majoritairement des températures côtières hivernales (Compton et al., 2007). Ainsi, la détermination de la profondeur de vie mais aussi la détermination du type de températures côtières (annuelles, estivales, hivernales) enregistrées par les bivalves peuvent rendre très complexe la comparaison de ces données provenant de ces organismes avec les températures marines de surface issues des marqueurs organiques.

Ces nouvelles données côtières ont également pu être comparées avec celles de températures de surface sortant de modèle climatique pour les deux périodes étudiées dans ce projet. Que ce soit pour la Transition Éocène-Oligocène ou le Miocène moyen, de nombreuses disparités sont présentes entre les données géochimiques et les températures modélisées. Ces différences peuvent être occasionnées par la résolution spatiale insuffisante des modèles, qui peut gommer d'éventuelles disparités locales dans les températures. La résolution spatiale des modèles climatiques utilisée dans cette comparaison est de 100 km² en moyenne, maillage à l'intérieur duquel la température marine de surface est moyennée tandis que les sites étudiés

représentent des températures enregistrées sur un site ponctuel. Les environnements littoraux peuvent être sujet à de nombreux processus pouvant faire varier significativement les températures côtières d'un point de vue local tels que, les potentielles arrivées d'eaux douces par les fleuves et rivières si un relief est présent en amont, les nappes d'eaux souterraines, ou l'implication de courants océaniques de surface à une échelle spatiale inférieure à 100 km. Même si les circulations principales des masses d'eaux de surface sont représentées au sein des modèles climatiques, le trajet des eaux douces apportées par le continent n'est le plus souvent pas modélisé, à l'exception des grands fleuves tels que l'Amazone, le Nil ou le Gange. Or, les données de cette thèse, acquises dans des environnements côtiers, mettent bien en évidence l'impact majeur de « petits » réseaux de drainage continentaux notamment dans le Nord-Ouest de la Mer Méditerranée, avec des arrivées d'eaux froides pouvant impacter les températures côtières locales (partie 1 chapitre V).

Les données de températures de surface issues de marqueur élémentaire et de marqueurs organiques ont également pu être comparées avec les températures modélisées pour les deux périodes considérées et à différentes latitudes. Cette comparaison a permis de mettre en évidence une différence marquée entre le gradient latitudinal proposé par les données et celui modélisé, notamment sur son évolution au cours du temps. En effet, le refroidissement majeur et l'englacement de la calotte Antarctique associé à la Transition Éocène-Oligocène marquent le passage d'un faible gradient latitudinal à l'Éocène supérieur vers un gradient latitudinal élevé à l'Oligocène inférieur (Eldrett et al., 2009 ; Zhang et al., 2019). Cette augmentation du gradient latitudinal à la Transition Éocène-Oligocène peut être estimée à partir des températures marines de surface autour de 8°C. Cependant, les deux simulations réalisées autour de cette transition n'occasionnent aucun changement de gradient latitudinal entre l'Éocène et l'Oligocène et un gradient latitudinal beaucoup trop important pour la période chaude de l'Éocène supérieur. Ceci empêche toute comparaison possible entre les températures modélisées et les températures issues de mesures géochimiques pour les basses et hautes latitudes.

Concernant les simulations réalisées pour le Miocène, celles-ci avaient pour objectif de définir d'une part le rôle de la diminution de la $p\text{CO}_2$ et d'autre part celui de la fermeture du passage Est-Téthysien sur le refroidissement apparaissant au cours du MMCT. Les sorties du modèle ont montré qu'une chute de la $p\text{CO}_2$ de 560 à 420 ppm n'est pas suffisante pour expliquer à elle seule les diminutions de températures observées au niveau du Bassin Aquitain, mais aussi dans d'autres sites de l'Océan Atlantique Nord. Les résultats de la seconde

simulation réalisée sur l'impact de la fermeture du passage Est-Téthysien sur le refroidissement MMCT, n'a permis d'identifier que de légers changements des températures locales sur les sites du Nord-Ouest de la Mer Méditerranée. Cependant, la fermeture de ce passage ayant un impact plus prononcé à l'Est de la Mer Méditerranée à tendance à provoquer une augmentation des températures de surface plutôt qu'un refroidissement.

Le nouveau couplage géochimique $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ réalisé sur des coquilles de bivalve ayant vécu dans le domaine littoral a donc permis d'accéder aux températures côtières sans que les variations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ impactent ces valeurs. Ces températures particulières à la fois influencées par le domaine marin mais aussi par le domaine continental ont montré leurs extrêmes sensibilités lors de grands changements climatiques globaux. Les expressions variables en domaine côtier des changements climatiques apparaissant à la Transition Éocène-Oligocène et au Miocène moyen a permis de mettre en évidence un impact local prédominant provenant de l'influence continentale qui ne peut pas être négligée dans ce type d'environnement.

VII.1.2. Utilisation des bivalves pour la reconstruction du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer et du volume de glace lors des grandes glaciations

Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) est couramment utilisé dans les études paléoclimatiques pour reconstruire les modifications du volume des calottes polaires et les chutes de niveau marin associées lors des grandes glaciations. Ce paramètre est principalement approché par la combinaison de mesure de Mg/Ca (uniquement thermodépendant) et de mesures de $\delta^{18}\text{O}$ (dépendant de la température et du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) sur des foraminifères benthiques provenant de forages océaniques. Pour l'ère Cénozoïque, seule une étude récente propose de reconstruire les variations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ à partir d'un couplage de mesure de $\delta^{18}\text{O}$ et de Δ_{47} sur ce même type d'organisme (Petersen et Schrag, 2015). Caractérisée par la dernière transition entre un mode climatique « greenhouse » vers un mode climatique « icehouse », l'ère Cénozoïque regroupe de nombreuses études visant à reconstruire les variations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ des grands océans comme l'Océan Pacifique (Lear et al., 2000 ; Katz et al., 2008), l'Océan Atlantique (Lear et al., 2000 ; Miller et al., 2008), l'Océan Indien (Billups et Schrag, 2002 ; Lear et al., 2008) ou encore l'Océan Austral (Figure VII.1 ; Lear et al., 2000 ; Petersen et Schrag, 2015). En observant les enregistrements présentés en Figure VII.1 (Lear et al., 2000 ; Billups et Schrag, 2002), il est possible de mettre en évidence la faible variabilité du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ des eaux de fond avec des valeurs oscillant entre -1‰ en l'absence de glace et 0‰ en présence de glace en hémisphère Sud et en hémisphère Nord. À partir des $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculés, l'évolution du niveau marin par rapport à

l'actuel peut être approché en utilisant la calibration réalisée sur le Pléistocène où un changement de $\pm 0.11 \text{ ‰}$ du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ correspond à un changement du niveau marin de $\pm 10\text{m}$ (Fairbanks et Matthews, 1978) ou celle pour l'Oligocène où un changement de $\pm 0.1\text{‰}$ correspond à un changement de $\pm 10\text{m}$ (Pekar et al., 2002). Par la suite, le volume de glace pour les calottes polaires peut être proposé en prenant en compte le volume totale d'eau océanique, estimée à $1.39 \cdot 10^9 \text{ km}^3$ pour une Terre sans glace (Kennett et Shackleton, 1976), et la valeur isotopique en $\delta^{18}\text{O}$ de la glace formée ($\delta^{18}\text{O}_{\text{ICE}}$) qui peut varier au cours des temps géologiques. En effet, les périodes géologiques où les précipitations sont plus intenses du fait d'une intensification du cycle hydrologique, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{ICE}}$ sera moins négatif (i.e. -45 ‰) contrairement à une période plus sèche où il sera plus négatif (i.e. -50‰) (Kennett et Shackleton, 1976 ; White et al., 2001). La plupart des études proposant des reconstructions du volume de glace s'accordent sur un pourcentage de glace par rapport au volume de la calotte Antarctique au cours de l'âge préindustriel.

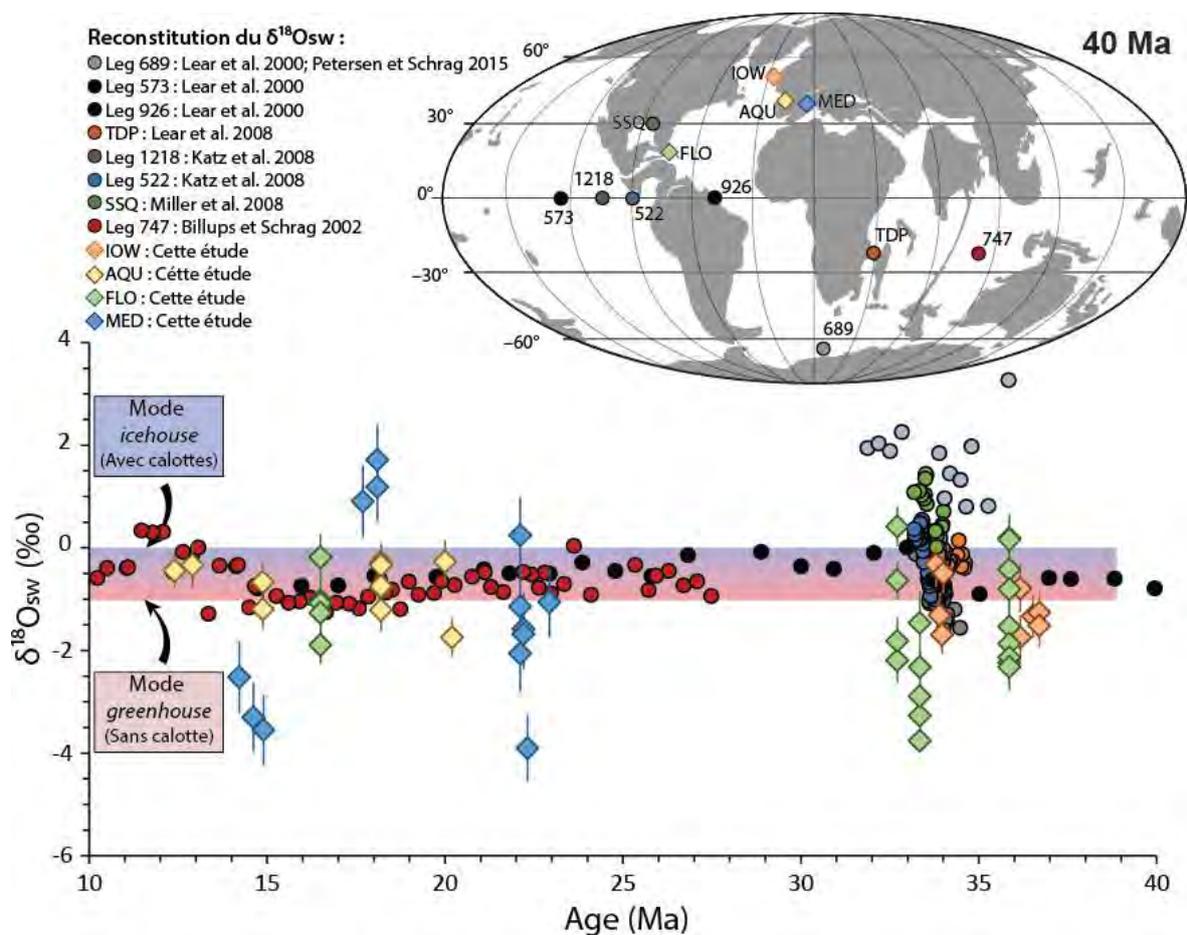


Figure VII.1 : Comparaison des $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ locaux reconstituer à partir du couplage géochimique $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ des bivalves côtiers et des $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ globaux reconstituer à partir de mesures géochimiques sur des foraminifères benthiques provenant de plusieurs forages entre la Transition Éocène-Oligocène et le Miocène moyen.

Les données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculées à partir du couplage $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ mesuré sur des coquilles de bivalves pour la Transition Éocène-Oligocène (cf. Chapitre IV) et pour le Miocène moyen (cf. Chapitre V) peuvent être comparées aux données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ réalisées pour des foraminifères benthiques (Figure VII.1). A la Transition Éocène-Oligocène, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ en domaine côtier ($\delta^{18}\text{O}_{\text{COAST}}$) oscillent entre -4 et 0.5 ‰, majoritairement contrôlées par les données de Floride dans les extrema. Au Miocène moyen les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{COAST}}$ varient entre -4 et 2 ‰ principalement contrôlées par les valeurs de la Mer Méditerranée. Seules des données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{COAST}}$ proposées pour le Bassin Aquitain pourraient se rapprocher des valeurs proposées pour le site 747 de l'Océan Indien en valeurs absolues mais aussi en tendance globale (Billups et Schrag, 2002). Mis à part cette exception, les autres sites côtiers ne montrent aucune similitude avec les valeurs et les tendances globales du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ des eaux de fond entre la Transition Éocène-Oligocène et le Miocène moyen. Cette forte amplitude des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ de près de 6 ‰ en domaine côtier (6 fois supérieur aux variations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ des eaux de fond) est principalement causée par le rapport évaporation/précipitation. Les arrivées d'eaux douces (rivière, fleuve, nappe d'eaux souterraines peuvent plus facilement impacter les environnements côtiers très proximaux et expliquer les valeurs très négatives du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (-3 à -4 ‰). L'évaporation peut également jouer un rôle important dans des environnements côtiers restreint où le taux d'évaporation peut être important lorsqu'il s'agit d'une petite masse d'eau, ce processus peut expliquer les valeurs très positives du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (1 à 2 ‰). La première source d'eau douce potentielle est l'eau de pluie arrivant directement au niveau de la surface des océans et des mers, sa signature isotopique est toujours négative car pauvre en ^{18}O . Cette signature en $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{RAIN}}$) oscille actuellement entre -10 ‰ au niveau de l'équateur jusqu'à -40 ‰ aux pôles. Les secondes sources d'eaux douces proviennent du continent via les fleuves, les rivières et les nappes d'eaux souterraines qui ont une signature isotopique tout aussi négative que celles des précipitations mais peut varier naturellement à cause du rapport évaporation/précipitation. Ces signatures en $\delta^{18}\text{O}_{\text{RAIN}}$ très négative provenant d'eaux météoriques ou d'eaux de drainage vont alors se mélanger au $\delta^{18}\text{O}_{\text{COAST}}$ et ainsi former une nouvelle signature isotopique côtière. À l'heure actuelle, il est très complexe de découpler la part du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ de l'eau de mer globale et la part du $\delta^{18}\text{O}_{\text{RAIN}}$ des précipitations ou continentales dans les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{COAST}}$. Malheureusement, l'impact des arrivées d'eaux douces dans ce type d'environnement rend les $\delta^{18}\text{O}_{\text{COAST}}$ inutilisables pour l'estimation de variation du niveau marin et l'estimation de volume de glace lors des grandes transitions climatiques. Cependant l'étude de ce paramètre en lien avec la salinité permet d'obtenir beaucoup d'autres informations, comme l'amplitude des variations saisonnières du $\delta^{18}\text{O}_{\text{COAST}}$ qui a pu être mis en évidence sur le site de Floride,

pleinement synchrone avec l'augmentation du contraste thermique saisonnier (cf. Chapitre IV). Une autre étude sur des Ostréidae a également permis de mettre en lumière une augmentation du contraste saisonnier du $\delta^{18}\text{O}_{\text{COAST}}$ au cours du Paléogène en Asie Centrale (Bougeois et al., 2016).

VII.1.3. *Les isotopes du strontium : marqueur géochimique pour retracer les variations de salinité ?*

D'après plusieurs études paléoenvironnementales, il est courant d'observer des décalages significatifs du rapport isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), mesuré sur des fossiles carbonatés provenant d'environnements proximaux avec la courbe globale du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ cénozoïque basée sur des mesures de strontium sur des brachiopodes, foraminifères, bélemnites et conodontes proposée par Veizer et al., (1999) en Figure VII.2 (Cochran et al., 2003 ; Nieto et al., 2008 ; Sessa et al., 2012 ; Wierzbowski et al., 2012 ; Briard et al., 2020 ; Briard et al., en préparation). Certains écarts peuvent être expliqués par une modification post-mortem du signal lors de la diagenèse, ou à un calage temporel incorrect. Il a été montré que ces écarts pouvaient également dériver d'une signature originelle des eaux côtières différentes de celle de l'océan global (Ingram et Sloan, 1992 ; Jørgensen et Banoeng-Yakubo, 2001 ; Négrel et Petelet-Giraud, 2005 ; Jørgensen et al., 2008 ; Wang et You, 2013 ; Eissa et al., 2016 ; Casse et al., 2019) ou par l'arrivée d'éléments strontium dissous transportés par les eaux fluviales, estuariennes ou souterraines influençant la signature des eaux locales en strontium (El Meknassi et al., 2018). L'impact de ces apports sur la signature des eaux côtières et sur son écart par rapport à celle de l'océan global contemporain peut varier en fonction de l'âge et de la lithologie des roches érodées présentes au niveau des réseaux de drainage des fleuves et rivières (Palmer et Edmond, 1989, 1992 ; Bryant et al., 1995 ; Peucker-Ehrenbrink et al., 2010). Des écarts importants par rapport à la signature de l'océan global ont notamment été mis en évidence dans des environnements restreints comme des mers épicontinentales, les lagunes ou les baies où les variations de la salinité peuvent être importantes (Ingram et Sloan, 1992 ; Andersson et al., 1994 ; Israelson et Buchardt, 1999 ; Basu et al., 2001 ; Beck et al., 2013 ; Wang et You, 2013 ; Chakrabarti et al., 2018 ; Shao et al., 2018 ; El Meknassi et al., en préparation). Cependant, d'après une étude réalisée sur des bivalves du Mississippi, l'influence de la salinité sur les rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer reste limitée dans les contextes marginaux euryhalin, car aucun changement isotopique ne devrait se produire si les apports d'eaux douces ne font pas diminuer la salinité en dessous d'une valeur seuil moyenne de 12 ‰ (Bryant et al., 1995). Cependant, cette valeur seuil n'est valable que pour le cas du fleuve Mississippi car elle

dépend de la signature isotopique en strontium qui varie en fonction des roches érodées et de la concentration en strontium.

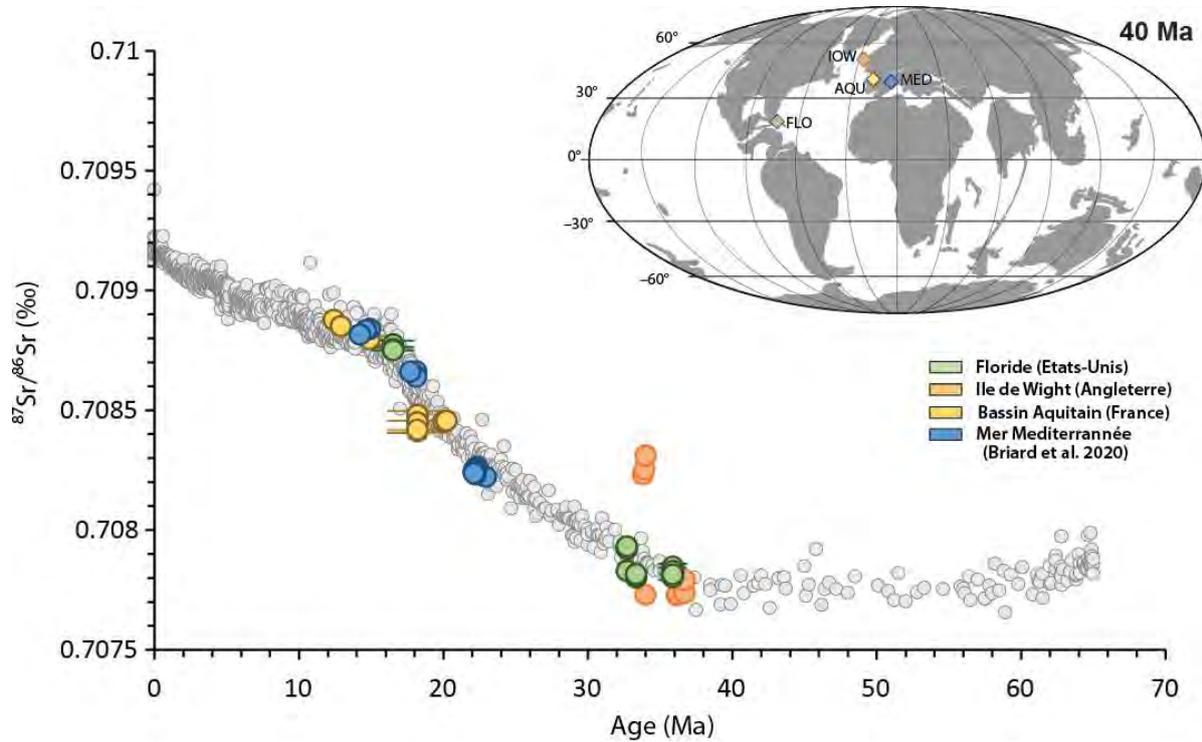


Figure VII.2 : Évolution du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer au Cénozoïque (Veizer et al., 1999, ronds gris) et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés sur des bivalves d'environnements côtiers au cours de la Transition Éocène-Oligocène et du Miocène moyen.

La plupart des données de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurées sur des bivalves côtiers présentées dans les chapitres IV et V sont très proches des valeurs définies par la courbe globale des isotopes du strontium. Seules les données autour de la Transition Éocène-Oligocène (~34 Ma) mesurées pour l'Ile de Wight en Angleterre semblent plus radiogéniques que la courbe du signal global de près de 0.0005 ‰ (Figure VII.2). Sachant qu'il s'agit du site ayant les salinités les plus faibles (salinité minimale à 25 ‰) et où les variations de salinité sont les plus importantes (de l'ordre de 5 ‰), ce site permet d'explorer plus en avant les liens entre les variations du rapport isotopique en strontium et la salinité.

Afin de représenter les salinités reconstruites à partir du couplage $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ en fonction des mesures de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ réalisées sur des bivalves fossiles ayant vécu en environnements côtiers pour l'Ile de Wight il est nécessaire de soustraire le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan global aux données de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ acquises pour cette période afin de s'affranchir de son évolution au cours du Cénozoïque. La valeur moyenne en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan global choisie à la Transition Éocène-Oligocène est de 0.70770 (Figure VII.2). Ainsi l'écart entre les valeurs moyennes en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

mesurées sur les bivalves et le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan global peut être représenté en fonction des salinités reconstruites. Ceci permet alors de mettre en évidence une potentielle corrélation entre les variations de salinité et la déviation de la signature en strontium des eaux côtières par rapport à celle de l'océan global, dépendant dans le domaine littoral par des apports en strontium par les arrivées d'eaux douces continentales (Figure VII.3).

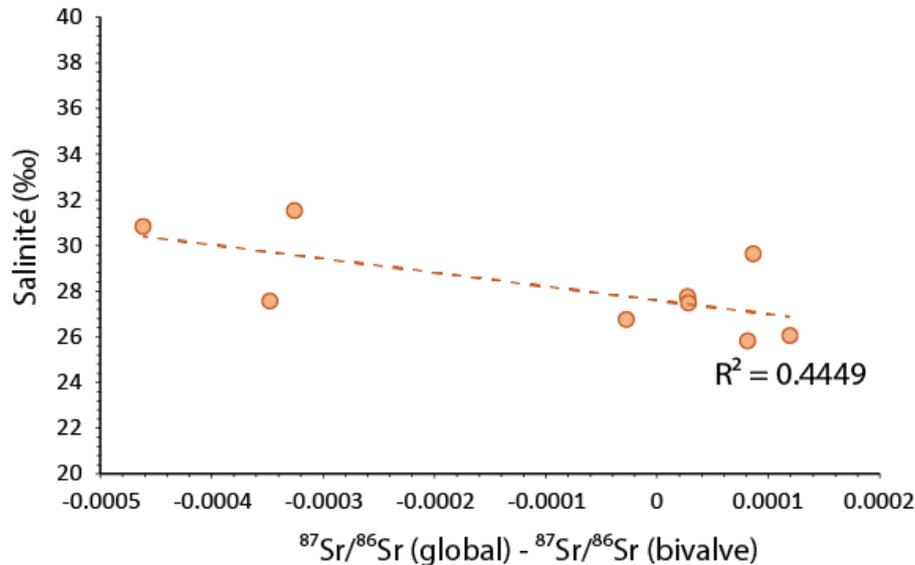


Figure VII.3 : Relations entre les salinités reconstruites en fonction de la différence entre les rapports isotopiques du strontium de l'eau de mer (Veizer et al., 1999) et des rapports isotopiques du strontium des bivalves mesurées pour les sites Eocène-Oligocène de l'île de Wight.

Concernant les données de l'île de Wight autour de la Transition Éocène-Oligocène, une légère corrélation peut être mise en évidence entre les salinités calculées et l'écart entre le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des bivalves et le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ global et avec un R^2 à 0.4449 (Figure VII.3). Il est notable ici que l'écart le plus important entre la composition isotopique en strontium des eaux côtières et celle de l'océan global est associée aux salinités les plus élevées. Cette tendance se démarque ainsi des études antérieures portant sur le lien entre le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et la salinité, dans lesquelles les écarts les plus importants entre le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés sur des biocarbonates et le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan global correspondent aux salinités les plus faibles (Bryant et al., 1995 ; Chakrabarti et al., 2018 ; El Meknassi et al., en préparation). Dans ces études, une corrélation entre écart important et baisse de la salinité est visible uniquement si les apports d'eaux douces sont suffisamment importants pour faire chuter la salinité en dessous des 12 ‰ (Bryant et al., 1995). Ce seuil de salinité et cette déviation plus importante du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des eaux côtières par rapport à la courbe de l'océan global aux plus faibles salinités a aussi été observée par une étude réalisée dans le lagon de Salse-Leucate (Sud de la France) qui met en évidence un changement du

rapport isotopique du strontium par rapport au signal actuel si les salinités enregistrées sont inférieures à 10 ‰ (El Meknassi et al., en préparation). Pour l'île de Wight, les déviations les plus importantes par rapport à la courbe de l'océan global étant associées à des salinités au contraire plus élevées, une contribution plus importante de strontium provenant de l'érosion continentale dans les eaux côtières ne peut s'expliquer par des apports d'eaux douces accrus. En revanche, une restriction plus prononcée du milieu, qui est en accord avec les environnements de baie et de lagune rencontrés sur l'île de Wight a pu augmenter la contribution relative du strontium apportée par les eaux douces aux eaux côtières, en limitant les échanges avec l'océan ouvert et sa contribution en strontium aux eaux littorales. Si un environnement plus restreint devrait voir sa salinité diminuer du fait d'une réduction de la contribution des eaux océaniques au mélange, l'évaporation locale aurait pu induire une augmentation de la salinité des eaux littorales sans modification associée de la composition isotopique du strontium. Cet écart plus important entre le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des eaux côtières et le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan est par ailleurs associé à des valeurs en strontium des eaux côtières plus radiogéniques que celles de l'océan global, signant une modification de la source des roches érodées sur le continent adjacent. Il est également possible que l'érosion de ce nouveau matériel délivre du strontium en plus grande concentration dans les eaux douces arrivant sur le littoral, et ainsi participer à cette déviation plus importante du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des eaux côtières par rapport à la composition de l'océan global.

Pour les autres sites étudiés, le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesuré sur les bivalves et le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ global sont très proches en valeurs absolues et aucun lien peut être mis en évidence entre l'écart très faible du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesuré sur les bivalves et le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ global et les salinités calculées (Figure VII.2). Le lessivage continental n'a donc pas été suffisamment important pour transporter davantage de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ continental par l'eau douce des rivières et produire une baisse de la salinité suffisante que ce soit pour les environnements côtiers ouverts mais aussi pour les environnements restreints.

Même si les isotopes du strontium ne peuvent être utilisés pour les reconstitutions absolues des salinités passées, ceux-ci sont très utiles pour la mise en évidence de l'intensification du lessivage continental ou d'une restriction de l'environnement provoquant une augmentation de la concentration en strontium continental de façon qualitative et non quantitative. De plus, selon la signature obtenue en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, il est également possible de déterminer les sources continentales potentielles alimentant les bassins étudiés.

VII.2. Perspectives de recherche

VII.2.1. Développement de la technique laser pour les mesures de Δ_{47} : Accès à la saisonnalité

Contrairement aux foraminifères qui ont une durée de vie limitée de quelques mois, les bivalves ont des durées de vie beaucoup plus longues pouvant aller de quelques années à des centaines d'années pour certaines espèces comme *Arctica islandica* (Butler et al., 2013). Ayant la faculté d'enregistrer les variations des paramètres de l'eau de mer (Températures, $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, Salinité ou encore le pH) pendant de longues périodes, les bivalves peuvent être considérés comme de véritables sondes environnementales permettant de reconstruire les variations climatiques et environnementales à l'échelle saisonnière au cours des temps géologiques (Huyghe et al, 2012, 2015 ; Bougeois et al., 2014, 2016 ; Mouchi et al., 2018 ; de Winter et al., 2018 ; Briard et al., 2020). Pour accéder à la saisonnalité, il est nécessaire d'utiliser des méthodes géochimiques qui requièrent une quantité réduite de carbonate de l'ordre de quelques dizaines de microgramme afin d'obtenir une mesure à l'échelle mensuelle (voire hebdomadaire en fonction des taux de croissance de l'organisme). C'est notamment le cas du rapport élémentaire Mg/Ca (Mouchi et al., 2013), ou des isotopes de l'oxygène conventionnels, qui permettent de retracer les variations saisonnières de température de l'eau de mer (Bougeois et al., 2014). Cependant, ces marqueurs de températures peuvent être sujet à de nombreux biais comme les effets vitaux pour le rapport Mg/Ca ou encore l'impact des variations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ sur les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates (ces biais sont décrits plus largement dans le chapitre III). Le marqueur thermodépendant Δ_{47} utilisé lors de cette thèse pourrait être employé pour la reconstitution saisonnière de température puis couplé à des mesures de $\delta^{18}\text{O}$ utilisées pour la reconstitution saisonnière de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (et de salinité) si les quantités de carbonate nécessaire à chaque mesure n'étaient pas aussi élevées. A l'heure actuelle, une quantité comprise entre 12 et 15 mg est nécessaire par échantillon (sachant que pour avoir une barre d'erreur acceptable il est nécessaire d'analyser 4 à 5 replicas pesant chacun 3 mg), ce qui correspond à une quantité mille fois plus importante que les marqueurs paléoclimatiques Mg/Ca et $\delta^{18}\text{O}$. Sachant que pour la plupart des crochets d'huitres analysées dans ce projet ne dépassaient pas le centimètre de longueur, il a été impossible d'accéder à la saisonnalité, à l'exception d'une coquille d'huitre (CAR17-6-33-b de l'affleurement de Carry-Le-Rouet) où une valeur de Δ_{47} a pu être proposée pour la période estivale et une seconde pour la période hivernale. Le reste des données de Δ_{47} correspondent donc à des moyennes annuelles.

Un des défis majeurs pour ce marqueur de température des carbonates est la difficulté de la mesure, en raison de l'abondance naturelle extrêmement faible et de la variation subtile avec la température des isotopologues. Beaucoup de laboratoires utilisent aujourd'hui la spectrométrie de masse à rapport isotopique (IRMS) pour les mesures de Δ_{47} , où les mesures nécessitent généralement une purification approfondie des échantillons, 2 à 4 heures de temps machine par échantillon, la réplication de ces analyses, des tailles d'échantillon de 30 μmol ou plus et une analyse de nombreux gaz de référence et étalons de carbonate de référence (ETH-1, ETH-2, ETH-3) pour obtenir des données utiles et précises. Afin de résoudre ce problème de quantité de matériel nécessaire à la mesure et ainsi d'accéder à la saisonnalité, il est nécessaire de développer de nouvelles techniques de mesure du Δ_{47} . C'est notamment ce que permet la spectrométrie par ablation laser qui est aujourd'hui couramment utilisée pour mesurer les compositions en $\delta^{18}\text{O}$ et en δD dans l'eau mais aussi les compositions en $\delta^{18}\text{O}$ et en $\delta^{13}\text{C}$ moléculaires (Tuzson et al., 2008 ; McManus et al., 2015). Cette méthode d'analyse laser (infrarouge) qui mesure le spectre d'absorption de molécules ciblées pourrait être potentiellement utilisable pour mesurer l'abondance des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ dans un carbonate et proposer des valeurs de Δ_{47} . Cependant, ce n'est que récemment que la méthode par spectrométrie laser a été développée pour analyser à haute précision le $\delta^{17}\text{O}$ dans l'eau (Bergman et al., 2013 ; Steig et al., 2014) et le Δ_{47} sur du méthane (Ono et al., 2014 ; Wang et al., 2015). Une toute nouvelle étude (Wang et al., 2020) a permis de développer un nouvel instrument de spectrométrie laser à rapport isotopique appelé TILDAS « *Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectroscopy* » qui permet de mesurer rapidement la composition isotopique en $\delta^{18}\text{O}$ et en $\delta^{13}\text{C}$ ainsi que 4 isotopologues du CO_2 de masse 44, 45, 46 et 47 de façon simultanée et avec une grande précision sur des carbonates. Le principal avantage de ce nouvel instrument est sans aucun doute la taille totale (correspondant à plusieurs replicas) de l'échantillon nécessaire pour l'analyse qui correspond à une quantité de 15 μmol de CO_2 ou à 1.5 mg de calcite. De plus, pour obtenir une précision de l'ordre de $\pm 0.02 \text{ ‰}$ (ce qui est nettement inférieur aux barres d'erreurs présentées dans les chapitres IV et V) une session de mesure deux fois moins coûteuse en temps est nécessaire contrairement à la plupart des autres laboratoires d'analyses pour une même incertitude (Wang et al., 2020).

Actuellement en cours de calibration, les mesures de Δ_{47} obtenues par spectrométrie laser pourraient être utilisées pour reconstruire les contrastes thermiques saisonniers passés avec une excellente résolution, des durées d'analyses plus courtes, et des barres d'erreurs plus

finer. Cette méthode permettrait ainsi d'accéder aux variabilités annuelles, mensuelles et lunaires (cycles des marées) à des périodes critiques de l'histoire de la Terre.

Le développement actuel des spectromètres de masse ICP-MS à ablation laser aussi appelés LA-ICP-MS permet de mesurer à très haute fréquence certains rapports isotopiques. C'est notamment le cas pour le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ actuellement utilisé à haute résolution spatiale sur des oolithes de poissons actuels afin de résoudre des problèmes fondamentaux en écologie (Barnett-Johnson et al., 2005). La mesure du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ à haute résolution pourrait également être réalisée le long d'un crochet d'huître en complément des mesures de Δ_{47} afin de mettre en évidence d'éventuelle cyclicité de ce rapport au cours des années enregistrées par l'organisme.

VII.2.2. Utilisation de la cathodoluminescence comme indicateur d'environnements côtiers

Classiquement, la microscopie par cathodoluminescence est utilisée dans les reconstitutions paléoclimatiques et paléoenvironnementales sur des organismes carbonatés et/ou phosphatés afin de juger leur état de préservation (cf. Chapitre III). Comme précisé dans le chapitre III, le principal élément activateur de luminescence dans la calcite des coquilles d'huître est le Mn^{2+} . Les variations d'intensité de luminescence sont, au premier ordre, proportionnelles à la teneur en élément activateur (Amieux, 1982 ; de Rafélis et al., 2000). Concernant la luminescence de restes (fossiles) biominéralisés, en l'absence de diagenèse importante, il est possible de lier les variations de luminescence observées à des variations d'ordre métabolique. Sur les coquilles de bivalves, ces variations sont d'ordre saisonnières (Langlet et al., 2006 ; Lartaud et al., 2010) et permettent à l'échelle du crochet des coquilles de repérer les successions hiver/été lors de la biominéralisation de l'organisme.

Dans le cadre de cette étude, plusieurs centaines de coquilles d'huîtres d'âges, de localité et provenant d'environnements côtiers différents ont été observées en microscopie par cathodoluminescence afin de juger leur état de préservation mais aussi pour mettre en évidence de potentiels cycles saisonniers. Il est ensuite possible de mettre en parallèle les différents « patterns » de luminescence avec les valeurs absolues de paléosalinités reconstruites à partir des données géochimiques, et ainsi d'établir un potentiel lien entre les modèles saisonniers de luminescence et les environnements côtiers proposés (Figure VII.4).

Pour les coquilles d'huîtres provenant de l'île de Wight (Angleterre) correspondant à un environnement majoritairement saumâtre (entre 25 et 30 ‰), les $\frac{3}{4}$ des coquilles d'huîtres (par exemple les échantillons COL18-7-13 et COL18-7-2) montrent clairement des variations de

luminescence saisonnière. A l'inverse, une minorité de coquilles d'huitres provenant de cette même région ne montrent aucune luminescence et apparaissent totalement noires en microscopie à cathodoluminescence alors que les salinités reconstruites sont du même ordre de grandeur (cas des coquilles WTF18-BASE-3 et GUD18-6-2). Cette différence pourrait s'expliquer par une incorporation du Mn^{2+} spécifique à l'espèce. En effet, deux types d'huitres sont présentes au niveau de la Formation de la baie de Colwell d'âge Priabonien inférieur, les *Striostrea velata* (Wood, 1961) qui correspondent aux huitres montrant des modèles saisonniers et les *Cubitostrea plicata* (Solander, 1766) entièrement noires en microscopie à cathodoluminescence (Figure VII.4). Ainsi, le taux d'incorporation du Mn^{2+} dans la structure calcitique peut être spécifique à l'espèce principalement contrôlé par les besoins en manganèse de l'organisme. Pour les coquilles d'huitres provenant de Floride, la presque totalité des huitres observées en cathodoluminescence ne montre pas de modèle saisonnier de luminescence à part pour les huitres provenant de la carrière de Willacoochee (WQ19-EM-O3 et WQ19-EM-O6) qui donnent des salinités à 33.2 et 33.1 ‰. Cette même constatation peut être faite pour les $\frac{2}{3}$ des coquilles d'huitres provenant des sites de Méditerranée où les coquilles analysées en isotopie donnent des salinités supérieures à 33.5 ‰ et ne montrent aucun modèle saisonnier. À contrario, les coquilles donnant des salinités inférieures à 33.5 ‰ montrent des modèles saisonniers dans l'incorporation du Mn^{2+} comme c'est le cas pour les coquilles CAR17-6-31BASE-a et CAR17-6-30TOP. Seul $\frac{1}{3}$ des coquilles d'huitres de Méditerranée montrent encore des modèles de saisonnalité à des salinités supérieures à 33.5 ‰ (Figure VII.4).

D'après ces observations, un possible lien entre la luminescence et la salinité (dépendant du type d'environnements côtiers considérés) et/ou le degré d'oxydation des eaux pourrait exister pour certaines espèces d'huitres. Le manganèse est un élément chimique très sensible à ce paramètre environnemental et passerait plus facilement à l'état « libre » sous forme de Mn^{2+} . Seul cette forme du manganèse peut se substituer au Ca^{2+} lors de la formation de $CaCO_3$ et produire la luminescence en microscopie à cathodoluminescence. À l'inverse, les formes oxydées du manganèse Mn^{3+} et Mn^{4+} ne peuvent s'incorporer au sein du réseau cristallin d'un carbonate du fait de leur valence et, par conséquent, ne provoquent pas de luminescence. Ainsi, un lien pourrait être fait entre la luminescence induite par la quantité de Mn^{2+} incorporée au sein d'une coquille calcite et les conditions d'oxydo-réduction de l'environnement dans lesquelles celle-ci s'est développée. Si l'on observe majoritairement des modèles de saisonnalité du Mn^{2+} dans les coquilles d'huitre ayant vécu sous le seuil des 33.5 ‰ de salinité, sous-salin par rapport à une salinité normale à 35 ‰ cela implique des arrivées d'eaux douces

dans l'environnement. Tout comme le strontium, le manganèse est apporté dans les environnements côtiers par lessivage continental via les fleuves, rivières et eaux souterraines. Il n'est donc pas incohérent de retrouver une concentration plus riche en manganèse dans des environnements à salinité réduites sujets au lessivage continental. De plus, les cycles hydrologiques peuvent également montrer des cycles saisonniers avec une accélération des flux d'eaux douces pendant la fonte des glaciers au cours du Printemps et de l'Été et une diminution des flux pendant la période hivernale. Cet aspect saisonnier des cycles hydrologiques locaux va permettre d'apporter le manganèse préférentiellement pendant les mois d'étés contrairement aux mois d'hivers. Ceci peut ainsi expliquer la disponibilité des ions Mn^{2+} dans l'environnement, son incorporation massive au sein de la structure cristalline des huîtres et cette forte luminescence saisonnière observée au cours des périodes estivales. Il serait donc intéressant de développer une méthode de microscopie à cathodoluminescence quantitative et non qualitative comme actuellement afin de proposer des gammes de salinité à partir de standards correspondant à des bivalves calcitiques ayant vécu dans des environnements à salinité connue et d'ainsi obtenir une courbe reliant la luminescence à la salinité du milieu de vie. Pour ce faire, il est important de fixer les paramètres d'utilisation de la cathodoluminescence afin de comparer ces différentes observations. Cela implique de travailler toujours dans les mêmes conditions de tension (par exemple 17 kV), de courant (par exemple $250 \mu A/mm^2$) et de pression à 0.5 Torr. Une fois ces conditions obtenues, le temps de pose doit être constant d'une prise de vue à l'autre afin de pouvoir mesurer les intensités de luminescence de chaque coquille de façon quantitative via une analyse d'image. Ces intensités, proportionnelles aux concentrations en Mn^{2+} , pourront être traduites en salinités relatives à partir des calibrations obtenues lors de la phase d'expérimentation.

Cependant, ces observations restent encore à développer car le manganèse est un élément chimique sensible aux phénomènes d'oxydo-réduction. En effet, le manganèse peut facilement s'oxyder en devenant des ions Mn^{3+} ou Mn^{4+} et se retrouver par la suite sous forme particulière $MnO_2/MnOOH$ (oxyde/hydroxyde de manganèse) en suspension dans la colonne d'eau ou piégé dans les sédiments. Plusieurs paramètres environnementaux peuvent intervenir dans les processus d'oxydo-réduction du manganèse en domaine côtier. Tout d'abord le pH, lorsque celui-ci devient acide, la forme réduite Mn^{2+} du manganèse va être favorisée thermodynamiquement (Strumm et Morgan, 2012). Le taux d'oxygénation de l'environnement peut également jouer un rôle important sur la disponibilité du manganèse dissous dans l'eau, surtout dans les environnements côtiers où la teneur en dioxygène est soumise à d'importantes

variabilités. Lors d'une chute du taux d'oxygénation du milieu (environnement dysoxique voire anoxique), le manganèse contenu dans les oxydes est relâché dans l'eau de mer en grande quantité sous forme de Mn^{2+} (Fernex et al., 1986). Lors de conditions anoxiques certaines bactéries favorisent des conditions réductrices dans le sédiment (Souchu et al., 1998). Enfin, l'activité bactérienne peut jouer un rôle non négligeable sur la disponibilité du Mn^{2+} dans l'environnement. La dissolution du Mn^{2+} des oxydes peut être conditionnée par l'activité bactérienne photo-réductrice sous l'action de l'insolation. (Sunda et Huntsman, 1990, 1994). Ainsi, les environnements côtiers restreints et de faible profondeur peuvent jouer un rôle majeur sur le développement de l'activité biologique et sur les conditions d'insolation de la colonne d'eau afin de rendre disponible les ions Mn^{2+} . Cela pourrait expliquer notamment les fortes luminescences observées dans les coquilles d'ostreïdés lors des périodes estivales (Langlet et al., 2006, Lartaud et al., 2010).

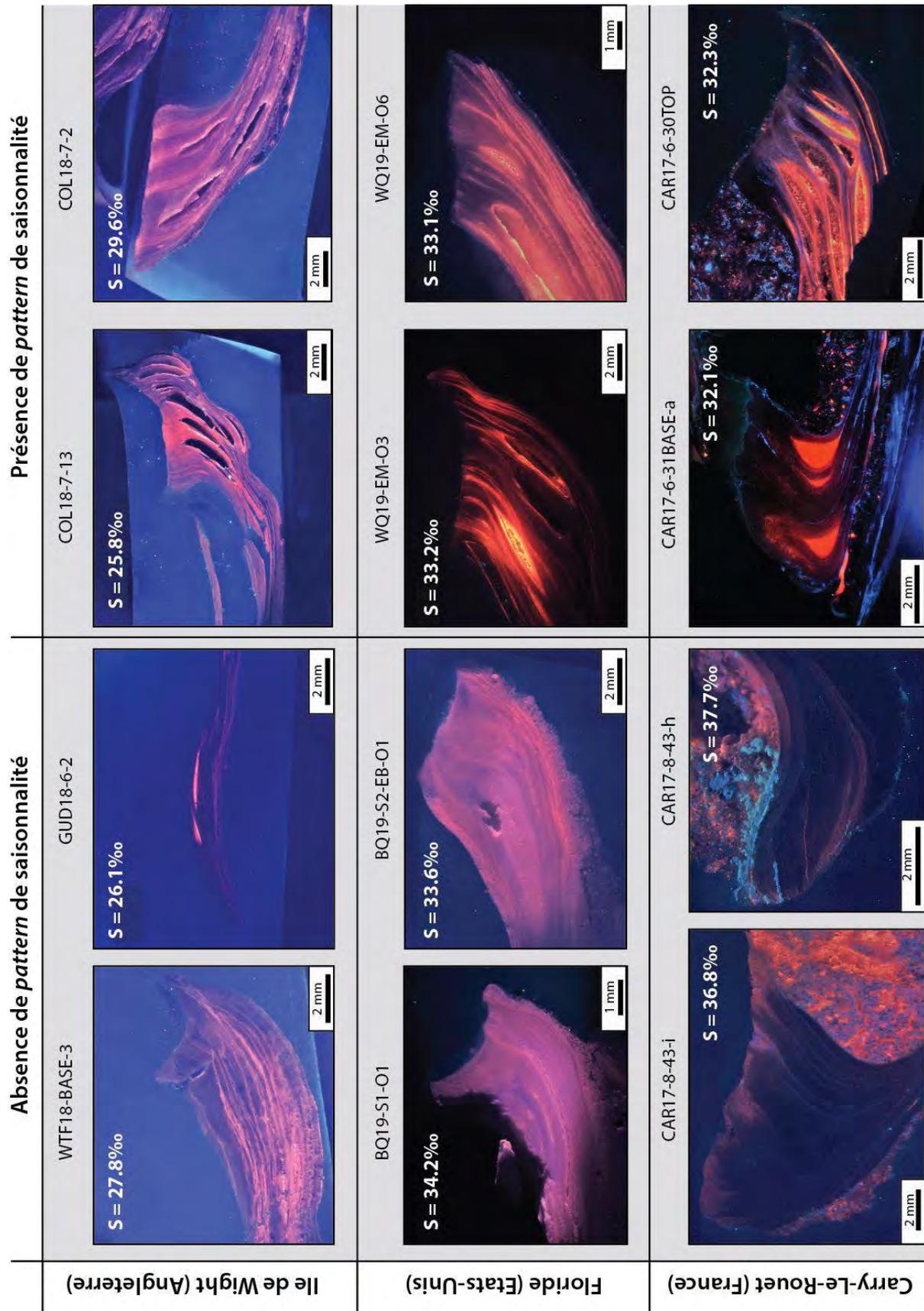


Figure VII.4 : Lien entre les paléosalinités reconstruites à partir du couplage géochimique $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ et des « *pattern* de saisonnalité » mis en évidence à partir de la microscopie à cathodoluminescence des coquilles d'Ostréidae en fonction des différentes localités étudiées.

VII.2.3. Expression de la Transition Éocène-Oligocène en domaine côtier dans l'hémisphère Sud : Cas de la Patagonie et de la Nouvelle-Zélande

Tout au long de cette étude de l'expression des changements climatiques cénozoïques (EOT ; Miocène moyen) en domaine côtier, nous nous sommes principalement intéressés à des sites localisés dans l'Hémisphère Nord. Cependant pour le refroidissement majeur apparaissant à la Transition Éocène-Oligocène, une étude récente proposant de nouvelles données de températures marines de surfaces déduites des marqueurs organiques met en évidence une asymétrie de ce refroidissement entre l'hémisphère Nord et l'hémisphère Sud dans l'Océan Atlantique. Le refroidissement enregistré sur le site U1404 à 40°N est progressif et de moindre amplitude contrairement au refroidissement enregistré sur le site 511 dans l'Océan Austral, beaucoup plus brutal et de forte amplitude (Liu et al., 2018). Les causes privilégiées pour expliquer cette asymétrie inter-hémisphérique dans le changement de température de l'océan de surface sont les changements dans la circulation océanique avec la mise en place du courant AMOC (Atlantic Meridional Ocean Current) et le transport de chaleur méridional beaucoup plus important au cours de la Transition Éocène-Oligocène (Katz et al., 2011 ; Goldner et al., 2014 ; Scher et al., 2015).

Il serait donc intéressant de savoir si cette asymétrie inter-hémisphérique est également enregistrée dans les environnements côtiers comme pour l'océan plus distal. Afin de répondre à cette question, il est nécessaire de rechercher des affleurements correspondant à des environnements côtiers riches en bivalves bien préservés (de type Ostréidae et Pectenidae) et bien calibrés stratigraphiquement. C'est notamment le cas d'une coupe géologique située en Patagonie dans le Sud de l'Argentine (49°S). La Formation de San Julián d'âge Oligocène a déjà été étudiée sédimentologiquement (stratigraphie, environnements de dépôt, paléocéologie, taphonomie) et correspond à un environnement côtier riche en bryozoaires, carapaces de crabes, oursins, bernacles et bivalves. De plus cette Formation a pu être datée à partir de mesure $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (Parras et Casadio, 2005 ; 2006 ; Parras et al., 2008). Les bivalves de plus grandes tailles correspondent à des *Crassostrea hatcheri* dont la préservation est exceptionnelle ce qui ferait un excellent matériel pour des mesures de $\delta^{18}\text{O}$ et de Δ_{47} afin de proposer des températures et salinités côtières pour l'Océan Atlantique Sud au cours de l'Oligocène.

Un second site localisé sur l'Ile Kangourou au Sud de l'Australie serait également idéal pour étudier le refroidissement à la Transition Éocène-Oligocène en hémisphère Sud au niveau de l'Océan Austral. En effet, une importante plateforme carbonatée de milieu peu profond

correspondant aux Formations de Blanche Point (Éocène supérieur), Chinaman Gully (Transition Éocène-Oligocène) et Port Willinga (Oligocène) est présente dans le Sud de l'Australie et a déjà fait l'objet d'une étude sédimentologique complète (McGowran et al., 1997, 2004). La sédimentation décrite dans la littérature propose un système de dépôt sur un plateau continental le long de la marge Nord d'une vaste baie durant l'Éocène qui a évolué par la suite en étroit corridor au cours de l'Oligocène lors de l'ouverture du passage de Tasmanie. Les coupes géologiques décrites sont riches en bryozoaires, échinodermes, Serpulidae, gastéropodes et bivalves nectoniques et endobenthiques, caractéristiques d'environnements marins très proximaux (Gammon et al., 2000 ; James et al., 2016). Cette nouvelle étude paléoclimatique et paléoenvironnementale permettrait dans un premier temps d'évaluer l'impact d'un changement de paléogéographie et de paléocéanographie locales sur des environnements côtiers avec l'ouverture du passage de Tasmanie. Puis par la suite à plus grande échelle de proposer de nouvelles données de températures côtières pour l'hémisphère Sud qui viendront compléter celles proposées pour l'Océan Atlantique Sud afin de les comparer à celles présentées pour l'Océan Atlantique Nord dans ce manuscrit de thèse. Cette comparaison entre ces deux hémisphères permettrait de caractériser ou non l'asymétrie inter-hémisphérique décrite dans la littérature dans les eaux océaniques de surface, et de montrer que les circulations océaniques globales et les transports de chaleur peuvent aussi impacter les domaines côtiers.

VII.2.4. Application de ce nouveau couplage en domaine continental : Étude des environnements lacustres et rivières

Contrairement au grand nombre d'études paléoclimatiques réalisées en domaine marin, le nombre d'études réalisées en domaine continental reste limitées et très hétérogène à la surface du globe.

Dans un premier temps il serait intéressant de continuer à tester ce couplage géochimique $\delta^{18}\text{O}-\Delta_{47}$ sur des bivalves et des gastéropodes prosobranches (à coquille operculés) vivants en eaux douces (rivières et lacs) afin d'obtenir des températures sans biais liés aux variations du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau douce. Puis de compléter ces nouvelles données avec des mesures réalisées sur des gastéropodes pulmonés afin de reconstruire les températures atmosphériques d'une période géologique caractéristique. Proposer à la fois des températures atmosphériques, d'eaux douces (lacs et rivières), et des températures côtières pour une même région, obtenues à partir du même couplage géochimique permettrait de mieux comprendre les processus physiques de transfert de chaleur entre les différents environnements. L'application de ce

couplage géochimique dans différents environnements permettrait donc de valider ou non le gradient inversé que l'on a pu mettre en évidence pour la période du Miocène avec des températures atmosphériques inférieures aux températures côtières, elles même inférieures aux températures océaniques de surface. En effet, l'utilisation d'un même marqueur permettrait d'écarter tous les biais associés à la compilation de données de température provenant de marqueurs thermodépendants différents.

Dans un second temps, il serait également judicieux de s'intéresser aux environnements continentaux d'âge Miocène de l'hémisphère Sud, car les études existantes se focalisent sur le pourtour de la calotte Antarctique (Passchier et al., 2013) et qu'il n'existe aucune donnée aux moyennes latitudes de l'hémisphère Sud. Plusieurs sites en Afrique Centrale peuvent être sélectionnés pour leur richesse en gastéropodes comme la Formation de Legetet d'âge Miocène inférieur présente en Ouganda correspondant à un environnement de plaine d'inondation (Pickford et Andrews, 1981), ou encore la Formation de Maboko d'âge Miocène moyen présente à l'Ouest du Kenya correspondant à un environnement fluvial riche en gastéropodes de type *Limicolaria*, *Cerastua* et *Edauardia* (Pickford, 1982 ; Feibel et Brown, 1991). Ces nouvelles données de températures obtenues sur des gastéropodes continentaux pourront par la suite être comparées aux données de températures atmosphériques de la littérature présentes aux moyennes latitudes Nord notamment en Allemagne (Héran et al., 2010).

Références

- Amieux, P. (1982). Cathodoluminescence: method of sedimentological study in carbonates. *Bulletin des centres de recherches exploration-production Elf-Aquitaine*, 6, 437-483.
- Andersson, P. S., Wasserburg, G. J., et Ingri, J. (1992). The sources and transport of Sr and Nd isotopes in the Baltic Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 113(4), 459-472.
- Barnett-Johnson, R., Ramos, F. C., Grimes, C. B., et MacFarlane, R. B. (2005). Validation of Sr isotopes in otoliths by laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICPMS): opening avenues in fisheries science applications. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 62(11), 2425-2430.
- Basu, A. R., Jacobsen, S. B., Poreda, R. J., Dowling, C. B., et Aggarwal, P. K. (2001). Large groundwater strontium flux to the oceans from the Bengal Basin and the marine strontium isotope record. *Science*, 293(5534), 1470-1473.
- Beck, A. J., Charette, M. A., Cochran, J. K., Gonnee, M. E., et Peucker-Ehrenbrink, B. (2013). Dissolved strontium in the subterranean estuary—implications for the marine strontium isotope budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 117, 33-52.
- Bergman, S. C., Huntington, K. W., et Crider, J. G. (2013). Tracing paleofluid sources using clumped isotope thermometry of diagenetic cements along the Moab Fault, Utah. *American Journal of Science*, 313(5), 490-515.
- Billups, K., et Schrag, D. P. (2002). Paleotemperatures and ice volume of the past 27 Myr revisited with paired Mg/Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements on benthic foraminifera. *Paleoceanography*, 17(1), 3-1.
- Bougeois, L., De Rafélis, M., Reichart, G. J., De Nooijer, L. J., Nicollin, F., et Dupont-Nivet, G. (2014). A high resolution study of trace elements and stable isotopes in oyster shells to estimate Central Asian Middle Eocene seasonality. *Chemical geology*, 363, 200-212.
- Bougeois, L., De Rafélis, M., Reichart, G. J., de Nooijer, L. J., et Dupont-Nivet, G. (2016). Mg/Ca in fossil oyster shells as palaeotemperature proxy, an example from the Palaeogene of Central Asia. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, 441, 611-626.
- Briard, J., Pucéat, E., Vennin, E., Daëron, M., Chavagnac, V., Jaillet, R., Merle, D., et de Rafélis, M. (2020). Seawater paleotemperature and paleosalinity evolution in neritic environments of the Mediterranean margin: Insights from isotope analysis of bivalve shells. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 543, 109582.
- Briard J., de Rafélis, M., Pucéat, E., Vennin, E., Daëron, M., Chavagnac, V., Emmanuel, L., Merle, D. (en préparation). Paleotemperatures and paleosalinities evolution across Eocene - Oligocene Transition in brackish environments on Isle of Wight (UK) deduced from geochemical measurements on bivalves shells.

- Bryant, J. D., Jones, D. S., et Mueller, P. A. (1995). Influence of freshwater flux on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ chronostratigraphy in marginal marine environments and dating of vertebrate and invertebrate faunas. *Journal of Paleontology*, 1-6.
- Butler, P. G., Wanamaker Jr, A. D., Scourse, J. D., Richardson, C. A., et Reynolds, D. J. (2013). Variability of marine climate on the North Icelandic Shelf in a 1357-year proxy archive based on growth increments in the bivalve *Arctica islandica*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 373, 141-151.
- Casse, M., Montero-Serrano, J. C., St-Onge, G., et Poirier, A. (2019). REE distribution and Nd isotope composition of estuarine waters and bulk sediment leachates tracing lithogenic inputs in eastern Canada. *Marine Chemistry*, 211, 117-130.
- Chakrabarti, R., Mondal, S., Acharya, S. S., Lekha, J. S., et Sengupta, D. (2018). Submarine groundwater discharge derived strontium from the Bengal Basin traced in Bay of Bengal water samples. *Scientific reports*, 8(1), 1-10.
- Cochran, J. K., Landman, N. H., Turekian, K. K., Michard, A., et Schrag, D. P. (2003). Paleoceanography of the late Cretaceous (Maastrichtian) Western Interior seaway of North America: evidence from Sr and O isotopes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 191(1), 45-64.
- Compton, T. J., Rijkenberg, M. J., Drent, J., et Piersma, T. (2007). Thermal tolerance ranges and climate variability: a comparison between bivalves from differing climates. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 352(1), 200-211.
- Conte, M.H., Eglinton, G., et Madureira, L.A.S., (1992). Long-chain alkenones and alkyl alkenoates as paleotemperature indicators: Their production, flux and early sedimentary diagenesis in the eastern-north Atlantic. *Organic Geochemistry*, 19: 287-298.
- Eissa, M. A., Thomas, J. M., Pohll, G., Shouakar-Stash, O., Hershey, R. L., et Dawoud, M. (2016). Groundwater recharge and salinization in the arid coastal plain aquifer of the Wadi Watir delta, Sinai, Egypt. *Applied Geochemistry*, 71, 48-62.
- Eldrett, J. S., Greenwood, D. R., Harding, I. C., et Huber, M. (2009). Increased seasonality through the Eocene to Oligocene transition in northern high latitudes. *Nature*, 459(7249), 969-973.
- El Meknassi, S., Dera, G., de Rafélis, M., Brahmi, C., Lartaud, F., Hodel, F., Jeandel, C., Menjot, L., Mounic, S., Henry, M., Besson, P., Chavagnac, et V. (en préparation). Seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic compositions along continental margins: patterns and processes in open and restricted shelf domains.
- Fairbanks, R. G., et Matthews, R. K. (1978). The marine oxygen isotope record in pleistocene coral, Barbados, West Indies 1. *Quaternary Research*, 10(2), 181-196.
- Feibel, C. S., et Brown, F. H. (1991). Age of the primate-bearing deposits on Maboko Island, Kenya. *Journal of Human Evolution*, 21(3), 221-225.

- Fernex, F. E., Span, D., Flatau, G. N., et Renard, D. (1986). Behavior of some metals in surficial sediments of the northwest Mediterranean continental shelf. In *Sediments and water interactions* (pp. 353-370). Springer, New York, NY.
- Gammon, P. R., James, N. P., et Pisera, A. (2000). Eocene spiculites and spongolites in southwestern Australia: not deep, not polar, but shallow and warm. *Geology*, 28(9), 855-858.
- Goldner, A., Herold, N., et Huber, M. (2014). Antarctic glaciation caused ocean circulation changes at the Eocene–Oligocene transition. *Nature*, 511(7511), 574-577.
- Halley, R. B. (1985). Setting and geologic summary of the Lower Cretaceous, Sunniland field, southern Florida. In *Carbonate Petroleum Reservoirs* (pp. 443-454). Springer, New York, NY.
- Héran, M. A., Lécuyer, C., et Legendre, S. (2010). Cenozoic long-term terrestrial climatic evolution in Germany tracked by $\delta^{18}\text{O}$ of rodent tooth phosphate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 285(3-4), 331-342.
- Huyghe, D., Merle, D., Lartaud, F., Cheype, E., et Emmanuel, L. (2012). Middle Lutetian climate in the Paris Basin: implications for a marine hotspot of paleobiodiversity. *Facies*, 58(4), 587-604.
- Huyghe, D., Lartaud, F., Emmanuel, L., Merle, D., et Renard, M. (2015). Palaeogene climate evolution in the Paris Basin from oxygen stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) compositions of marine molluscs. *Journal of the Geological Society*, 172(5), 576-587.
- Ingram, B. L., et Sloan, D. (1992). Strontium isotopic composition of estuarine sediments as paleosalinity-paleoclimate indicator. *Science*, 255(5040), 68-72.
- Israelson, C., et Buchardt, B. (1999). Strontium and oxygen isotopic composition of East Greenland rivers and surface waters: implication for palaeoenvironmental interpretation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 153(1-4), 93-104.
- James, N. P., Matenaar, J., et Bone, Y. (2016). Cool-water Eocene–Oligocene carbonate sedimentation on a paleobathymetric high, Kangaroo Island, southern Australia. *Sedimentary Geology*, 341, 216-231.
- Jørgensen, N. O., et Banoeng-Yakubo, B. K. (2001). Environmental isotopes (^{18}O , ^2H , and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) as a tool in groundwater investigations in the Keta Basin, Ghana. *Hydrogeology Journal*, 9(2), 190-201.
- Jørgensen, N. O., Andersen, M. S., et Engesgaard, P. (2008). Investigation of a dynamic seawater intrusion event using strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). *Journal of Hydrology*, 348(3-4), 257-269.
- Katz, M. E., Miller, K. G., Wright, J. D., Wade, B. S., Browning, J. V., Cramer, B. S., et Rosenthal, Y. (2008). Stepwise transition from the Eocene greenhouse to the Oligocene icehouse. *Nature Geoscience*, 1(5), 329-334.

- Katz, M. E., Cramer, B. S., Toggweiler, J. R., Esmay, G., Liu, C., Miller, K. G., Rosenthal, Y., Wade, B. S., et Wright, J. D. (2011). Impact of Antarctic Circumpolar Current development on late Paleogene ocean structure. *Science*, 332(6033), 1076-1079.
- Kaufmann, K. W. (1981). Fitting and using growth curves. *Oecologia*, 49(3), 293-299.
- Kennett, J. P., et Shackleton, N. J. (1976). Oxygen isotopic evidence for the development of the psychrosphere 38 Myr ago. *Nature*, 260(5551), 513-515.
- Kirby, M. X. (2001). Differences in growth rate and environment between Tertiary and Quaternary *Crassostrea* oysters. *Paleobiology*, 27(1), 84-103.
- Langlet, D., Alunno-Bruscia, M., Rafélis, M., Renard, M., Roux, M., Schein, E., et Buestel, D. (2006). Experimental and natural cathodoluminescence in the shell of *Crassostrea gigas* from Thau lagoon (France): ecological and environmental implications. *Marine Ecology Progress Series*, 317, 143-156.
- Lartaud, F., Langlet, D., De Rafelis, M., Emmanuel, L., et Renard, M. (2006). Mise en évidence de rythmicité saisonnière dans la coquille des huîtres fossiles *Crassostrea aginensis* Tournouer, 1914 (Aquitainien) et *Ostrea bellovacina* Lamarck, 1806 (Thanétien). Approche par cathodoluminescence et par sclérochronologie. *Geobios*, 39(6), 845-852.
- Lartaud, F., De Rafélis, M., Ropert, M., Emmanuel, L., Geairon, P., et Renard, M. (2010). Mn labelling of living oysters: artificial and natural cathodoluminescence analyses as a tool for age and growth rate determination of *C. gigas* (Thunberg, 1793) shells. *Aquaculture*, 300(1-4), 206-217.
- Lear, C. H., Elderfield, H., et Wilson, P. A. (2000). Cenozoic deep-sea temperatures and global ice volumes from Mg/Ca in benthic foraminiferal calcite. *Science*, 287(5451), 269-272.
- Lear, C. H., Bailey, T. R., Pearson, P. N., Coxall, H. K., et Rosenthal, Y. (2008). Cooling and ice growth across the Eocene-Oligocene transition. *Geology*, 36(3), 251-254.
- Liu, Z., He, Y., Jiang, Y., Wang, H., Liu, W., Bohaty, S. M., et Wilson, P. A. (2018). Transient temperature asymmetry between hemispheres in the Palaeogene Atlantic Ocean. *Nature Geoscience*, 11(9), 656-660.
- McGowran, B., Li, Q., et Moss, G. (1997). The Cenozoic neritic record in southern Australia: the biogeohistorical framework.
- McGowran, B., Holdgate, G. R., Li, Q., et Gallagher, S. J. (2004). Cenozoic stratigraphic succession in southeastern Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, 51(4), 459-496.
- McManus, J. B., Nelson, D. D., et Zahniser, M. S. (2015). Design and performance of a dual-laser instrument for multiple isotopologues of carbon dioxide and water. *Optics Express*, 23(5), 6569-6586.

- Miller, K. G., Browning, J. V., Aubry, M. P., Wade, B. S., Katz, M. E., Kulpecz, A. A., et Wright, J. D. (2008). Eocene–Oligocene global climate and sea-level changes: St. Stephens Quarry, Alabama. *GSA Bulletin*, 120(1-2), 34-53.
- Mouchi, V., de Rafélis, M., Lartaud, F., Fialin, M., et Verrecchia, E. (2013). Chemical labelling of oyster shells used for time-calibrated high-resolution Mg/Ca ratios: A tool for estimation of past seasonal temperature variations. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, 373, 66-74.
- Mouchi, V., Briard, J., Gaillot, S., Argant, T., Forest, V., et Emmanuel, L. (2018). Reconstructing environments of collection sites from archaeological bivalve shells: Case study from oysters (Lyon, France). *Journal of Archaeological Science: Reports*, 21, 1225-1235.
- Négrel, P., et Petelet-Giraud, E. (2005). Strontium isotopes as tracers of groundwater-induced floods: the Somme case study (France). *Journal of Hydrology*, 305(1-4), 99-119.
- Nieto, L. M., Ruiz-Ortiz, P. A., Rey, J., et Benito, M. I. (2008). Strontium-isotope stratigraphy as a constraint on the age of condensed levels: examples from the Jurassic of the Subbetic Zone (southern Spain). *Sedimentology*, 55(1), 1-29.
- Oehler, J. H. (1984). Carbonate source rocks in the Jurassic Smackover trend of Mississippi, Alabama, and Florida.
- Ono, S., Wang, D. T., Gruen, D. S., Sherwood Lollar, B., Zahniser, M. S., McManus, B. J., et Nelson, D. D. (2014). Measurement of a doubly substituted methane isotopologue, $^{13}\text{CH}_3\text{D}$, by tunable infrared laser direct absorption spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 86(13), 6487-6494.
- Palmer, M. R., et Edmond, J. M. (1989). The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 92(1), 11-26.
- Palmer, M. R., et Edmond, J. M. (1992). Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5), 2099-2111.
- Parras, A., et Casadío, S. (2005). Taphonomy and sequence stratigraphic significance of oyster-dominated concentrations from the San Julián Formation, Oligocene of Patagonia, Argentina. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 217(1-2), 47-66.
- Parras, A., et Casadío, S. (2006). The Oyster *Crassostrea? hatcheri* (Ortmann, 1897), a Physical Ecosystem Engineer from the Upper Oligocene–Lower Miocene of Patagonia, Southern Argentina. *Palaios*, 21(2), 168-186.
- Parras, A., Griffin, M., Feldmann, R., Casadío, S., Schweitzer, C., et Marensi, S. (2008). Correlation of marine beds based on Sr- and Ar-date determinations and faunal affinities across the Paleogene/Neogene boundary in southern Patagonia, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, 26(2), 204-216.

- Passchier, S., Bohaty, S. M., Jiménez-Espejo, F., Pross, J., Röhl, U., van de Flierdt, T., Escutia, C., et Brinkhuis, H. (2013). Early Eocene to middle Miocene cooling and aridification of East Antarctica. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(5), 1399-1410.
- Pekar, S. F., Christie-Blick, N., Kominz, M. A., et Miller, K. G. (2002). Calibration between eustatic estimates from backstripping and oxygen isotopic records for the Oligocene. *Geology*, 30(10), 903-906.
- Petersen, S. V., et Schrag, D. P. (2015). Antarctic ice growth before and after the Eocene-Oligocene transition: New estimates from clumped isotope paleothermometry. *Paleoceanography*, 30(10), 1305-1317.
- Peucker-Ehrenbrink, B., Miller, M. W., Arsouze, T., et Jeandel, C. (2010). Continental bedrock and riverine fluxes of strontium and neodymium isotopes to the oceans. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11(3).
- Pickford, M., et Andrews, P. (1981). The Tinderet Miocene sequence in Kenya. *Journal of Human Evolution*, 10(1), 11-33.
- Pickford, M. (1982). New higher primate fossils from the middle Miocene deposits at Majiwa and Kaloma, western Kenya. *American Journal of Physical Anthropology*, 58(1), 1-19.
- de Rafélis, M., Renard, M., Emmanuel, L., et Durllet, C. (2000). Apport de la cathodoluminescence à la connaissance de la spéciation du manganèse dans les carbonates pélagiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 330(6), 391-398.
- Scher, H. D., Whittaker, J. M., Williams, S. E., Latimer, J. C., Kordesch, W. E., et Delaney, M. L. (2015). Onset of Antarctic Circumpolar Current 30 million years ago as Tasmanian Gateway aligned with westerlies. *Nature*, 523(7562), 580-583.
- Sessa, J. A., Ivany, L. C., Schlossnagle, T. H., Samson, S. D., et Schellenberg, S. A. (2012). The fidelity of oxygen and strontium isotope values from shallow shelf settings: Implications for temperature and age reconstructions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 342, 27-39.
- Shao, Y., Farkaš, J., Holmden, C., Mosley, L., Kell-Duivesteyn, I., Izzo, C., Reis-Santos, P., Tyler, J., Torber, P., Fryda, J., Taylor, H., Haynes, D., Tibby, J., Gillanders, B. M. (2018). Calcium and strontium isotope systematics in the lagoon-estuarine environments of South Australia: Implications for water source mixing, carbonate fluxes and fish migration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239, 90-108.
- Solander, D. C. (1766). Descriptiones specierum. *Brander G., Fossilia Hantoniensia collecta, et in Musaeo Britannico deposita a Gustavo Brander*, 9-43.
- Souchu, P., Gasc, A., Collos, Y., Vaquer, A., Tournier, H., Bibent, B., et Deslous-Paoli, J. M. (1998). Biogeochemical aspects of bottom anoxia in a Mediterranean lagoon (Thau, France). *Marine Ecology Progress Series*, 164, 135-146.

- Stach, J.E.M., Maldonado, L.A., Masson, D.G., Ward, A.C., Goodfellow, M., et Bull, A.T., (2003). Statistical approaches for estimating actinobacterial diversity in marine sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 69: 6189-6200.
- Steig, E. J., Gkinis, V., Schauer, A. J., Schoenemann, S. W., Samek, K., Hoffnagle, J., Dennis, K. J., et Tan, S. M. (2014). Calibrated high-precision ^{17}O -excess measurements using cavity ring-down spectroscopy with laser-current-tuned cavity resonance. *Meas. Tech.*, 7(8), 2421-2435.
- Stumm, W., et Morgan, J. J. (2012). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters* (Vol. 126). John Wiley & Sons.
- Sunda, W. G., et Huntsman, S. A. (1990). Diel cycles in microbial manganese oxidation and manganese redox speciation in coastal waters of the Bahama Islands. *Limnology and oceanography*, 35(2), 325-338.
- Sunda, W. G., et Huntsman, S. A. (1994). Photoreduction of manganese oxides in seawater. *Marine chemistry*, 46(1-2), 133-152.
- Tuzson, B., Zeeman, M. J., Zahniser, M. S., et Emmenegger, L. (2008). Quantum cascade laser based spectrometer for in situ stable carbon dioxide isotope measurements. *Infrared Physics & Technology*, 51(3), 198-206.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G., Diener, A., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O., Strauss, H. (1999). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical geology*, 161(1-3), 59-88.
- Wang, D. T., Gruen, D. S., Lollar, B. S., Hinrichs, K. U., Stewart, L. C., Holden, J. F., Hristov, A. N., Pohlman, J. W., Morrill, P. L., Konneke, M., Delwiche, K. B., Reeves, E. P., Sutcliffe, C. N., Ritter, D. J., Seewald, J. S., McIntosh, J. C., Hemond, H. F., Kubo, M. D., Cardace, D., Hoehler, T. M., et Ono, S. (2015). Nonequilibrium clumped isotope signals in microbial methane. *Science*, 348(6233), 428-431.
- Wang, R. M., et You, C. F. (2013). Uranium and strontium isotopic evidence for strong submarine groundwater discharge in an estuary of a mountainous island: A case study in the Gaoping River Estuary, Southwestern Taiwan. *Marine Chemistry*, 157, 106-116.
- Wang, Z., Nelson, D. D., Dettman, D. L., McManus, J. B., Quade, J., Huntington, K. W., Schauer, A. J., et Sakai, S. (2020). Rapid and Precise Analysis of Carbon Dioxide Clumped Isotopic Composition by Tunable Infrared Laser Differential Spectroscopy. *Analytical chemistry*, 92(2), 2034-2042.
- White, C. D., Longstaffe, F. J., et Law, K. R. (2001). Revisiting the Teotihuacan connection at Altun Ha: Oxygen-isotope analysis of Tomb F-8/1. *Ancient Mesoamerica*, 12(1), 65-72.
- Wierzbowski, H., Anczkiewicz, R., Bazarnik, J., et Pawlak, J. (2012). Strontium isotope variations in Middle Jurassic (Late Bajocian–Callovian) seawater: Implications for Earth's tectonic activity and marine environments. *Chemical Geology*, 334, 171-181.

- de Winter, N. J., Vellekoop, J., Vorsselmans, R., Golreihan, A., Soete, J., Petersen, S. V., Meyer, K. W., Casadio, S. A., Speijer, R., et Claeys, P. (2018). An assessment of latest Cretaceous *Pycnodonte vesicularis* (Lamarck, 1806) shells as records for palaeoseasonality: a multi-proxy investigation. *Climate Of The Past*, 14; 6; 6-2018; 725-749.
- Wood, P. C. (1961). *The principles of water sterilisation by ultra-violet light, and their application in the purification of oysters*. HM Stationery Office.
- Zhang, L., Hay, W. W., Wang, C., et Gu, X. (2019). The evolution of latitudinal temperature gradients from the latest Cretaceous through the Present. *Earth-Science Reviews*, 189, 147-158.