



HAL
open science

Les facteurs de contrôle de la sédimentation au Cénozoïque

Damien Huyghe

► **To cite this version:**

Damien Huyghe. Les facteurs de contrôle de la sédimentation au Cénozoïque. Sciences de la Terre. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2022. tel-03650678

HAL Id: tel-03650678

<https://hal.science/tel-03650678>

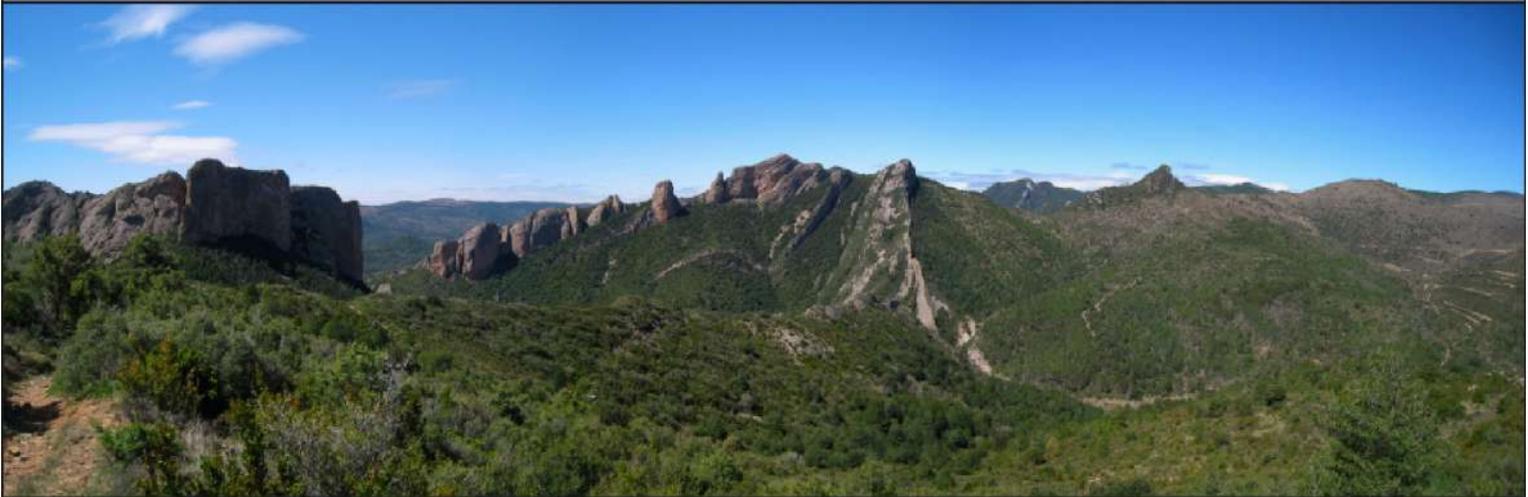
Submitted on 25 Apr 2022

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.

Mémoire
présenté par

Damien Huyghe



Pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Les facteurs de contrôle de la sédimentation au Cénozoïque

Soutenue le 31 Mars 2022

Devant le Jury composé de :

Emmanuelle Pucéat
Johan Yans
Christian Gorini
Jean-Paul Callot
Yannick Donnadiou
François Guillocheau

Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

Résumé

La sédimentation est l'expression directe de la compétition entre les processus tectoniques et climatiques. Or, du fait des fortes rétroactions existant entre ces paramètres, il est souvent difficile de discriminer leur influence relative. Le Cénozoïque est une période clé pour aborder cette question, puisqu'elle présente à la fois un refroidissement global long-terme, lui-même ponctué par des extrêmes climatiques brefs, ainsi que la mise en place d'une phase orogénique majeure avec la collision alpine au sens large. Cette question des facteurs de contrôle de la sédimentation a été abordée au travers de nombreuses études et à différentes échelles de temps et d'espace. Toutefois, au cœur de cette grande thématique, deux paramètres demeurent généralement trop peu explorés : l'évolution paléoaltitudinale des chaînes de montagnes et le contexte climatique local. Le but de cette habilitation est donc d'illustrer, au travers de différents exemples, les approches pour reconstituer les paléoaltitudes ainsi que les paléotempératures grâce à la géochimie isotopique et de comprendre comment ces paramètres ont pu influencer la sédimentation.

Ainsi, après une partie introduisant la problématique générale et le contexte de cette habilitation, le second chapitre vise à aborder la question des reconstitutions paléoaltitudinales dans les chaînes de montagnes au travers de l'exemple des Pyrénées. Malgré leur petite taille, les Pyrénées sont une chaîne de montagne exerçant un contrôle sur la composition isotopique des précipitations. Ceci ouvre la possibilité à l'estimation de l'altitude de la chaîne au cours du temps, ce qui a été réalisé à l'Éocène et au Miocène à partir de l'analyse géochimique de différents types de biominéralisations. Le troisième chapitre porte sur les reconstitutions paléoclimatiques, à partir de l'analyse géochimique de coquilles de mollusques. Dans un premier temps, une phase de calibration méthodologique basée sur une approche sclérochronologique et géochimique ($\delta^{18}\text{O}$ à haute résolution et Δ_{47}) sur des coquilles de bivalves permet d'établir un modèle fiable pour l'utilisation de ces organismes dans le passé. La seconde partie de ce chapitre présente les résultats d'une étude paléoclimatique menée sur des biominéralisations du Paléogène du Bassin de Paris. Dans la continuité de ces résultats, le quatrième chapitre traite des relations entre tectonique, climat et sédimentation, à partir de différents exemples dans les domaines orogéniques (Andes, Pyrénées et Alpes) et cratoniques (Afrique de l'Ouest et Bassin de Paris). Enfin, dans le cinquième chapitre, je développe le projet de recherche que je souhaite développer au cours des prochaines années à l'École des Mines, dans la continuité de mes précédents travaux et autour de la compréhension de la dynamique des plaines alluviales en liaison avec les événements extrêmes.

Sommaire

CV

1 - Introduction

2 - Reconstitutions paléoaltitudinales dans les chaînes de montagnes

3 - Reconstitutions paléoclimatiques à différentes échelles

4 – Évolution sédimentaire dans les environnements anciens

5 - Projet de Recherche

Bibliographie

p. 4

p. 21

p. 26

p. 61

p. 112

p. 131

p. 137

Formation

- 2006-2010** **Thèse doctorale de 3^{ème} cycle** de l'UPMC à l'Institut des Sciences de la Terre de Paris – UMR 7193 (financement ministériel) :
Changements climatiques globaux et forçage tectonique au Paléogène. Exemples du Bassin de Paris et des Pyrénées
Co-encadrement : Frédéric Mouthereau, Laurent Emmanuel, Maurice Renard (UPMC) et Sébastien Castelltort (ETH Zurich)
Soutenance : le 28 mai 2010 à l'UPMC, mention très honorable
Jury : H. Sinclair (Univ. Edimbourg), E. Verrecchia (Univ. Lausanne), O. Lacombe (UPMC), J. Serra-Kiel (Univ. Barcelone)
- 2006-2009** **Moniteur CIES à l'UPMC** (257,5h eq. TD)
- 2005-2006** **Master 2** de Sciences de l'Univers, Environnement, Ecologie, spécialité Géosciences parcours *Lithosphère-Bassin-Pétrole* à l'UPMC (Paris 6)
Mention TB, rang 2/14
Mémoire : Fluctuations environnementales dans le Bassin de Paris au cours du Paléogène : approche combinée par la paléobiodiversité et la géochimie isotopique (Encadrants : F. Lartaud, L. Emmanuel)
- 2004-2005** **Master 1** de Sciences de la Terre à l'Université de Bourgogne, Dijon
Mémoire : *Evolution géomorphologique de la région de St-Romain (Bourgogne) depuis le Bajocien* (Encadrant : C. Durlet)
- 2001-2004** **DEUG et Licence** de Sciences de la Terre à l'UPMC (Paris 6)

Activités d'enseignement

Avant mon recrutement à l'Ecole des Mines, mes activités d'enseignements se sont réparties sur **3 années de monitorat, 2 ATER** et des **vacations**. Ces enseignements portaient à la fois sur des thématiques généralistes pour les modules de Licence et sur des enseignements spécialisés en géologie sédimentaire et géochimie isotopique / paléoclimatologie en Licence et Master.

Depuis mon recrutement à l'Ecole des Mines ParisTech, j'ai pu diversifier mon expérience d'enseignement à travers la prise de responsabilité sur des unités d'enseignement au sein de l'Ecole et du master PSL en partenariat avec l'ENS.

J'ai également encadré de nombreux enseignements de terrain depuis la L1 jusqu'au M2 dans des contextes géologiques variés.

- **Enseignements en salle** : Cours magistraux, TP & TD

Licence 1 :

Université Pierre et Marie Curie

- **Du minéral au globe** (LT-101) : TP-TD, 7 groupes (36h/groupe 2006 à 2009)
Initiation à la géologie pour les 1ères années (cartographie, sédimentologie, paléontologie, volcanologie, sismologie, ...).
- **Comprendre et gérer la Terre** (LT-102), CNED, TD (34h, 2010)
Notions de géologie générale pour les 1ères années.
- **Enseignant référent** en L1 Biologie, Géologie, Physique, Chimie (16h, 2010)
Suivi des étudiants de 1ère année dans leur cursus universitaire et accompagnement dans leur orientation pédagogique.

Université de Pau et des Pays de l'Adour

- **Roches et chronologie** : CM et TD (25h, 2012)
Stratigraphie (datation relative et absolue) et sédimentologie.
- **Milieux Sédimentaires 1** : CM et TP (26h, 2012, 2013)
Sédimentologie et paléontologie : mollusques et foraminifères.
- **Environnement : eaux et sols** : TP (42h, 2013)
Hydrogéologie, géochimie environnementale et pédologie.

Licence 2 :

Université Pierre et Marie Curie

- **Interaction eau – roches** (LV-264) DEUST : CM et TD (11h, 2007 et 2009)
Stratigraphie, sédimentologie, Hydrogéologie et géochimie environnementale.
- **Stratigraphie et Histoire de la Terre** (LT-204), TP-TD (32h, 2010)
Stratigraphie (datation relative et absolue) et sédimentologie.

Université de Pau et des Pays de l'Adour

- **Structures géologiques 2** : CM et TD (9h, 2013)
Projections stéréographiques et tectonique.
- **Roches endogènes 1** : CM (7h, 2012)
Magmatisme et volcanisme.
- **Environnement : hydrologie/hydrochimie** : TD (12h, 2012)
Hydrogéologie et géochimie environnementale.

Licence 3 :

Université Pierre et Marie Curie

- **Géologie Sédimentaire et Paléobiosphère (LT206)** : TP-TD (28h, 2010)
Sédimentologie et paléontologie.

Université de Pau et des Pays de l'Adour

- **Géologie des bassins sédimentaires** : CM et TD (17h, 2012, 2013)
Sédimentologie et micro-paléontologie.
- **Environnement – Pédologie** : TD et TP (39h, 2013)
Géochimie environnementale et pédologie.

Master 2 :

Université Pierre et Marie Curie

- **Géochimie des sédiments (LBP MU-505)** : CM et TD (4h/an, 2007 à 2009)
Introduction à l'histoire géologique du Bassin de Paris et utilisation de la géochimie isotopique pour les reconstructions paléoclimatiques.
- **Cycles et crises sédimentaires (LBP MU-514)** : CM (8h/an, 2008 et 2009)
Cyclicités climatiques à différentes échelles au Phanérozoïque.

Université Toulouse 3

- **UE-Paléoenvironnements** : CM (6h, 2017)
Méthodes pour les reconstitutions paléoaltitudinales dans les chaînes de montagne
Cyclicités climatiques à différentes échelles au Phanérozoïque

Master Géosciences PSL

- **Grands ensembles géologiques** : CM (8h, 2020-), *Responsable du module*
Introduction aux Pyrénées
Histoire tectonique des Pyrénées
Histoire sédimentologique et stratigraphique des bassins péri-orogéniques
Méthodes pour les reconstitutions paléoaltitudinales dans les chaînes de montagne

École Polytechnique Universitaire de l'Université Pierre et Marie Curie:

- **Sédimentologie (ST3)** : TP-TD (4h, 2010)
Environnements sédimentaires et structures sédimentaires.

École des Mines : cycle Ingénieur civil

- **MIG (Métiers de l'Ingénieur Généraliste) Plâtre (1A)** : Cours et TP (4h, 2020)

Géologie du Bassin de Paris

- **MIG captage stockage et valorisation du CO₂ (1A)** : Cours et TP (10j, 2021)

- **Enseignements de terrain**

Licence 1 (Université de Pau) :

- **Structures géologiques** : tectonique & sédimentologie (Pyrénées– 1 jour – 2012)
- **Environnement : eaux et sols** : pédologie & hydrogéologie (Béarn, 3 jours – 2013)

Licence 2 DEUST (UPMC) :

- **Interactions fluides - roches** (4 jours – 2010) :
Sédimentologie, volcanologie et hydrogéologie dans la chaîne des Puys

Licence 3 (Université de Pau) :

- **Géologie des bassins sédimentaires** (5 jours – 2011, 2012)
Sédimentologie dans le bassin de Jaca (Espagne)
- **Environnement – Pédologie** (3 jours – 2013)
Pédologie et hydrogéologie (Gers)

Master 1 :

Université Pierre et Marie Curie

- **Stage obligatoire** (MU-102) (10 j. – 2007)
Sédimentologie et tectonique dans les Pyrénées françaises

Master 2 :

Université Pierre et Marie Curie

- **Stage de terrain obligatoire** (LBP NU-501) (7 jours – 2006 à 2008)
Relations tectonique – climat - sédimentation dans les Pyrénées espagnoles
- **Géochimie des sédiments** (LBP NU 505) (1j, 2007)
Sédimentologie des dépôts lutétiens du Bassin de Paris

Master Géosciences PSL

- **Stage de terrain obligatoire** (5 jours – 2020 -), *Responsable du stage*
Relations tectonique – climat - sédimentation dans les Pyrénées

Cycle Ingénieur civil de l'École des Mines ParisTech

1^{ère} année (UE 14) :

- 2019 - (6 jours) *Responsable du stage*
Lecture des climats anciens dans les archives géologiques (Pyrénées françaises et espagnoles)

3^{ème} année admis sur titre :

- 2019 (5 jours)
Bases de géologie en domaine compressif (Alpes de Haute Provence, Digne – Barles)
- 2020 - (5 jours)
Lecture géologique, Morvan-Bassin Parisien

3^{ème} année Mines-ParisTech (PSL) :

- 2019 (5 jours) Responsable du stage de terrain d'option
Réservoirs sédimentaires hétérogènes : du terrain à la modélisation (Huete Espagne)

Stage du Corps des Mines

2020 : Géologie et théâtre (Alpes du sud-ouest)

- **Intervenant extérieur pour des stages de terrain**

2^{ème} année de l'ENSG Nancy :

Histoire tectonique et sédimentologique du bassin de Jaca (3 jours – 2012)

Master 2 UMPC et National Central University, Taïwan :

Introduction à la sédimentologie des Pyrénées Sud et encadrement de travaux pratiques de stratigraphie et sédimentologie. Orogenic evolution of an intracontinental collision: coupling between tectonics and surface/depositional processes in the Pyrenees (3 jours – 2012, 2014 & 2017)

Responsabilités pédagogiques

- Responsable du stage terrain du Master 2 Géosciences (PSL)
- Responsable du module grands ensembles géologiques (Master Géosciences PSL)
- Responsable du stage de terrain de 1^{ère} année Pyrénées (Mines ParisTech)
- Responsable du stage de terrain d'option Réservoirs hétérogènes (Mines ParisTech)

Encadrement et formation par la recherche

Thèses :

Loïc Marlot (2019-2022) : Quelle variabilité climatique à venir ? Enseignement des archives sédimentaires de l'Eocène moyen du Bassin de Paris

Co-encadrement : D. Huyghe (60%), J. Briaais (BRGM, 20%), C. Fléhoc (BRGM, 10%) & V. Lagneau (Mines ParisTech, 10%).

Financement Ministériel

Alexandre Hamon (2018-2022) : Déformation Cénozoïque de l'avant-pays alpin. Poids de l'héritage structural et forçage climatique : impact sur la sédimentation des bassins Eo-Oligocènes

Co-encadrement : D. Huyghe (40%), C. Mehl (Mines ParisTech, 30%) & J.P. Callot (Université de Pau, 30 %).

Financement Ministériel

Master 2 :

Benoît Berthier (2010, UPMC) : Etude sédimentologique et biostratigraphique de la plate-forme de Guara (Eocène) dans le bassin sud-pyrénéen : implications sur les facteurs de contrôle de la sédimentation

Co-encadrement : D. Huyghe (80%) & F. Mouthereau (20%, UPMC). 1 article publié (Huyghe et al., 2012, Sed Geol)

Emilie Cheype (2009, UPMC) : Reconstitutions paléoenvironnementales dans le Lutétien du Bassin de Paris à partir de l'analyse géochimique de mollusques

Co-encadrement : D. Huyghe (70%) & D. Merle (30%, MNHN). 1 article publié (Huyghe et al., 2012, Facies)

Master 1 :

Guillaume Lefebvre (2021, Sorbonne Université – Mines) : Témoins géochimiques de l'halocinèse dans le Diois-Baronnies. Encadrement : D. Huyghe (50 %) & C. Homberg (SU, 50 %)

Laura Bastianini (2013, UPPA) : Bilan d'érosion Plio-Quaternaire dans le bassin de Neuquén

Quentin Dupèbe (2012, UPPA) : Cartographie des dépôts crétacés de la partie sud du bassin de Neuquén : implications sur la compréhension de l'organisation structurale

Romain Jatiault (2011, UPPA) : Cartographie des formations sédimentaires d'âge Néogène dans le bassin de Neuquén

Ophélie Pilet (2007, UPMC) : Reconstitution paléoenvironnementale au Lutétien moyen. Exemple de l'étude intégrée de la carrière de Grignon (Yvelines, France), 1 article publié (Guernet et al., 2012, Geodiversitas)

Licence 2 :

Ludwig Auert (UPMC, 2008) Les causes de la glaciation de la limite Eocène/Oligocène

Julie Civel (UPMC, 2007) Variabilité climatique à l'Eocène

2^{ème} année Mines ParisTech : Trimestre Recherche Denatura

Jean Catry (Mines, 2020-2021). Les chenaux abandonnés de la Bassée (vallée de la Seine). Co-encadrement Jean-Louis Grimaud (70%), Damien Huyghe (30%).

Amélie Imperor & Ibtissem Quaisse (Mines, 2021-2022). Évolution des tracés de la Seine avant la révolution industrielle : une approche géo-archéologique et géomorphologique. Co-encadrement Jean-Louis Grimaud (70%), Damien Huyghe (30%).

Stages en laboratoire hors cursus :

Arthur Faure (5j, 2021, Mines) : Variabilité climatique au Bartonien dans le Bassin de Paris

Clémentine Chirol (15j, 2010, UPMC) : Fluctuations climatiques à l'Éocène moyen par l'analyse géochimique de coquilles de turritelles

Marjolaine Bouchy (15j, 2009, UPMC) : Combien de temps vivaient les Campaniles giganteum ?

Yasin Makhloufi (1 mois, 2008, UPMC) : Analyse sédimentologique et granulométrique des sables de la carrière de Grignon (Lutétien)

Florent Michel (1 mois, 2007, UPMC) : Séparation des ostracodes de la carrière de Grignon (Lutétien) **1 article publié** : *Guernet et al., 2012, Geodiversitas*

Participation à des jurys de thèse

Thèses :

Lionel Menzer : La sédimentation tardi-orogénique comme marqueur de la dynamique de la chaîne de montagne : l'exemple de l'avant-pays sud-pyrénéen

CSI de 1^{ère} année de thèse (18/10/21) – UPPA

Jury : D. Huyghe, M. Ford, C. Aubourg, D. Levy, C. Bonnel

Evaluation et diffusion des connaissances

- **Evaluation scientifique**

Reviewer pour les journaux : Basin Research; Tectonophysics; Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology; Journal of South American Earth Sciences; Hydrobiologia; Geodiversitas; Geo-Marine Letters; Marine and Petroleum Geology.

Expert évaluateur : reviewer projet Emergence Sorbonne Université

- **Animation scientifique**

- Membre du **Comité Scientifique** de la **RST 2014** (Pau)
- Co-convenir à l'**EGU 2016** (Vienne) : **Tectonics of sedimentary basins**
- Convener à la **RST 2021** (Lyon) : **Paléoreliefs/paléoaltitudes**

- **Actions de vulgarisation scientifique**

- **Ouvrage** :

Huyghe, D., Obert, D., Steinberg, M., Dartigues J.-C., **2021**. Balade Géologique à Paris 18^e. Edition Biotope & SGF, 32 p.

- **Animateur** dans le cadre de la journée de la Terre :

Balade géologique à Montmartre (2019 & 2021)

Balade géologique en forêt de Fontainebleau (2021)

- **Co-organisation** et **animation** avec la Bibliothèque de recherche des Sciences de la Terre de l'Université Paris 6 de deux projections dans le cadre du **Mois du film documentaire** en 2008 :

- **Le Karthala** (26/11/2008)

- **Le destin de la Méditerranée** (27/11/2008)

- **Animateur** pour la **Fête de la science** de 2006 à 2010 avec l'École Doctorale Géosciences et Ressources Naturelles à l'Université Paris 6

- **Coordinateur** pour l'accueil d'étudiants étrangers dans le cadre du lancement de **l'Année Internationale de la Planète Terre** à **l'UNESCO** (11 – 13 Février 2008)

- **Co-animateur** de l'exposition « Aux Sources de la Terre » (Jardin des Plantes, Mai – Novembre 2008) dans le cadre de **l'Année Internationale de la Planète Terre**.

Présentation au grand public des cartes géologiques de France au 1/50 000^{ème} et au 1/1 000 000^{ème}

Responsabilités administratives

- Élu **représentant** des post-doctorants au **Conseil de laboratoire du laboratoire GET** (Université de Toulouse) (**2014-2015**)
- Élu **représentant des étudiants** au conseil de l'**UFR 928** des Sciences de la Terre de l'UPMC (**2007-2008**) puis de l'**UFR 918** Terre Environnement Biodiversité (**2008-2010**)
- Membre du bureau de la **Section Jeunes** de la **Société Géologique de France** (**2007-2009**)

Participation à des projets scientifiques et industriels

- 2021 – 2022 : **Projet INSU SYSTER : ProSed** (9 k€)
Coordinateur : **D. Huyghe** (Mines)
- 2021 – 2022 : **Projet CNRS MITI : ARCHIVE** (58 k€)
Coordinateur : **F. Lartaud** (Sorbonne Université)
- 2021 – 2022 : **Projet INSU DYCOVI : PLAISTATION** (20 k€)
Coordinateur : **F. Lartaud** (Sorbonne Université)
- 2019 – 2022 : **Projet RGF Bassin Parisien** (14 k€)
Coordinateur : **D. Huyghe** (Mines)
- 2020 – 2024 : **Piren Seine**. Axe 3, Bloc 2, Action « chenaux abandonnés » (8 k€)
Coordinateur du volet : **J.-L. Grimaud** (Mines)
- 2017 – 2019 : **ANR AMOR**. Coordinateur : **Yannick Donnadiou** (CEREGE)
- 2013 – 2016 : **Projet TS2P** (Transform Source to Sink). Financement Total,
Coordinateurs : **D. Rouby** (GET) & **M. Dall'Asta** (Total)
- 2012 – 2016 : **ANR PYRAMID**. Coordinatrice : **M. Ford** (Univ. Nancy)
- 2011 – 2012 : **Projet Neuquén**. Coordinateur : **J-C Ringenbach** (Total)
- 2009 – 2010 : **PPF Grignon**. Coordinateur : **D. Merle** (MNHN)

Activités de recherche

Résumé :

- **21 articles publiés** dans des revues de rang A depuis 2009 (13 en 1^{er} auteur et 3 en 2^{ème} auteur, 4 résultants d'un encadrement d'étudiant)
- **3 articles** soumis
- **66 communications** dans des congrès nationaux et internationaux depuis 2006
- **5 conférences invité**
- **Indice h : 13** (437 citations) (source Google Scholar au 14/01/2022)

Publications :

- [21] **Huyghe, D.**, Daëron, M., de Rafelis, M., Blamart, D., Sébilo, M., Paulet, Y.-M., Lartaud, F., **2022**. Clumped isotopes in modern marine bivalves. **Geochimica et Cosmochimica Acta** **316**, 41-58.
- [20] Larrey, M., Mouthereau, F., Masini, E., **Huyghe, D.**, Gaucher, E., Virgone, A., Miegébielle, V., **2020**. Quaternary tectonic and climate changes at the origin of travertine and calcrete in the eastern Betics (Almería region, SE Spain). **Journal of the Geological Society** **177**, 939-954.
- [19] **Huyghe, D.**, Emmanuel, L., de Rafelis, M., Renard, M., Ropert, M., Labourdette, N., Lartaud, F., **2020**. Stable isotope disequilibrium in the juvenile portion of bivalve shells biases the seawater temperatures reconstructions. **Estuarine and Coastal Shelf Science** **240**, 106777.
- [18] **Huyghe, D.**, Mouthereau, F., Ségalen, L., Furiò, M., **2020**. Long-term dynamic topographic support during post-orogenic crustal thinning revealed by stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) paleo-altimetry in eastern Pyrenees. **Scientific Reports** **10**, 2267.
- [17] Nivière, B., **Huyghe, D.**, Bonnel, C., Lacan, P., **2019**. Neogene sedimentation and tectonics in the Collón Curà Basin (Patagonian Andes of Argentina). **Journal of South American Earth Sciences**, **96**, 102244.
- [16] **Huyghe, D.**, de Rafelis, M., Ropert, M., Mouchi, V., Emmanuel, L., Renard, M., Lartaud, F., **2019**. New insights into oyster shell growth patterns: Implications for paleoenvironmental reconstructions. **Marine Biology** **166(4)**, 48.
- [15] Daëron, M., Drysdale, R.N., Peral, M., **Huyghe, D.**, Blamart, D., Coplen, T.B., Lartaud, F., Zanchetta, G., **2019**. Most Earth-surface Calcites Precipitate Out of Isotopic Equilibrium. **Nature Communication** **10(1)**, 429.
- [14] Wildman, M., Webster, D., Brown, R., Chardon, D., Rouby, D., Ye, J., **Huyghe, D.**, Dall'Asta, M., **2018**. Long-term landscape evolution of the West African Transform margin: Estimates of denudation from Benin using apatite thermochronology. **Journal of the Geological Society** **176**, 97-114.
- [13] **Huyghe, D.**, Mouthereau, F., Sébilo, M., Vacherat, A., Ségalen, L., Richard, P., Biron, P., Bariac, T., **2018**. Impact of topography, climate and moisture sources on isotopic

- composition ($\delta^{18}\text{O}$ & δD) of rivers in the Pyrenees: implications for topographic reconstructions in small orogens. **Earth and Planetary Science Letters** **484**, 370-384.
- [12] Vacherat, A., Mouthereau, F., Pik, R., **Huyghe, D.**, Paquette, J.-L., Christophoul, F., Loget, N., Tibari, B, **2017**. Rift-to-collision sediment routing in the Pyrenees: a synthesis from sedimentological, geochronological and kinematic constraints. **Earth-Science Reviews**, **172**, 43-74.
- [11] **Huyghe, D.**, Emmanuel, L., Renard, M, Lartaud, F., Génot, P., Riveline, J., Merle, D., **2017**. Significance of shallow-marine and non-marine algae stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) compositions over long periods: Example from the Palaeogene of the Paris Basin. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, **485**, 247-259.
- [10] Nivière, B., Lacan, P., Regard, V., Delmas, M., Calvet, M., **Huyghe, D.**, Roddaz, B., **2016**. Chronology of the late Pleistocene Aspe river in the Foothills of the western Pyrenees (France). Signature of climatic events and active tectonics. **Comptes Rendus de Geoscience**, **348**, 203-212.
- [9] **Huyghe, D.**, Nivière, B., Bonnel, C., **2015**. Geomorphologic evidence for Plio-Quaternary shortening in the southern Neuquén basin (40°S, Argentina). **Terra Nova**, **27**, 426-432.
- [8] **Huyghe, D.**, Lartaud, F. Emmanuel, L., Merle, D., Renard, M, **2015**. Paleogene climate evolution during the Paleogene in the Paris Basin from marine molluscs oxygen stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) compositions. **Journal of the Geological Society**, **172**, 576-587.
- [7] **Huyghe, D.**, Bonnel, C., Nivière, B., Fasentieux, B., Hervouët, Y, **2015**. Neogene tectonostratigraphic history of the southern Neuquén basin (39°-40°30'S, Argentina): implications for foreland basin evolution. **Basin Research** **27**, 613-635.
- [6] Beaudoin, N., **Huyghe, D.**, Bellahsen, N., Lacombe, O., Emmanuel, L., Mouthereau, F., Ouahnon, L., **2015**. Fluid-deformation interactions during syn-sedimentary growth of fold: example from the Pico del Aguilla Anticline, Sierras Marginales, Southern Pyrenees, Spain. **Journal of Structural Geology**, **70**, 23-38.
- [5] **Huyghe, D.**, Mouthereau, F., Emmanuel, L., **2012**. Oxygen isotopes of marine mollusc shells record Eocene elevation change in the Pyrenees. **Earth and Planetary Science Letters** **345-348**, 131-141.
- [4] Guernet, C., **Huyghe, D.**, Lartaud, F., Merle, D., Emmanuel, L., Gély, J.-P., Michel, F., Pilet, O., **2012**. La faune d'Ostracodes de la falunière de Grignon (Lutétien du bassin de Paris) : implications stratigraphiques et paléogéographiques, **Geodiversitas**, **34** (4), 909-959.
- [3] **Huyghe, D.**, Merle, D., Lartaud, F., Cheype, E., Emmanuel, L., **2012**. Middle Lutetian climate in the Paris basin: implications for a marine hotspot of paleobiodiversity. **Facies** **58**, 587-604.
- [2] **Huyghe, D.**, Castelltort, S., Mouthereau, F., Serra-Kiel, J., Filleaudeau, P.-Y., Berthier, B., Emmanuel, L., Renard, M., **2012**. Large scale facies change in the middle Eocene South-Pyrenean foreland basin: The role of tectonics and prelude to Cenozoic ice-age. **Sedimentary Geology** **253-254**, 25-46.
- [1] **Huyghe, D.**, Mouthereau, F., Castelltort, S., Filleaudeau, P.-Y., Emmanuel, L., **2009**. Paleogene propagation of the southern Pyrenean thrust wedge revealed by finite strain analysis in frontal thrust sheets: implications for mountain building, **Earth and Planetary**

Science Letters 288, 421-433.

Articles Soumis :

- [3] Ye, J., Rouby, D., Chardon, D., Loparev, A., **Huyghe, D.**, Dall’Asta, M., Wildman, M., Brown, R. Source-to-Sink Sedimentary Budget of the West African Equatorial Atlantic Margin. Soumis à **Earth and Planetary Science Letters**.
- [2] Hamon, A., **Huyghe, D.**, Mehl, C., Pichat, A., Revillon, S., Callot, J.-P. Interplay between salt tectonics, regional deformation, and climate determines Paleogene sedimentation in the Sisteron region (SW Alps, France). Soumis au **Bulletin de la Société Géologique de France**.
- [1] Honegger, L., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Poyatos-Moré, M., Ortiz, A., Curry, M.E., **Huyghe, D.**, Puigdefàbregas, C., Garcés, M., Vinyoles, A., Valero, L., Läuchli, C., Nowak, A., Fildani, A., Clark, J.D., Castelltort, S. Tectonics, Climate and Topography: Oxygen stable isotopes and the early Eocene growth of the Pyrenees. Soumis à **Solid Earth**.

CONGRES :

2022:

- [66] **Huyghe, D.**, de Rafelis, M., Daëron, M., Emmanuel, L., Marlot, L., Lartaud, F., **2022**. What can we learn from the stable isotope analysis of mollusk shells? Oral, **EGU**, Vienne, **Invited speaker**: session (*Paleo*) *environmental reconstructions from biomineralized carbonates: From early Archaean to the present*.

2021:

- [65] Hamon, A., Mehl, C. **Huyghe, D.**, Callot, J.-P., **2021**. Oligocene continental deposits as clues of salt activity during Paleogene in the Baronnies Orientales and Dignois area (South-East basin, France)? *Oral*, **AAPG**, Salzbourg.
- [64] Homberg, C., **Huyghe, D.**, Rabaute, A., Le Callonnec, L., Soueidan, L., Lompo, D., Lefèvre, G., Alix, O., **2021**. Apports du couplage de données géochimiques, tectoniques et sédimentologiques dans la caractérisation de l’halocinèse: exemples des Baronnies, chaînes subalpines méridionales. *Oral*, **RST**, Lyon.
- [63] Marlot, L., **Huyghe, D.**, Briais, J., Fléhoc, C., **2021**. L’Optimum Climatique de l’Eocène Moyen dans le Bassin de Paris. Enregistrement d’un événement hyperthermal en domaine littoral. *Poster*, **RST**, Lyon.
- [62] Hamon, A., Mehl, C. **Huyghe, D.**, Révillon, S., Callot, J.-P., **2021**. Des dépôts oligocènes comme indices d’une activité salifère dans les Baronnies orientales et le Dignois (Bassin du Sud-Est de la France) au Paléogène ? *Oral*, **RST**, Lyon.
- [61] L. Honegger, T. Adatte, J. Spangenberg, M. Poyatos-Moré, A. Ortiz, M. Curry, **D. Huyghe**, C. Puigdefàbregas, M. Garcés, A. Vinyoles, L. Valero, C. Läuchli, A. Nowak, A. Fildani, J. Clark S. Castelltort. **2021**. Tectonics, Climate and Topography: Oxygen stable isotopes and the early Eocene growth of the Pyrenees. *Oral*, **EGU**, Vienne.
- [60] Hamon, A., Mehl, C. **Huyghe, D.**, Révillon, S., Callot, J.-P., **2021**. Salt activity and diapirism during the Paleogene in the Baronnies Orientales (South-East basin, France): paleogeographic and structural implications. *Oral*, **EGU**, Vienne.

2020:

- [59] Grimaud, J.-L., Petit, C., Eschbach, D., Leslrel, L., Gouge, P., Szewczyk, L., Cojan, I., Charrondière-Lewis, P., **Huyghe, D.**, Hugué, A., **2020**. Dynamique sociétale et évolutions des paysages fluviaux de la Seine : exemples de paléo-chenaux dans la plaine alluviale de la Bassée. Orléans.

- [58] Larrey, M., Mouthereau, F., Masini, E., Calassou, S., Virgone, A., Gaucher, E., **Huyghe, D.**, Beaudoin, N., **2020**. Neogene-to-Quaternary post-orogenic tectonic evolution and CaCO₃-rich fluids from the Tabernas basin (eastern Betics, Spain) reveal control by deep-seated processes in the mantle. *Poster, EGU*, Vienne.

2019:

- [57] Hamon, A., Mehl, C. **Huyghe, D.**, Callot, J.-P., **2019**. Processus sédimentaire à l'origine des dépôts de l'Eocène-Oligocène dans les Barronies orientales (Bassin du Sud-Est, France): implications paléogéographiques et morphostructurales. *Oral, ASF*, Beauvais.
- [56] **Huyghe, D.**, de Rafelis, M., Daëron, M., Emmanuel, L., D. Blamart, Mouchi, V., Ropert, M., Labourdette, N., Renard, M., Lartaud, F., **2019**. Croissance et signal géochimique chez les bivalves : quels enseignements pour les reconstitutions paléoenvironnementales ? *Poster, ASF*, Beauvais.
- [55] **Huyghe, D.**, Mouthereau, F., Segalen, L., Furio, M., **2019**. Evolution paléoaltitudinale des Pyrénées depuis le Miocène. *Oral, GDR CEV*, Lyon.
- [54] **Huyghe, D.**, de Rafelis, M., Daëron, M., Emmanuel, L., Mouchi, V., Ropert, M., Labourdette, N., Renard, M., Lartaud, F., **2019**. Dramatic growth anomalies and isotopic disequilibrium characterize the shell portion of oysters formed during the juvenile period. *Oral, ISC (International Sclerochronology Conference)*, Split (Croatie).
- [53] Daëron, M., Drysdale, R.N., Peral, M., **Huyghe, D.**, Blamart, D., Coogan, L.A., Gillis, K.M. Coplen, T.B., Lartaud, F., Zanchetta, G, **2019**. Growth Rate Matters: Resolvable Δ_{47} Differences Between Fast-Precipitating Bio-Carbonates and Slow-Growing Inorganic Calcites, and Implications for the Interpretation of Clumped Isotopes in Low-Temperature Hydrothermal Carbonates from the Oceanic Crust. **7th ICIW (International Clumped Isotope Workshop)**, Los Angeles.

2018:

- [52] **Huyghe, D.**, Daëron, M., de Rafelis, M., Blamart, D., Lartaud, F., **2018**. Calibration of the Δ_{47} for modern marine mollusks. *Poster, EGU*, Vienne.
- [51] **Huyghe, D.**, Mouthereau, F., Sébilo, M., Vacherat, A., Ségalen, L., Richard, P., Biron, P., Bariac, T., **2018**. Impact of topography, climate and moisture sources on isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ & δD) of small rivers in the Pyrenees: implications for topographic reconstructions in low-elevated orogens. *Poster, EGU*, Vienne.
- [50] **Huyghe, D.**, Emmanuel, L., Renard, M, Lartaud, F., Génot, P., Riveline, J., Merle, D., **2018**. New insights from summer paleotemperatures deduced from stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) composition of shallow-marine and freshwater algae in the Paleogene of the Paris Basin. *Poster, EGU*, Vienne.
- [49] Daëron, M., Blamart, D., Peral, M., Drysdale, R., Coplen, T.B., **Huyghe, D.**, Zanchetta, G., **2018**. Getting Better All the Time: How Well Do Recent Carbonate Clumped Isotope Calibrations Agree With Each Other? *Poster, EGU*, Vienne.
- [48] Loparev, A., Rouby, D., Chardon, D., Ye, J., Bajolet, F., Dall'Asta, M., Paquet, F., Guillocheau, F., Robin, C., **Huyghe, D.**, Guérit, L., Castelltort, S., **2018**. Sediment routing systems of cratonic domains to their margins from accumulation histories and continental paleogeography at geological time-scales: the Equatorial Atlantic margins of the West African and Guyana Shields. *Poster, EGU*, Vienne.

2017:

- [47] **Huyghe, D.**, Emmanuel, L., Renard, M, Lartaud, F., Génot, P., Riveline, J., Merle, D., **2017**. New insights from summer paleotemperatures deduced from stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) composition of shallow-marine and non-marine algae in the Paleogene of the Paris Basin. *Poster, IMS*, Toulouse.
- [46] Bonnel, C., Nivière, B., Lagau-Lacrouts, J., Mouthereau, F., Poupon, Y., **Huyghe, D.**, **2017**. Neogene tectono-sedimentary evolution of the Neuquén foreland (Argentina). *Oral, IMS*, Toulouse.
- [45] Chardon, D., **Huyghe, D.**, Rouby, D., **2017**. Regolith delivery to the sediment routing system. *Oral, IMS*, Toulouse.
- [44] Loparev, A., Rouby, D., Chardon, D., Dall'Asta, M., Guillocheau, F., Robin, C., Ye, J., **Huyghe, D.**, Castelltort, S., **2017**. Meso-Cenozoic accumulation history of the African margin of the Equatorial Atlantic. *Poster, IMS*, Toulouse.

2016:

- [43] D. Rouby, D. Chardon, J. Ye, F. Guillocheau, C. Robin, **D. Huyghe**, A. Loparev, M. Dall'Asta, J.-L. Grimaud, **2016**. MEso-Cenozoic source-to-sink of the African margin of the Equatorial Atlantic. Oral, **Source to Sink**, Rennes.
- [42] D. Rouby, J. Ye, D. Chardon, F. Guillocheau, C. Robin, **D. Huyghe**, M. Dall'Asta, **2016**. Geometry of the African margins of the Equatorial Atlantic. Oral, **RST**, Caen.
- [41] D. Rouby, D. Chardon, **D. Huyghe**, F. Guillocheau, C. Robin, J. Ye, A. Loparev, M. Dall'Asta, **2016**. Mesozoic Source-to-Sink of the African margin of the Equatorial Atlantic. Oral, **RST**, Caen.
- [40] A. Vacherat, F. Mouthereau, R. Pik, J.-L. Paquette, F. Christophoul, **D. Huyghe**, N. Loget, B. Tibari, **2016**. Rift-to-collision sediment routing in the Pyrenees: new geochronological constraints from the northern Pyrenees, *Poster*, **RST**, Caen.
- [39] **D. Huyghe**, F. Mouthereau, M. Sebilo, L. Segalen, **2016**. How the Pyrenees influence the $\delta^{18}\text{O}$ and δD compositions of rain and rivers? *Poster*, **EGU**, Vienne.
- [38] A. Vacherat, F. Mouthereau, R. Pik, J.-L. Paquette, F. Christophoul, **D. Huyghe**, N. Loget, B. Tibari, **2016**. Rift-to-collision sediment routing in the Pyrenees: new geochronological constraints from the northern Pyrenees, *Oral*, **EGU**, Vienne
- [37] D. Rouby, D. Chardon, **D. Huyghe**, F. Guillocheau, J. Ye, C. Robin, M. Dall'Asta, J.L. Grimaud, **2016**. Cenozoic Source-to-Sink of the African margin of the Equatorial Atlantic. *Oral*, **EGU**, Vienne.
- [36] J. Ye, D. Chardon, D. Rouby, F. Guillocheau, **D. Huyghe**, C. Robin, M. Dall'Asta, R. Brown, M. Wildman, D. Webster, **2016**. Mesozoic Source-to-Sink of the African margin of the Equatorial Atlantic, *Poster*, **EGU**, Vienne.
- [35] J. Ye, D. Chardon, D. Rouby, F. Guillocheau, **D. Huyghe**, M. Dall'Asta, **2016**. Opening of the Central and Equatorial Atlantic Oceans and paleogeographic evolution of West Africa since the Early Mesozoic. *Poster*, **IGC**, Cape Town.
- [34] D. Chardon, D. Rouby, J.L. Grimaud, **D. Huyghe**, A. Beauvais, F. Guillocheau, C. Robin, J. Ye, M. Dall'Asta, **2016**. Cenozoic surface dynamics of West Africa: Drainage, hot spot swell growth, erosion budget and offshore sedimentary record. *Oral*, **IGC**, Cape Town.
- [33] D. Chardon, D. Rouby, J.L. Grimaud, **D. Huyghe**, A. Beauvais, **2016**. Regolith in the sediment routing system: a view from tropical shields. *Poster*, **IGC**, Cape Town.
- [32] D. Rouby, D. Chardon, **D. Huyghe**, J. Ye, F. Guillocheau, C. Robin, M. Dall'Asta, R. Brown, M. Wildman, D. Webster, J.L. Grimaud, **2016**. Meso-Cenozoic Source-to-Sink analysis of the African margin of the Equatorial Atlantic. *Oral*, **Rift III : Catching the Wave**, The Geological Society, London.

2015:

- [31] L. Emmanuel, **D. Huyghe**, F. Lartaud, D. Merle, M. Renard, **2015**. Les fluctuations climatiques du Paléogène dans le Bassin de Paris. *Oral*, **ASF**, Grenoble.
- [30] D. Chardon, D. Rouby, **D. Huyghe**, J. Ye, F. Guillocheau, C. Robin, M. Dall'Asta, R. Brown, D. Webster, **2015**. Meso-Cenozoic Source-to-Sink analysis of the African margin of the Equatorial Atlantic. *Oral*, **EGU**, Vienne.

2014:

- [29] **D. Huyghe**, L. Emmanuel, F. Lartaud, D. Merle, M. Renard, **2014**. Les fluctuations climatiques du Paléogène dans le Bassin de Paris. *Oral*, **Colloque de l'Association des Géologues du Bassin de Paris**, Paris.
- [28] **D. Huyghe**, D. Chardon, D. Rouby, J. Ye, O. Brouke, F. Guillocheau, C. Robin, **2014**. Cenozoic morpho-sedimentary evolution of the Ivory Coast-Ghana transform margin: implication for source-to-sink analysis of the Volta drainage system. *Oral*, **RST**, Pau.
- [27] J. Ye, D. Rouby, D. Chardon, **D. Huyghe**, O. Brouke, F. Guillocheau, C. Robin, **2014**. Spatial variability of structural and stratigraphic record along African margin of the equatorial Atlantic. *Oral*, **RST**, Pau.
- [26] **D. Huyghe**, F. Mouthereau, L. Segalen, M. Sebilo, **2014**. Topographic influence of the Pyrenean topography on isotope ($\delta^{18}\text{O}$ & δD) in precipitation and rivers. Implications for paleotopographic reconstructions. *Poster*, **RST**, Pau.
- [25] N. Beaudoin, **D. Huyghe**, N. Bellahsen, O. Lacombe, L. Emmanuel, F. Mouthereau, L. Ouanhon, **2014**. Fluid-deformation interactions during syn-sedimentary growth of fold: example from the Pico del Aguilla anticline, Sierras Marginales, Southern Pyrenees, Spain. *Poster*, **RST**, Pau.

- [24] C. Bonnel, **D. Huyghe**, B. Nivière, G. Messenger, D. Dhont, Y. Hervouët, J.-P. Xavier, 2014. Impact du mode de propagation de la déformation sur la préservation des sédiments dans les bassins intra-montagneux : Cas des Andes de Neuquén (Argentine). *Oral*, **RST**, Pau.
- [23] **D. Huyghe**, C. Bonnel, B. Nivière, 2014. Geomorphologic evidences for Pliocene shortening in the Southern Neuquén Basin (40°S, Argentina). *Poster*, **RST**, Pau.
- [22] N. Beaudoin, **D. Huyghe**, N. Bellahsen, O. Lacombe, L. Emmanuel, F. Mouthereau, L. Ouanhon, 2014. Fluid systems and fracture development during syn-depositional fold growth : example from the Pico del Aguilla anticline, Sierras Exteriores, Southern Pyrenees, Spain. *Poster*, **EGU**, Vienne.
- [21] B. Nivière, C. Bonnel, **D. Huyghe**, C. Aubourg, J.P. Callot, G. Hoareau, M. Brannellec, N. Krim, D. Brito, J.C. Ringenbach, 2014. Neogene and Quaternary evolution of the Neuquén foreland (Argentina). *Oral*, **INGEPET**, Lima (Pérou).

2012:

- [20] **D. Huyghe**, C. Bonnel, B. Nivière, G. Messenger, D. Dhont, B. Fasentieux, Y. Hervouët, J.-P. Xavier, **2012**. Tectono-sedimentary evolution of the Neuquén basin (Argentina) between 39°S and 41°S during the Neogene. *Oral*, **EGU**, Vienne.
- [19] C. Bonnel, **D. Huyghe**, B. Nivière, G. Messenger, D. Dhont, B. Fasentieux, Y. Hervouët, J.-P. Xavier, **2012**. Characterisation of the sedimentary processes responsible for the filling and excavation of two intra mountainous basins (Agua Amarga and Collon Cura) in the Andes of Neuquén (Argentina) during the Neogene. *Poster*, **EGU**, Vienne.
- [18] **D. Huyghe**, F. Mouthereau, L. Emmanuel, **2012**. Oxygen isotope of mollusc shells record a middle Eocene elevation change in the Pyrenees. *Poster*, **EGU**, Vienne.

2011:

- [17] **D. Huyghe**, C. Bonnel, B. Nivière, G. Messenger, D. Dhont, Y. Hervouët, J.-P. Xavier, **2011**. Evolution tectono-sédimentaire du Sud du bassin de Neuquen (Argentine) au Néogène. *Oral*, **ASF**, Dijon.
- [16] C. Bonnel, **D. Huyghe**, B. Nivière, G. Messenger, D. Dhont, Y. Hervouët, J.-P. Xavier, **2011**. Caractérisation des processus sédimentaires de remplissage et de vidange de deux bassins intra-montagneux (Agua Amarga et Collon Cura) dans les Andes de Neuquen (Argentine). *Poster*, **ASF**, Dijon.

2010:

- [15] **D. Huyghe**, F. Mouthereau, L. Emmanuel, **2010**. Contraintes sur l'altitude des Pyrénées à partir de l'analyse géochimique de fossiles d'huîtres à l'Eocène moyen. *Oral*, **RST**, Bordeaux.
- [14] **D. Huyghe**, S. Castellort, F. Mouthereau, L. Emmanuel, **2010**. Les facteurs de contrôle de la sédimentation dans les Pyrénées à l'Eocène Moyen. *Oral*, **RST**, Bordeaux.
- [13] **D. Huyghe**, D. Merle, F. Lartaud, L. Emmanuel, **2010**. Reconstitutions paléoclimatiques au Lutétien dans le bassin de Paris : exemple de la falunnière de Grignon. *Poster*, **RST**, Bordeaux.
- [12] B. Berthier, P.-Y. Filleaudeau, **D. Huyghe**, J. Serra-Kiel, F. Mouthereau, **2010**. Etude sédimentologique et biostratigraphique de la plate-forme de Guara (Eocène) dans le bassin sud-pyrénéen : implications sur les facteurs de contrôle de la sédimentation. *Poster*, **RST**, Bordeaux.
- [11] **D. Huyghe**, D. Merle, F. Lartaud, L. Emmanuel, **2010**. Paleoenvironmental and paleoclimatic reconstructions in the Paris Basin during the Lutetian. *Oral*, **Strati 2010**, Paris.
- [10] **D. Huyghe**, F. Mouthereau, L. Emmanuel, **2010**. Constraints on Mid-Eocene paleo-altitudes of the Pyrenees from stable-isotope analysis on oyster shells. *Oral*, **EGU**, Vienne.

2009:

- [9] **D. Huyghe**, F. Mouthereau, L. Emmanuel, S. Castellort, M. Renard, **2009**. Forçages tectoniques et climatiques sur la sédimentation des bassins sud-pyrénéens au Paléogène, *Oral*, **ASF**, Rennes
- [8] **D. Huyghe**, S. Castellort, L. Emmanuel, F. Mouthereau, J. Serra-Kiel, M. Renard, **2009**. Sédimentologie et

stratigraphie des calcaires de Guara (Eocène moyen) dans le bassin sud pyrénéen : implications sur la physiographie du bassin, *Poster*, **ASF**, Rennes.

- [7] **D. Huyghe**, S. Castellort, F. Mouthereau, J. Serra-Kiel, L. Emmanuel and M. Renard, **2009**. The disappearance of the Guara carbonate ramp at the Lutetian – Bartonian boundary in the Pyrenees: a possible evidence of the first glaciations of the Cenozoic. *Oral*, **EGU**, Vienne.
- [6] **D. Huyghe**, S. Castellort, J. Serra-Kiel, F. Mouthereau, P-Y. Filleaudeau, L. Emmanuel and M. Renard, **2009**. Sedimentology and stratigraphy of the middle Eocene Guara carbonate platform near Arguis, South-West Pyrenean foreland: Implications for basin physiography. *Poster*, **EGU**, Vienne.
- [5] **D. Huyghe**, F. Lartaud, C. Cavalier, L. Emmanuel, P. Génot, D. Merle, J. Riveline et M. Renard, **2009**. Apport de la géochimie isotopique sur constituants biogènes isolés aux reconstitutions paléoenvironnementales et paléoclimatiques dans le Bassin de Paris au Paléogène. *Oral*, **Journées Pomerol**, UPMC.

2008:

- [4] **D. Huyghe**, F. Mouthereau, S. Castellort, L. Emmanuel, M. Renard, **2008**. Preliminary constraints on Paleogene temperatures and climate during the growth of the Pyrenees. *Poster*, **EGU**, Vienne.

2007:

- [3] **D. Huyghe**, O. Pilet, D. Merle, F. Lartaud, L. Emmanuel, M. Renard, **2007**. Reconstitutions paléoclimatiques et paléoenvironnementales à différentes échelles temporelles au Paléogène dans le Bassin de Paris. *Oral*, **ASF**, Caen.
- [2] L. Emmanuel, F. Lartaud, **D. Huyghe**, D. Merle, E. Verrecchia and M. Renard, **2007**. Recording Paleoenvironmental Conditions By Molluscs Shells Using Cathodoluminescence And Stable Isotopic Sclerochronology. *Poster*, **First International Sclerochronology Conference**, St Petersburg, Florida, USA.

2006:

- [1] **D. Huyghe**, F. Lartaud, L. Emmanuel, D. Merle, M. Renard. **2006**. Fluctuations paléoclimatiques au Paléogène dans le Bassin de Paris : approche combinée de la Paléobiodiversité et de la géochimie isotopique. *Poster*, **Réunion des Sciences de la Terre**, Dijon.

Conférences invités :

- [4] **Huyghe, D.**, de Rafelis, M., Daëron, M., Emmanuel, L., Marlot, L., Lartaud, F., **2022**. **What do oyster shells tell us about paleoclimatology?** Oral, **EGU**, Vienne, session (Paleo) environmental reconstructions from biomineralized carbonates: From early Archaean to the present.
- [3] **D. Huyghe**, **2019**. Paleoclimatic and paleoaltitudinal reconstructions from biogenic and non-biogenic carbonates at different time-scales. **Equinor**, Oslo (Norvège).
- [2] **D. Huyghe**, **2012**. Croissance et dénudation des Pyrénées et climat au Paléogène. **RIFT**, Total, Pau.
- [1] **D. Huyghe**, **2010**. Reconstitutions paléoenvironnementales dans le bassin de Paris au Lutétien, exemple de la falunière de Grignon. **Groupe d'Etude du Cénozoïque**, Paris.

Les facteurs de contrôle de la sédimentation au Cénozoïque

1 - Introduction

Cette habilitation à diriger les recherches intervient à un moment charnière de mon parcours d'enseignant-chercheur. Étant recruté depuis 2 ans à l'École des Mines de Paris, celle-ci dresse un bilan de la première partie de ma carrière, au cours de laquelle j'ai pu participer à des projets variés, aussi bien d'un point de vue thématique que géographique, au travers de ma thèse et de plusieurs post-doctorats. Ceci est également l'occasion d'engager une réflexion sur les nouveaux projets que je souhaite développer, via notamment de l'encadrement d'étudiants en thèse.

Cette HDR est également rédigée à un moment où mes projets de recherche, jusqu'alors très appliqués à des questions fondamentales du fait de mon parcours universitaire, évoluent vers des questions désormais appliquées à des problématiques sociétales du fait de la vocation première de l'École des Mines. C'est donc dans ce contexte que je souhaite construire mon projet de recherche pour les années à venir.

Depuis le début de ma thèse en 2006, j'ai été amené à faire évoluer mes travaux de recherche autour de différents chantiers, dont le fil conducteur était l'évolution climatique du Cénozoïque. La philosophie de la recherche que j'ai souhaité développer est avant tout d'utiliser différentes méthodes sur un même objet, en couplant à la fois une approche terrain et analyses géochimiques. Les méthodes analytiques que j'ai pu utiliser ont nécessité un calibrage sur l'actuel pour les transposer au passé. Ainsi, dès ma thèse, j'ai choisi d'adopter cette approche pluridisciplinaire au travers de la question générale des rétroactions entre tectonique, climat et sédimentation, en abordant chacune de ces parties de manière indépendante, mais appliquée à un même objet, les Pyrénées. Ce premier chantier, conduit sous la tutelle d'un corps encadrant humainement riche et thématiquement varié, a forgé la vision de la recherche que j'ai souhaitée développer, faisant de moi un chercheur au spectre thématique large et capable d'interagir avec des champs disciplinaires transverses.

Ainsi, je considère la variété des projets auxquels j'ai participé, allant de l'analyse des coquilles de mollusques actuelles à la reconstitution de l'altitude des chaînes de montagnes, comme une imbrication de différentes échelles spatio-temporelles complémentaires, allant de

la variation infra-saisonnaire au cycle de Wilson. Chacun de ces projets d'apparue à une brique unitaire m'ayant servi à construire un projet à plus grande échelle.

Ce manuscrit vise à aborder les facteurs de contrôle de la sédimentation au Cénozoïque. Cette question, et plus particulièrement l'étude des relations tectonique – climat – sédimentation peut s'aborder à différentes échelles de temps et d'espace et avec des outils variés. Depuis la fin des années 80, de nombreux travaux ont brillamment montré l'existence de couplages entre les processus tectoniques et climatiques et leur influence prépondérante sur la sédimentation, à partir de synthèses globales et sur de longues périodes (Raymo et al., 1988 ; Molnar et England, 1990 ; Raymo et Ruddiman, 1992). Mais ces études ont avant tout démontré la complexité des rétroactions entre ces différents paramètres et ce malgré l'incroyable quantité de données accumulées et nouvelles approches développées ces dernières décennies (Peizhen et al., 2001 ; Molnar, 2004 ; Herman et Champagnac, 2016 ; Willenbring et von Blanckenburg, 2010 ; Willenbring et Jerolmack, 2016). Cela a donné naissance à une problématique encore non résolue à l'heure actuelle, illustrée par le concept de l'œuf et de la poule : qui de la tectonique ou du climat initie un forçage sur l'autre paramètre ? (Molnar et England, 1990 ; Raymo et Ruddiman, 1992). Ainsi, à partir des mêmes observations, c'est-à-dire un soulèvement récent de nombreuses chaînes de montagnes, une augmentation du flux terrigène sur les derniers millions d'années et un refroidissement global, deux écoles s'affrontent sur la prépondérance du climat ou de la tectonique sur l'autre de ces paramètres ?

Le Cénozoïque est une période particulièrement indiquée pour aborder cette problématique. Il s'agit tout d'abord d'un intervalle marqué par la mise en place de nombreux orogènes, avec notamment la collision alpine au sens large, depuis les Pyrénées à l'ouest jusqu'à l'Himalaya à l'est. Mais aussi, le Cénozoïque constitue une transition climatique majeure, depuis une période dite *greenhouse*, sans glace aux pôles, vers un stade *icehouse* de plus en plus marqué jusqu'à l'actuel (Fig. 1-1). Le climat du Cénozoïque est en effet désormais bien connu avec notamment l'apport de la géochimie isotopique ($\delta^{18}\text{O}$), appliquée aux microfossiles marins (Shackelton et Kenneth, 1975 ; Miller et al., 1987 ; Zachos et al., 2001, 2008 ; Cramer et al., 2012 ; Scotese et al., 2021).

Néanmoins dans cette question générale de l'étude des facteurs de contrôle de la sédimentation, plusieurs paramètres demeurent généralement mal contraints. J'ai choisi de me focaliser sur deux d'entre eux : l'histoire paléaltitudinale des chaînes de montagnes et l'évolution paléoclimatique à haute résolution.

L'évolution de l'altitude des chaînes de montagne est l'expression directe des forçages tectoniques et climatiques (Fig. 1-2). Cette thématique reste relativement jeune et parfois difficile à mettre en œuvre par manque de matériel géologique analysable. C'est pourquoi jusqu'alors, les travaux portant sur cette question se sont essentiellement focalisés sur les grands orogènes tels que la chaîne andine, la chaîne himalayenne et le plateau tibétain et la Sierra Nevada aux États-Unis et les petites chaînes de montagnes demeurent mal documentées (Mulch et al., 2016).

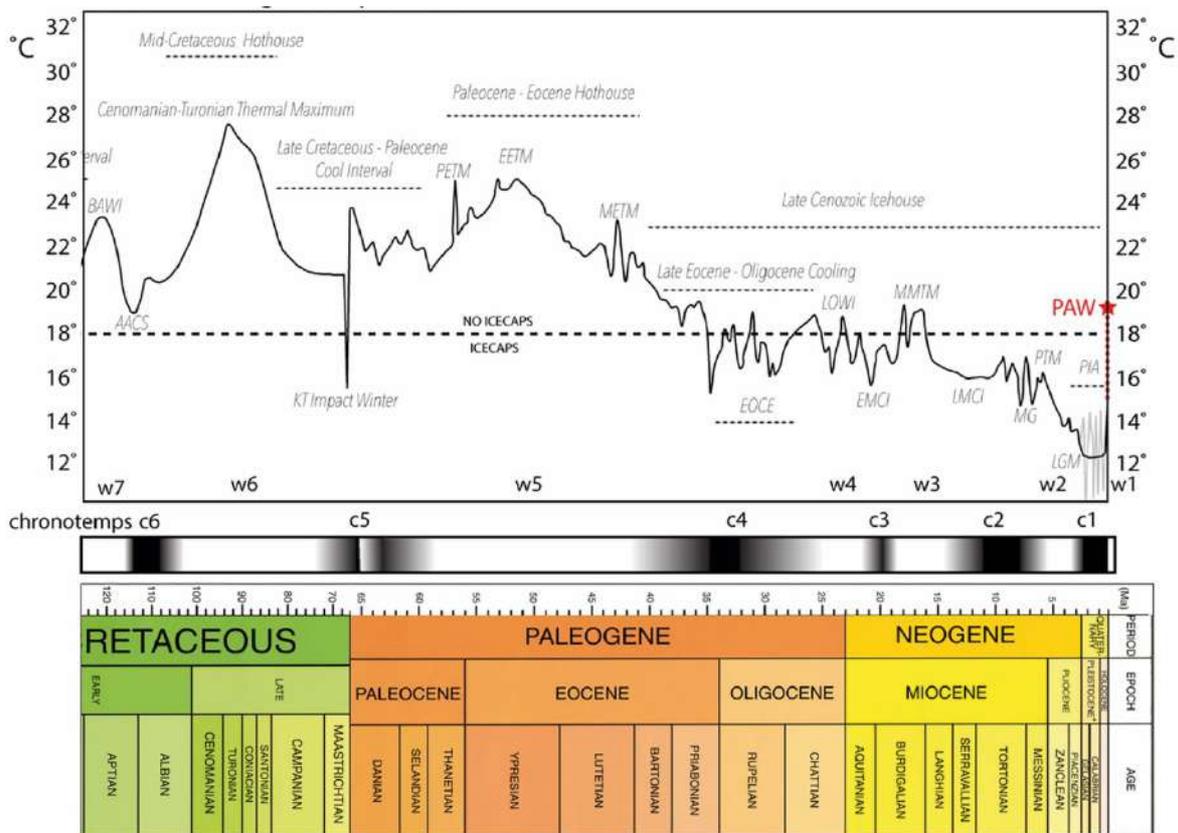


Figure 1-1 : Evolution des températures moyennes globales depuis 130 Ma (Scotese et al., 2021). PAW : Post Anthropogenic Warming.

Le second paramètre concerne le climat et plus particulièrement les variations du climat au sein d'une zone d'étude donnée, qui restent trop souvent mal contraintes. Il convient en effet de noter que le climat ne doit pas être considéré comme un paramètre uniquement global et que des nuances régionales de plus en plus marquées sont progressivement apparues au cours du Cénozoïque (Andreasson et Schmitz, 2000 ; Bijl et al., 2009 ; Scotese et al., 2021). Ce principe s'illustre par exemple très bien dans le contexte actuel. En effet, les différents rapports du GIEC préconisent un maintien à des températures dépassant l'ère pré-industrielle de moins de 2 °C. Ces préconisations ont un caractère global, mais il est entendu que toutes les zones sur Terre ne

seront pas impactées de la même manière, les régions polaires subissant les plus forts réchauffements, alors que certaines parties comme l'Europe de l'Ouest risque de connaître des refroidissements sur une partie de l'année.

Ainsi, les différentes synthèses à long-terme, obtenues à partir de l'analyse de foraminifères benthiques et planctoniques, ont permis de documenter avec succès l'histoire climatique du Cénozoïque (Shackelton et Kenneth, 1975 ; Miller et al., 1987 ; Zachos et al., 2001, 2008 ; Cramer et al., 2012 ; Westerhold et al., 2020). Elles ne confèrent pourtant qu'une vision moyennée du climat. En effet, le milieu océanique ouvert est très tamponné par rapport au milieu littoral ou continental et les événements climatiques de courte durée et de faible intensité s'y manifestent moins bien. De plus, ces synthèses climatiques sont pour la plupart obtenues à partir de mesures du $\delta^{18}\text{O}$ de micro-organismes qui est influencé à la fois par les variations de températures et les fluctuations du volume de glace sur Terre. L'interprétation de ces valeurs est donc sujette à débat (Tipati et al., 2005 ; Bohaty et al., 2012 ; Cramer et al., 2012). Enfin, du fait de la durée de vie très réduite de ces micro-organismes, il n'est pas possible de restituer un des paramètres essentiels du climat qui est le gradient saisonnier de température, qui joue pourtant un rôle prépondérant sur la nature et l'intensité de l'érosion et donc sur la sédimentation.

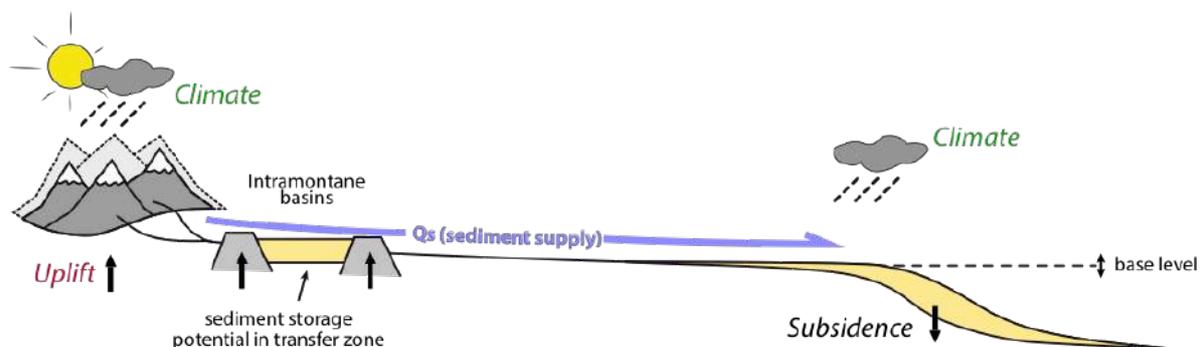


Figure 1-2 : Schéma conceptuel illustrant les facteurs de contrôle de la sédimentation sur un profil source to sink (modifié d'après Romans et al., 2015).

La mise en œuvre de cette question de l'étude des facteurs de contrôle de la sédimentation requière donc d'obtenir de nouvelles données de températures (1) dans des environnements moins tamponnés et plus particulièrement le domaine littoral, (2) sur des organismes qui vivent longtemps localement dans les bassins d'étude et (3) en utilisant des méthodes présentant moins d'incertitudes que les mesures de $\delta^{18}\text{O}$.

Le plan de ce mémoire se structure donc selon quatre parties. Une première partie présente les résultats d'études que j'ai pu conduire sur les reconstitutions paléoaltitudinales dans les Pyrénées. Une seconde partie traite des reconstitutions paléoclimatiques, où le premier porte volet sur la calibration d'un modèle actuel chez les coquilles de mollusques et le second sur l'application de ces méthodes au passé. Enfin, un troisième chapitre porte sur la documentation de l'évolution sédimentaire dans des bassins situés dans des contextes géologiques variés sur lesquels j'ai pu travailler au cours de mon parcours, en domaine orogénique et cratonique.

Enfin, je présente le projet de recherche que je souhaite développer pour les années à venir au Centre de Géosciences de l'École des Mines. Ce projet vise à appliquer les outils que j'ai récemment développé (1) pour les reconstitutions paléoaltitudinales, dans les Pyrénées et les Alpes et (2) dans l'étude à haute résolution des paléoclimats. Mais aussi, à plus grande échelle, je souhaite développer un projet de recherche qui viendra fédérer les thématiques de recherche au sein de l'Équipe Géologie, en intégrant également les compétences de chercheurs des autres équipes du Centre de Géosciences de l'École des Mines. Pour cela, je projette de m'intéresser à la question de la dynamique des plaines alluviales, avec une approche intégrée depuis le terrain, au laboratoire jusqu'au modèle.

2 - Reconstitutions paléoaltitudinales dans les chaînes de montagnes

L'évolution paléoaltimétrique d'une chaîne de montagnes est une caractéristique morphologique majeure manquant très souvent dans la discussion de l'évolution de celle-ci. L'altitude d'une chaîne de montagnes est l'expression directe de la compétition entre (1) les processus tectoniques, qui contrôlent à la fois l'exhumation dans la partie centrale de l'orogène et la subsidence dans le bassin, et (2) les processus de surface qui contrôlent l'érosion et la redistribution des particules sédimentaires depuis les zones de relief vers les bassins périphériques et (3) la potentielle dynamique mantellique (Fig. 1-2). L'altitude d'une chaîne de montagnes reflète au premier ordre la rhéologie de la lithosphère et constitue un élément clé dans la compréhension de l'architecture des domaines orogéniques et il s'agit d'un paramètre prépondérant pour valider les modèles géodynamiques des orogènes. C'est également une caractéristique indispensable à la compréhension des rétroactions entre la tectonique et le climat et des réponses sédimentaires et géomorphologiques en découlant.

La plupart des études se focalisent spécifiquement sur l'un de ces aspects des orogènes. Or, dans des thématiques telles que l'étude des interactions tectonique – climat, la quantification des paléolatitudes permet de s'abstenir d'une des variables de ce problème général et de tester plus précisément l'influence de chaque paramètre. Dans le cas de la problématique générale initiée depuis les travaux précurseurs de Molnar et England (1990) et Raymo et Ruddiman (1992), l'évolution altitudinale des chaînes de montagnes est justement au cœur du débat de la problématique de l'œuf et de la poule entre l'hypothèse d'un forçage initial climatique ou tectonique. Cependant, cette question demeure très peu étudiée ou trop localement.

2.1. Etat de l'art sur les méthodes utilisées

La question des reconstitutions paléotopographiques a été abordée depuis plusieurs décennies à travers différentes approches, avec plus ou moins de précision. Jusqu'à la fin des années 90, la méthode la plus classiquement utilisée était l'étude de l'évolution des associations de pollen de végétaux dont la répartition est restreinte à une gamme d'altitude donnée (Axelrod, 1965 ; Meyer, 1992). Des études ont également porté sur l'étude de la morphologie des feuilles

de végétaux (Gregory, 1994 ; Forest et al., 1999). Cependant, l'application de ces méthodes nécessite de considérer que la même dépendance aux conditions climatiques - et donc indirectement à l'altitude - existait pour les paléoflores, ce qui peut être difficile à contraindre précisément. De plus, cette approche est soumise à la présence de dépôt sédimentaires où ces restes de végétaux ont été déposés et préservés.

On peut également citer, parmi les différentes méthodes utilisées, l'étude de la vésicularité des basaltes, considérée comme étant dépendante de la pression atmosphérique (Sahagian et Maus, 1994). Mais cette approche nécessite la formation et la préservation de coulées de lave dans les zones soulevées, ce qui constitue souvent une limite importante à cette technique.

Des approches indirectes sont parfois utilisées pour déterminer des paléoaltitudes, telles que la thermochronologie (Gunnell, 2000), la géomorphologie (Kooi et Beaumont, 1996 ; Babault et al., 2005a), mais cela informe avant tout sur la dénudation, et ces résultats sont souvent interprétables de différentes manières. Des études portant sur la modélisation de la flexure de la lithosphère ont également été menées (Millán et al., 1995 ; Curry et al., 2019).

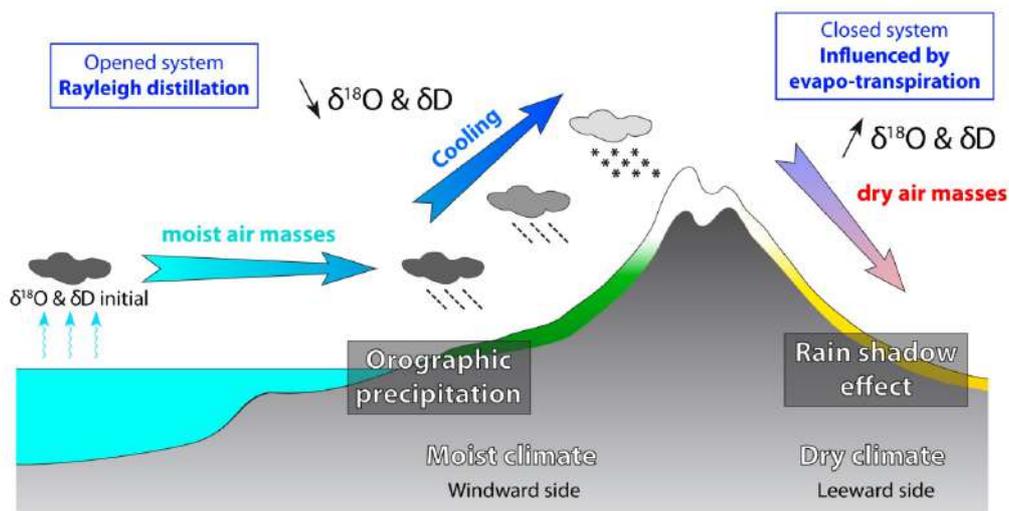


Figure 2-1 : Illustration du principe théorique de la géochimie paléoaltitudinale.

De nouvelles méthodes utilisant des approches géochimiques se sont développées à partir de la fin des années 90. Le principe général repose sur le fait qu'il existe un important fractionnement isotopique dans les différentes phases aqueuses (eau, vapeur, neige) avec les variations d'altitude (Dansgaard, 1964 ; Gonfiantini et al., 2001 ; Rowley et Garzzone, 2007 ; Fig. 2-1). Le mécanisme de fractionnement principal est dû au fait que la vapeur d'eau subit une expansion adiabatique lorsqu'elle remonte une pente montagneuse, créant un refroidissement ainsi qu'une condensation. Cette condensation, exprimée sous forme de pluie

ou de neige, soustrait préférentiellement les isotopes les plus lourds (i.e., ^{18}O et ^2H) de la phase vapeur, puisque ceux-ci forment des liaisons plus fortes qui se rompent en conséquence moins facilement durant la transformation eau-vapeur.

Ainsi, de nombreuses minéralisations sont susceptibles d'enregistrer et de fossiliser ces variations du rapport isotopique des précipitations. Les plus couramment analysées sont (1) les carbonates, tels que les carbonates lacustres, les carbonates pédogéniques, les encroûtements racinaires et les biominéralisations carbonatées ou phosphatées (oogones de charophytes, mollusques, dents de mammifères, ...), (2) les minéraux argileux ou encore (3), les minéraux authigènes précipités dans les zones de cisaillement.

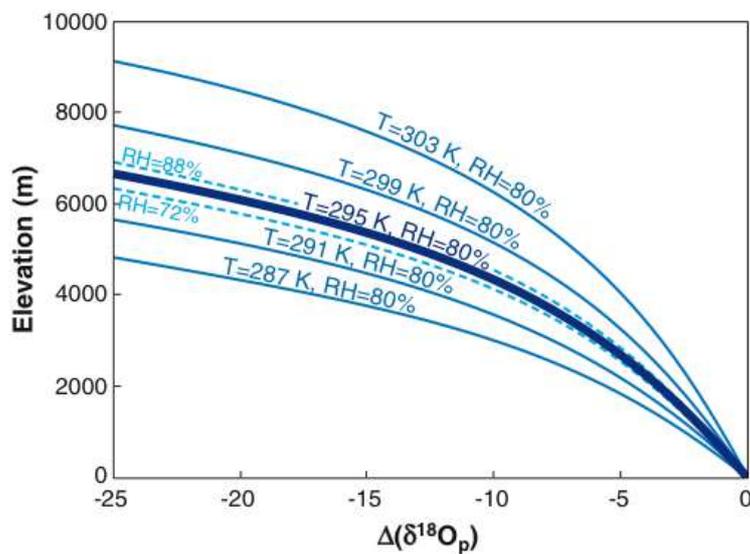


Figure 2-2 : Illustration de la relation entre l'altitude et le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations (d'après Rowley et Garzzone 2007).

Cette dépendance du rapport isotopique de la pluie a été calibrée de manière globale et montre qu'il s'agit d'une relation non linéaire et de moins en moins marquée lorsque l'altitude croît (Fig. 2-2). Le gradient isotopes – altitude actuel a été brillamment documenté à partir de l'analyse d'eau de rivières ou de pluie pour des chaînes hautement élevée telles que les Andes (Bershaw et al., 2016), la Sierra Nevada (Ingraham et Taylor, 1991), le Plateau Tibétain et l'Himalaya (Garzzone et al., 2000 ; Chen et al., 2008 ; Caves et al., 2015), le Plateau Anatolien (Schemmel et al., 2013) ou encore les Alpes (Longinelli et Selmo, 2003) (Fig. 2-3). Ces études ont confirmé l'existence d'un gradient isotopique de l'ordre de $-2,8 \text{ ‰/km}$ pour le $\delta^{18}\text{O}$ et de l'ordre de -22 ‰/km pour le δD , même si des déviations locales ont pu être observées, reflétant des effets de continentalité ou des effets latitudinaux (Winnick et al., 2014 ; Caves et al., 2015). A titre de comparaison, il n'est pas évident que les chaînes de montagne de petite taille puissent

produire un effet orographique suffisant pour induire l'isolement de deux provinces isotopiques distinctes.

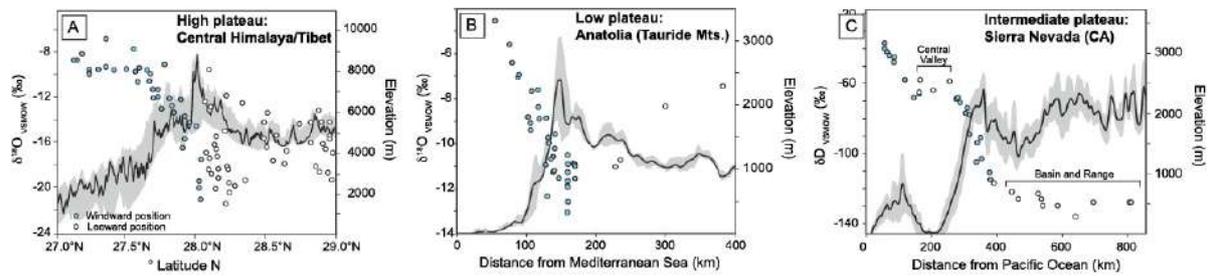


Figure 2-3 : Illustration du gradient isotopique en fonction de l'altitude A : dans la chaîne himalayenne et le plateau du Tibet ; B sur la bordure sud du plateau anatolien et C : dans la Sierra Nevada (Mulch, 2016).

Néanmoins, cette approche isotopique de la paléoaltimétrie est sujette à différentes incertitudes, menant à d'importants débats et qui reposent sur trois aspects majeurs :

- 1 – la composition isotopique mesurée dépend du (1) **δ¹⁸O de la solution parente**, qui fluctue dans l'espace et dans le temps en étant potentiellement influencée par des effets d'évaporation ou de dilution par augmentation des précipitations et du ruissellement et (2) de la **température de minéralisation**. L'influence relative de ces deux facteurs de contrôle est souvent difficile à discriminer.
- 2 – les modifications des transports des masses d'air atmosphériques au cours du temps, en réponse aux variations climatiques et à l'influence des variations de la topographie.
- 3 – les variations de la composition isotopique initiale des masses d'air circulant sur l'orogène.

Ehlers et Poulsen (2009) ont notamment pointé l'importance de la prise en compte de l'influence des variations climatiques sur la composition isotopique des phases minérales analysées. Selon ces auteurs, la non prise en compte de cet effet climatique aurait induit une surestimation des paléoaltitudes dans le cas du plateau andin pour ces derniers millions d'années. Hoke et al. (2009) ont au contraire montré que les carbonates pédogéniques pouvaient être utilisés pour prédire les variations d'altitude, même à partir de masses d'air de différentes origines. Ces études montrent donc que les reconstitutions paléoaltimétriques sont un domaine encore sujet à débat. Il en ressort ainsi qu'il est nécessaire de coupler les proxies afin de minimiser les incertitudes.

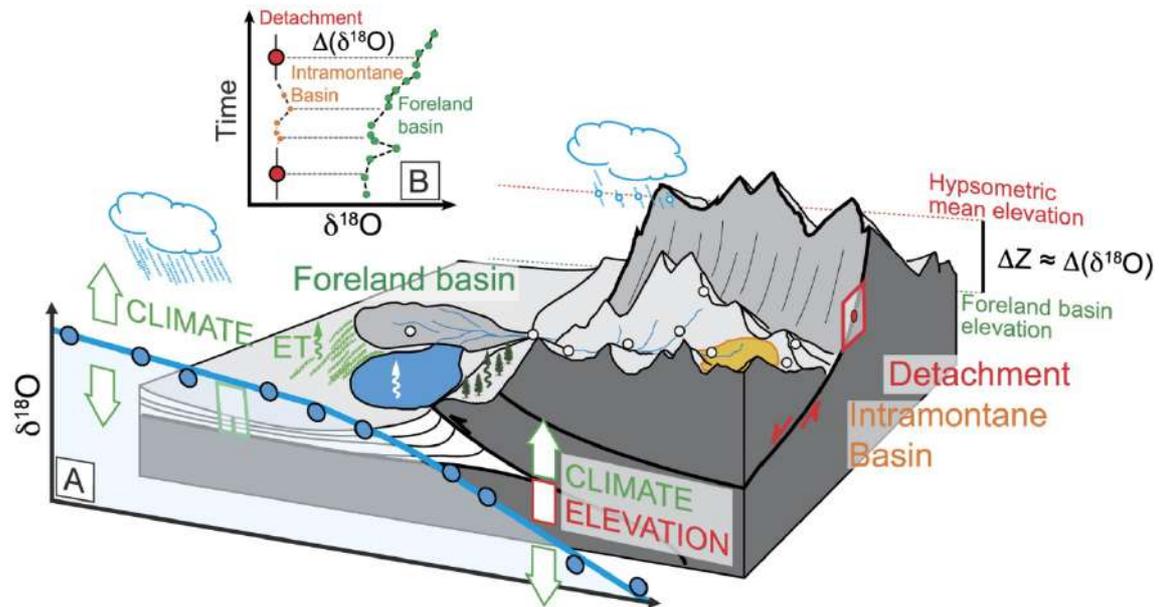


Figure 2-4 : Illustration des différentes approches utilisées pour reconstituer la paléoaltitude d'une chaîne de montagne (Mulch, 2016).

Récemment, Mulch (2016) a synthétisé les approches utilisées pour faire de la paléoaltimétrie en utilisant la géochimie isotopique. Deux approches principales sont donc envisageables, présentant chacune des avantages et des limites propres, et applicables à différents contextes (Fig. 2-4) :

- A- Il est tout d'abord possible d'analyser des minéraux authigènes (argiles) contemporains répartis le long d'un gradient altitudinal. Cette méthode est rendue difficile à mettre en place par la rareté de la préservation de ce type de dépôt, ainsi que par les difficultés de l'échantillonnage et d'analyse.
- B- Une autre approche consiste à analyser des minéralisations précipitées à partir de l'eau de pluie, soit dans des bassins soulevés, ou bien des minéraux phyllosilicatés (e.g. muscovite) dans des zones de failles. Cette approche présente l'avantage de pouvoir étudier des orogènes anciens, dont plus aucun relief ne subsiste, puisque les eaux de pluie peuvent s'infiltrer profondément dans le sous-sol et être ainsi exhumées jusqu'à la surface en contexte post-orogénique. Cependant, la limite de cette méthode est qu'il n'est pas possible de dissocier l'influence des variations climatiques de l'influence orographique sur le signal géochimique.

Pour pallier cette limitation, il est nécessaire de comparer les valeurs isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$, δD) obtenues pour les zones soulevées avec celles de minéralisations contemporaines qui seraient restées à basse altitude. Le différentiel isotopique ainsi mesuré permet de

s'affranchir de l'influence des variations climatiques depuis la période considérée et peut ainsi être converti en paléo-différentiel isotopique.

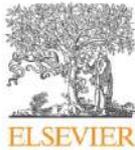
A l'aide de ces différentes méthodes, de nombreux travaux ont permis de contraindre les paléoaltitudes de diverses chaînes de montagnes au travers de la planète tels que le Plateau Andin (Garzzone et al., 2014), l'Himalaya et le Plateau Tibétain (Caves et al., 2015 ; Gébelin et al., 2013), mais aussi dans le cas d'orogènes moins élevés comme la Sierra Nevada au Etats-Unis (Mulch, 2016) ou encore les Alpes (Campani et al., 2012). Il ressort de ces études que les chaînes de montagnes étudiées ont souvent une topographie ancienne, comme dans le cas de la Sierra Nevada ou des Alpes (Mulch, 2016).

2.2. Application aux Pyrénées

J'ai abordé cette question de la reconstitution de l'altitude des chaînes de montagnes dans le cas des Pyrénées. Les Pyrénées sont une petite chaîne de montagne, aussi bien par leur longueur (~450 km) que par leur altitude (point culminant au Pic d'Aneto, 3404 m), ce qui tranche significativement avec les chaînes de montagnes classiquement étudiées dans l'étude des paléoaltitudes et qui présentent des mensurations plus généreuses. De ce fait, l'influence de la topographie sur le rapport isotopique des précipitations n'a jamais été mise en évidence pour cette chaîne de montagne. Pourtant, le cas des Pyrénées est intéressant pour plusieurs raisons pour tester cette hypothèse, car sa petite taille permet de l'étudier dans sa globalité. De plus, savoir si un orogène de faible altitude exerce un contrôle sur la composition isotopique des précipitations est une question majeure qui permettra d'ouvrir des perspectives sur la reconstruction paléoaltitudinale de chaînes dites « non-majeures » (Botsyun et al., 2020).

2.2.1. Caractérisation du gradient isotope / altitude à l'actuel

Le préalable à toute étude paléoaltitudinale est de caractériser le gradient isotopes – altitude (isotope lapse-rate) sur les précipitations actuelles. Le gradient isotopique a été déterminé pour les Pyrénées, à partir de l'analyse d'eau de rivières sur tout le pourtour de la chaîne. Des stations du réseau GNIP (Global Network of Isotope in Precipitation) ont permis de contraindre l'évolution long-terme de la composition isotopique des précipitations sur 5 stations localisées à basse altitude autour de la chaîne, sur le versant nord et sud. Ces résultats sont présentés sous la forme d'un article publié à *EPSL* en 2018.



Impact of topography, climate and moisture sources on isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ & δD) of rivers in the Pyrenees: Implications for topographic reconstructions in small orogens



Damien Huyghe^{a,b,*}, Frédéric Mouthereau^a, Mathieu Sébilo^c, Arnaud Vacherat^a,
Loïc Ségalen^d, Patricia Richard^c, Philippe Biron^c, Thierry Bariac^c

^a Géosciences Environnement Toulouse (GET), Université Paul Sabatier Toulouse 3, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

^b Sorbonne Universités, UPMC-Paris 06, UMR 8222, Lab. Ecogéochimie des environnements benthiques (LECOB), Observatoire Océanologique, F-66650, Banyuls-sur-mer, France¹

^c Sorbonne Université UPMC Université Paris 06, Institut d'Ecologie et des Sciences de l'Environnement de Paris (IEES Paris), CNRS, Campus INRA, AgroParisTech, Bâtiment EGER, 78550 Thiverval-Grignon, France

^d Sorbonne Universités, UPMC-Paris 06, UMR CNRS 7193, IStEP, F-75005, Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 July 2017

Received in revised form 15 December 2017

Accepted 16 December 2017

Available online 4 January 2018

Editor: D. Vance

Keywords:

stable isotopes
orographic effect
paleoaltimetry
meteoric water
western Europe
climate

ABSTRACT

Understanding how orogenic topography controls the spatial distribution and isotopic composition of precipitation is critical for paleoaltitudinal reconstructions. Here, we determine the isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) of 82 small rivers and springs from small catchments in the Pyrenees. Calculation of the deuterium excess (d-excess) parameter allows the distinction of four distinct isotopic provinces with d-excess values of between 15 and 22‰ in the northwest, between 7 and 14‰ in the central northern Pyrenees and between 3 and 11‰ in the northeast. The southern Pyrenees have a homogenous d-excess signature ranging from 7 to 14‰. Our results show significant local moisture recycling and/or rain amount effect in the northwestern Pyrenees, and control by evaporation processes during rainfall events in the southern Pyrenees and for low elevated samples of the northeast of the range. Based on the distribution of d-excess values, we estimate contrasting isotope lapse rates of $-2.9/-21.4\text{‰}/\text{km}$ ($\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$) in the northwest, $-2.7/-21.4\text{‰}/\text{km}$ ($\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$) in the north central and $-3.7/-31.7\text{‰}/\text{km}$ ($\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$) in the northeastern Pyrenees. The southern Pyrenees show distinctly higher lapse rates of $-9.5/-77.5\text{‰}/\text{km}$ ($\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$), indicating that in this area the altitudinal effect is not the only parameter driving isotopic composition of rivers. Despite their relatively low topographic gradient, the Pyrenees exert a direct control on the isotopic composition of river waters, especially on their northern side. The variations in isotopic composition–elevation relationships documented along the strike of the range are interpreted to reflect an increasing continentality effect driven by wind trajectories parallel to the range, and mixing with Mediterranean air masses. Despite these effects, the measurable orographic effect on precipitation in the Pyrenees proves that the isotopic composition approach for reconstructing past topography is applicable to low-elevation orogens.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Topography of continents is the expression of the coupling processes between geodynamics that govern exhumation, loading and unloading of the continental crust and earth surface processes (Mulch, 2016). These processes control ways in which sediments are stored and transported from mountainous areas to sink do-

mains (e.g. Allen, 2008). The elevation of mountain ranges exerts a direct control on atmospheric circulation and thus on precipitation and climate, and has strong implications on topics as broad as geodynamics, tectonics, sedimentology, paleoclimatology or paleontology (Mulch, 2016). Documenting the evolution of Earth's surface elevation is a critical question for understanding the tectonic evolution of collisional domains, and to investigate tectonics vs climate interactions and their relative influence on erosion and sedimentation (Rowley and Garzzone, 2007).

Paleoaltitudes have successfully been reconstructed for highly elevated domains like the Andean Plateau (e.g. Garzzone et al., 2014) or the Himalaya and Tibetan Plateau (Caves et al., 2015;

* Corresponding author.

E-mail address: damien.huyghe@obs-banyuls.fr (D. Huyghe).

¹ Present address.

Gébelin et al., 2013 and less elevated mountain ranges like the Sierra Nevada (Mulch, 2016), the Alps (Campani et al., 2012) and the Pyrenees (Huyghe et al., 2012a). The fundamental principle lies in the fact that both the isotopic composition in oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) and hydrogen (δD) in rain decreases with elevation. This first-order relationship reflects a simple Rayleigh distillation behaviour in which rainfall is increasingly depleted in the heavy isotopes (^{18}O and D) with elevation Dansgaard, 1964; Gonfiantini et al., 2001; Rowley and Garzione, 2007. The rate at which this decrease occurs is measured on modern water (i.e., the isotopic lapse rate) and can then be converted to paleoelevation fluctuations as variations of the isotopic signature of minerals formed from meteoric water can be related, in principle, to a combination of climatic and elevation changes. (e.g., Rowley et al., 2001).

However, limitations have to be considered when interpreting the isotopic composition of minerals as a measure of paleoaltimetry. In particular, topography may modify the pattern of atmospheric circulation, leading to the isolation of two geographically distinct climatic provinces characterized by specific isotopic fractionation that may cause changes in the $\delta^{18}\text{O}$ composition (Ehlers and Poulsen, 2009; Insel et al., 2012). In the case of a dominant orographic effect, the windward side of the orogen experiences wet conditions, with the precipitation of moist air masses that record a typical Rayleigh distillation behaviour. On the contrary, the leeward side of the orogen is frequently characterized by the advance of dry air resulting in a local rain shadow. Due to aridity, the surface moisture is recycled to the atmosphere and suffers isotopic fractionation. Thus, precipitation related to this source of moisture does not directly conform to Rayleigh distillation processes. Reliable paleotopographic investigations are then only possible on the windward side of the range (Schemmel et al., 2013; Bershaw et al., 2016).

Modern isotopic lapse rates have been well documented from rain or river waters monitored for highly elevated mountain ranges like the Andes (Gonfiantini et al., 2001; Bershaw et al., 2016), the Sierra Nevada (Ingraham and Taylor, 1991), the Tibetan Plateau and Himalaya (Garzione et al., 2000; Chen et al., 2008; Caves et al., 2015), the Anatolian Plateau (Schemmel et al., 2013) or the Alps (Longinelli and Selmo, 2003). These studies yielded mean isotopic lapse rates of $\sim -2.8\text{‰}/\text{km}$ and $\sim -22\text{‰}/\text{km}$ for $\delta^{18}\text{O}$ and δD respectively. Local deviations from these empirical relationships have been observed, and interpreted to reflect continentality or latitudinal effects (Winnick et al., 2014; Caves et al., 2015). Whether low-elevated orogens also produce measurable orographic effect on precipitation or are high enough to cause the isolation of two distinct isotopic provinces is unclear. For example, in the case of the Alps, the isotopic lapse rate is $\sim -2\text{‰}/\text{km}$ for both the northern side in Switzerland and for the southern side in Italy (Longinelli and Selmo, 2003). This result is found independently of a shift of $\sim 3\text{‰}$ in $\delta^{18}\text{O}$ values observed between the two sides caused by the different moisture sources. Thus, even if the isotopic lapse rates are nearly the same on the windward side of most mountain ranges all around the world, the absolute isotopic values may vary for a given elevation. Moreover, tracking isotopes in precipitation via global circulation models suggests that temporal modifications in air mass composition due to climatic and topographic variations can modify the local isotopic lapse rate and the resulting isotope-in-precipitation patterns at high elevation (Ehlers and Poulsen, 2009). Due to these uncertainties it is first required to document the local modern isotopic lapse rate from which assumptions can be formulated regarding a possible orographic effect on precipitation.

Here we focus on the Pyrenees, a small collisional orogen. Its size is beneficial to isotopic studies as a reliable and geographically extensive sampling across the range can be performed. Past elevations changes in the Pyrenees have been investigated using

isotopic measurements on Eocene marine molluscs (Huyghe et al., 2012a) and Neogene pollen floras (Suc and Fauquette, 2012), proving the great potential of these techniques for yielding paleoelevation reconstructions in the Pyrenees. However, none of these studies have focused on the modern isotope vs elevation relationships in this range, which is crucial to determine if low-elevated mountain ranges are capable of exerting a control on the isotopic composition of precipitation, as was argued by previous studies. Moreover, working on the Pyrenees introduces specific problematic aspects compared to many other mountain ranges like the Andes, the Himalaya or the Sierra Nevada, because the main source of moisture, which is located in the Atlantic Ocean, is only slightly oblique to the topography (Fig. 1A).

2. Geological setting

The Pyrenees are a doubly vergent collisional orogen resulting from collision between the Iberian and European plates from the Late Cretaceous to the Middle Miocene (Muñoz, 1992; Vergés et al., 2002). This range presents the advantage of having been well documented for several aspects, including tectonic (e.g. Muñoz, 1992; Vergés et al., 2002; Mouthereau et al., 2014), geomorphologic (Babault et al., 2005; Gunnell et al., 2008) or sedimentologic and exhumational (Christophoul et al., 2003; Huyghe et al., 2012b; Vacherat et al., 2017) evolution. These previous studies show that shortening and exhumation were fastest during the Eocene and Oligocene times (Sinclair et al., 2005). This led to an increase in both erosion rates in the growing mountain range and detrital sedimentation rates in the adjacent foreland basins (Huyghe et al., 2009, 2012b; Filleaudeau et al., 2012). The paleogeographic and sedimentologic histories of the two foreland basins are different during the collision (Vacherat et al., 2017). The northern Pyrenees has always remained connected to the Atlantic Ocean and to the Mediterranean Sea since the Oligocene. On the contrary, the South-Pyrenean foreland basin was open towards the Atlantic Ocean only up until the Late Eocene. The uplift of the Cantabrian mountain belt led to the closure of the basin connection with the Atlantic, which became internally-drained. In the Late Miocene, the basin reconnected to the Mediterranean Sea (García-Castellanos et al., 2003; Vacherat et al., 2017). Due to the endorheic phase, the South-Pyrenean foreland accumulated sediments sourced from the growing topography, which ultimately led to a reduction of the slope of the rivers and their erosive effectiveness (Babault et al., 2005).

3. Modern topography and climate

The Pyrenean range is nearly 600 km long east-west and is maximum 150 km wide in a north-south direction, with a maximum elevation of 3404 m at the Pic d'Aneto (Fig. 1A). Smaller mountainous reliefs occur around the Pyrenean domain and also contribute to the regional pattern of atmospheric circulation and precipitation. In Spain, these are from west to east, the Cantabrian Range, which corresponds to the western prolongation of the Pyrenees on the northern coast of the Iberian Peninsula; the Iberian Range, corresponding to the southern border of the Ebro Basin, which was inverted between the Late Cretaceous and the Miocene; and the Catalan Coastal Range (Fig. 1A). In France, the Corbières and the Montagne Noire correspond to small massifs in the north-eastern Pyrenees. The southern and the northern Pyrenean domains exhibit a contrasting topographic pattern in that the northern side exhibits a steeper mean slope with highly incised valleys, contrary to the southern flank that is wider with a more gentle mean slope. These differences mainly reflect the variable long-term response of river incision to base level changes. The northern Pyrenean rivers are connected to the Atlantic Ocean and the Mediter-

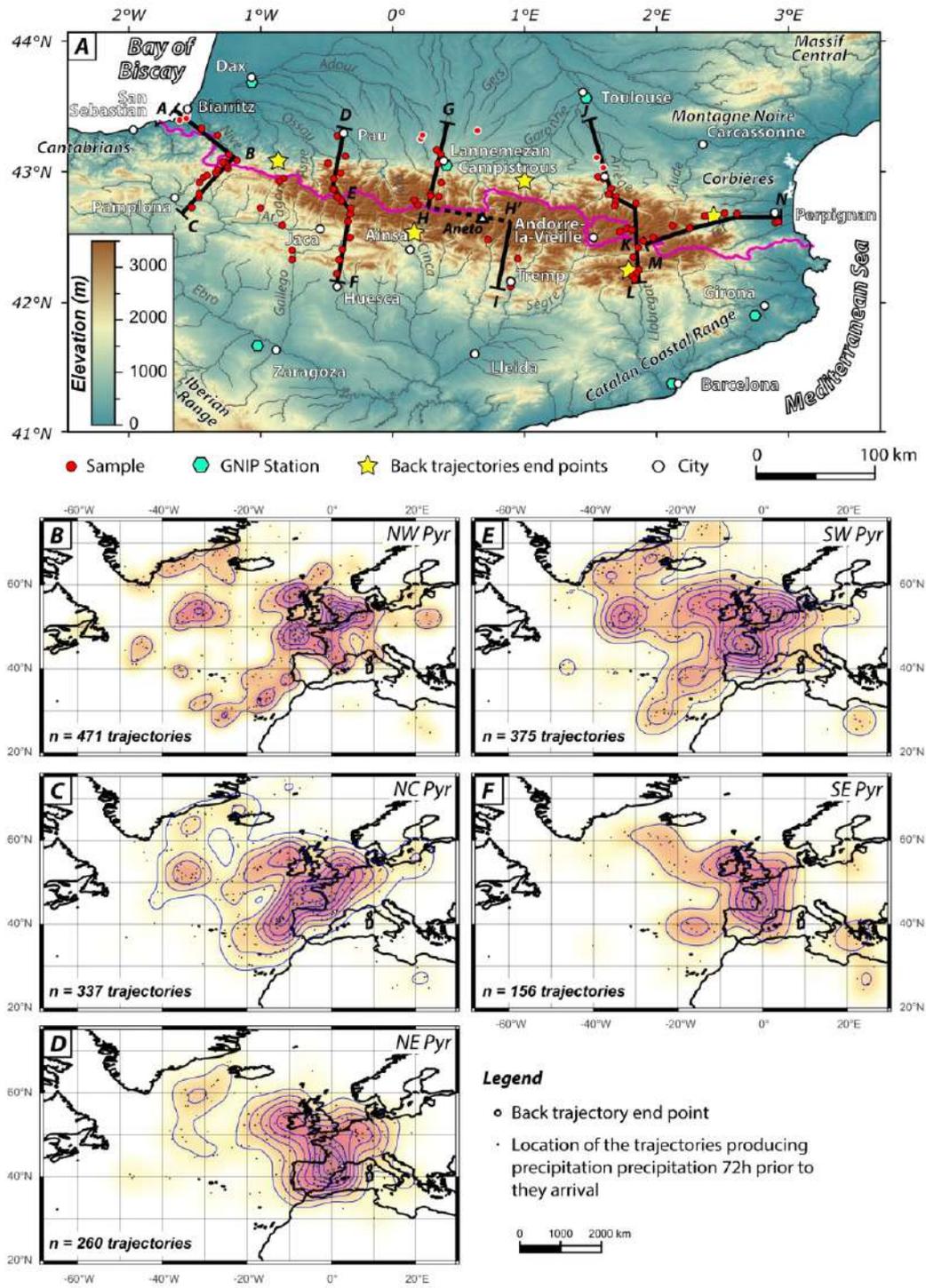


Fig. 1. A: Location of samples analyzed in this study and GNIP Stations. Samples with white circles are the rivers at low elevation compared to the three French GNIP stations in Fig. 7. HYSPLIT back trajectories analyses are presented for five areas around the Pyrenees, indicating the origin of the moisture up to 72 h before its arrival. Back trajectories end points are located B: in the northwestern, C: in the northern central, D: in the northeastern, E: in the south central and F: in the southeastern Pyrenees respectively.

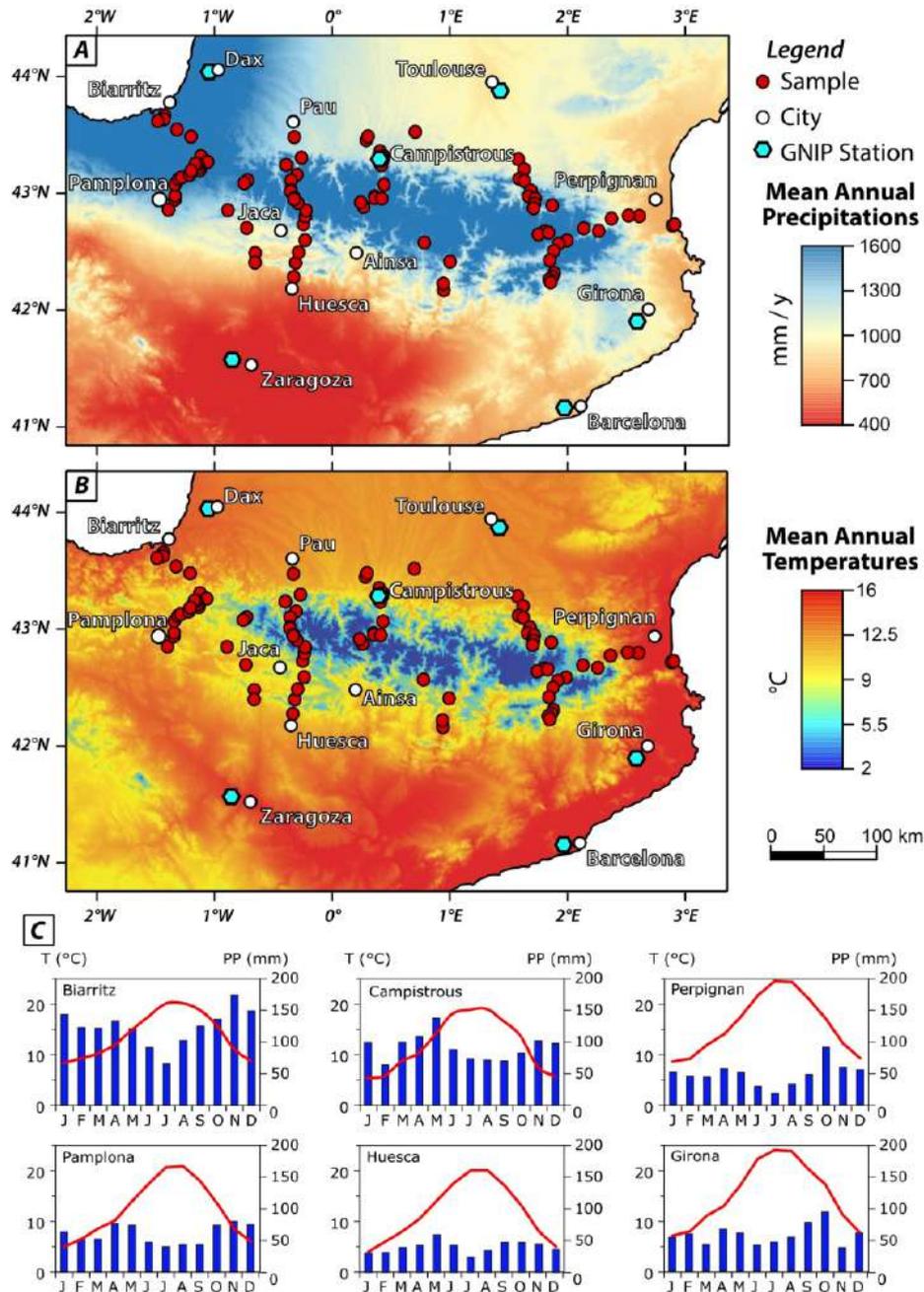


Fig. 2. A: mean annual precipitation and B: mean annual temperature around the Pyrenees (from Hijmans et al., 2005). C: mean monthly temperature and precipitation from GNIP stations for Campistrous, Toulouse, Perpignan and Girona, from Météo France for Biarritz and from the State Meteorological Agency (AEMET) of Spain for Pamplona and Huesca.

ranean Sea, whereas the Ebro drainage system cuts across a former endorheic basin.

The precipitation pattern around the Pyrenees is primarily controlled by the distribution of the topography, with the highest mean annual precipitation (MAP) observed at the highest elevations (Fig. 2A). For the low elevation areas bordering the range, the highest MAP is observed along the Atlantic coast in the northwest-

ern Pyrenees (1450 mm/yr in Biarritz) (Fig. 2C). Over the northern Pyrenean piedmont, precipitation strongly decreases eastwards until the Lannemezan Plateau (1047 mm/yr at Campistrous). Eastwards, in the northeastern Pyrenees, precipitation decreases and reaches 557 mm/yr along the Mediterranean coast, in the city of Perpignan. In the southern Pyrenees, MAP is maximum along the Atlantic coast (1740 mm/yr in San Sebastian), then gradually de-

crease to the east (720 mm/yr in Pamplona and 370 mm/yr in Huesca). MAP increases slightly in the southeastern Pyrenees, with 685 mm/yr in Girona along the Mediterranean coast. MAP is thus lower in the southern Pyrenean piedmont than in the northern one.

The main source of moisture over the Pyrenees is the northern Atlantic and related to the North Atlantic Oscillations (Fons, 1979; Lambs et al., 2013; Araguas-Araguas and Diaz Teijeiro, 2005). However, moisture can also be sourced from the western Mediterranean Sea and northern Europe (Lambs et al., 2013; Araguas-Araguas and Diaz Teijeiro, 2005). To accurately determine the origin of the moisture over the Pyrenees, we used the HYBRID Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPLIT) (Stein et al., 2015) to track air parcel trajectories around the main topography (Fig. 1B to 1F). We selected five locations, three on the northern side of the range and two in the southern side, so as to cover the entire analysed domain for isotopic composition. We computed 72 h back trajectories every 12 h for each location, for the months of April and May 2013. These are the rainiest of the year, before the dry season, during which we sampled river waters. In this analysis, we only report trajectories that provided precipitation over the Pyrenees, representing a maximum of 471 trajectories in the northwest to a minimum of 156 to the southeast of the range. These data clearly indicate that the Atlantic Ocean is the main source of moisture for the rain sourcing the Pyrenean rivers, and that Mediterranean and northern European sources are limited in comparison.

Mean annual temperatures (MAT) are correlated to the distribution of the precipitation, with an overall correlation with elevation. At low elevation, we observe a general warming trend from west to east to the north and relatively homogenous warm MAT in the southern Pyrenees (Fig. 2B). Temperature seasonality is higher in the southern and in the northeastern Pyrenees (~16–17°C) than in the northwestern and central northern Pyrenees (12–14°C) (Fig. 2C). This likely highlights the diversity of local climatology across this range, ranging from oceanic to sub-continental to Mediterranean from west to east.

Oxygen isotope values are available from three GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation, IAEA/WMO, 2017) stations at low elevation in the northern Pyrenees. One station located close to the Atlantic coastline (Dax) documents weighted mean annual $\delta^{18}\text{O}$ of -5.4‰ and weighted mean annual δD of -31.9‰ . A second one from the central Pyrenees, at the foot of the main topographic relief at the head of the Lannemezan alluvial fan (Campistrous), yields mean annual $\delta^{18}\text{O}$ and δD of -7.5‰ and -46.3‰ respectively. Another one in Toulouse yields $\delta^{18}\text{O}$ of -6.3‰ and δD of -38.8‰ (Fig. 1, Supplementary data 1). GNIP stations from northern Spain are located relatively far from the Pyrenees, in the South-Pyrenean foreland (Zaragoza, $\delta^{18}\text{O} = -5.7\text{‰}$ and $\delta\text{D} = -40.1\text{‰}$), in Barcelona ($\delta^{18}\text{O} = -4.74\text{‰}$ and $\delta\text{D} = -26.8\text{‰}$) on the Mediterranean coast and in Girona ($\delta^{18}\text{O} = -5.2\text{‰}$ and $\delta\text{D} = -34.4\text{‰}$). Correlation between isotopic values and climatic parameters at each station indicates that $\delta^{18}\text{O}$ and δD are mostly correlated with seasonal temperature variations rather than with the amount of precipitation (Supplementary data 1).

4. Material and method

Several sampling strategies are possible to document a topographic effect on the isotopic composition of precipitation and rivers. The most obvious way is a direct monitoring of rain at different locations and at various elevations. However, this approach presents some logistical limitations because it requires a large network of stations all around the range, with regular and synchronous samplings.

Isotopes vs. elevation investigations are therefore traditionally performed on rivers and streams at different elevations (Schemmel et al., 2013; Bershaw et al., 2016; Li and Garzzone, 2017). This approach presents many advantages, because it allows a wide and representative sampling all over the mountain range. Moreover, during the dry season, groundwaters dominates the budget of small rivers and streams that correspond to a mix of the yearly rain, representing an annual mean of the isotopic composition of rain (Ingraham and Taylor, 1991; Schemmel et al., 2013). This allows avoiding the influence of transient climatic events on the isotopic composition of rivers, during which isotope/temperature data might not be correlated (Celle et al., 2000). The counterpart is that river and stream waters correspond to a mix of all rain-falls precipitated in the catchment above the sampling point and it is important to study small ones to avoid uncertainties related to the integration of a large elevation range (Poage and Chamberlain, 2001). We avoid sampling spring waters because of the lack of accuracy regarding the elevation at which rain effectively fell above the resurgence (Schemmel et al., 2013).

We have sampled 82 rivers and streams in the whole Pyrenees (Fig. 1A). They are draining ten main valleys in France, Spain and Andorra. More samples from the northern Pyrenees were collected due to the asymmetric distribution of precipitation and aridity between the two sides (Fig. 2). Thus, from west to east, we have sampled five main transects across the range. First, in the Basque Country, profile A–C begins near sea level south of Biarritz and crosses the divide at the Roncevaux pass (B). It continues to the southwest and ends near the city of Pamplona (C). The second profile (D–F) is continuous from Pau to Huesca with a maximum elevation (~1750 m) at the Pourtalet pass (E). Stream and rivers were sampled in tributaries along the Ossau valley in France and along the Rio Gallego and Rio Isuela valleys in Spain. Six samples come from Navarre, between profiles B–C and E–F and are not integrated in any profile. The third profile (G–I) begins in France on the slope of the Lannemezan alluvial fan and continues to the main reliefs though the Neste d'Aure valley up to its source (H). The profile continues to the south along the Rio Noguera Ribagorçana and Noguera Pallaresa valleys (H'–I) in the Tremp Basin. Only four points could be sampled in this area due to the elevated aridity. The fourth profile (J–L) begins to the south of Toulouse, with samples have been collected in tributaries along the Ariège valley up to the highest samples from Andorra (K; ~2100 m). The profile continues through the Cerdanya Basin and the Sierra de Cadí to the south. The last profile (M–N) is oriented W–E and begins at the top of the Têt valley. Samples come from small tributaries of the Têt River and finishes south of Perpignan in the Roussillon Plain, near sea level.

Water was sampled during the dry season, from July to September, in summers 2013 to 2015, at least one week after the last rain, to minimize the effect of recent climatic events. For each sample, 20 ml of water were collected and conditioned at low temperature to avoid fractionation effects caused by evaporation.

Analyses were performed at the Institut d'Ecologie et des Sciences de l'Environnement de Paris at Grignon. $\delta^{18}\text{O}$ analyses were performed by $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ equilibration (Epstein and Mayeda, 1953) using isotope ratio mass spectrometer coupled to an Aquaprep (Isoprime coupled to a Gilson X222, Micromass; standard error: 0.15‰). δD measurements were produced by pyrolysis of the water molecule on a chrome reactor, with continuous flow of ultra-pure helium using an isotope mass spectrometer PyrOH (Isoprime coupled to an elemental analyzer EuroVector, Micromass; standard error: 0.8‰) (Morrison et al., 2001). Oxygen and hydrogen isotopic measurements were expressed in “ δ ” notation.

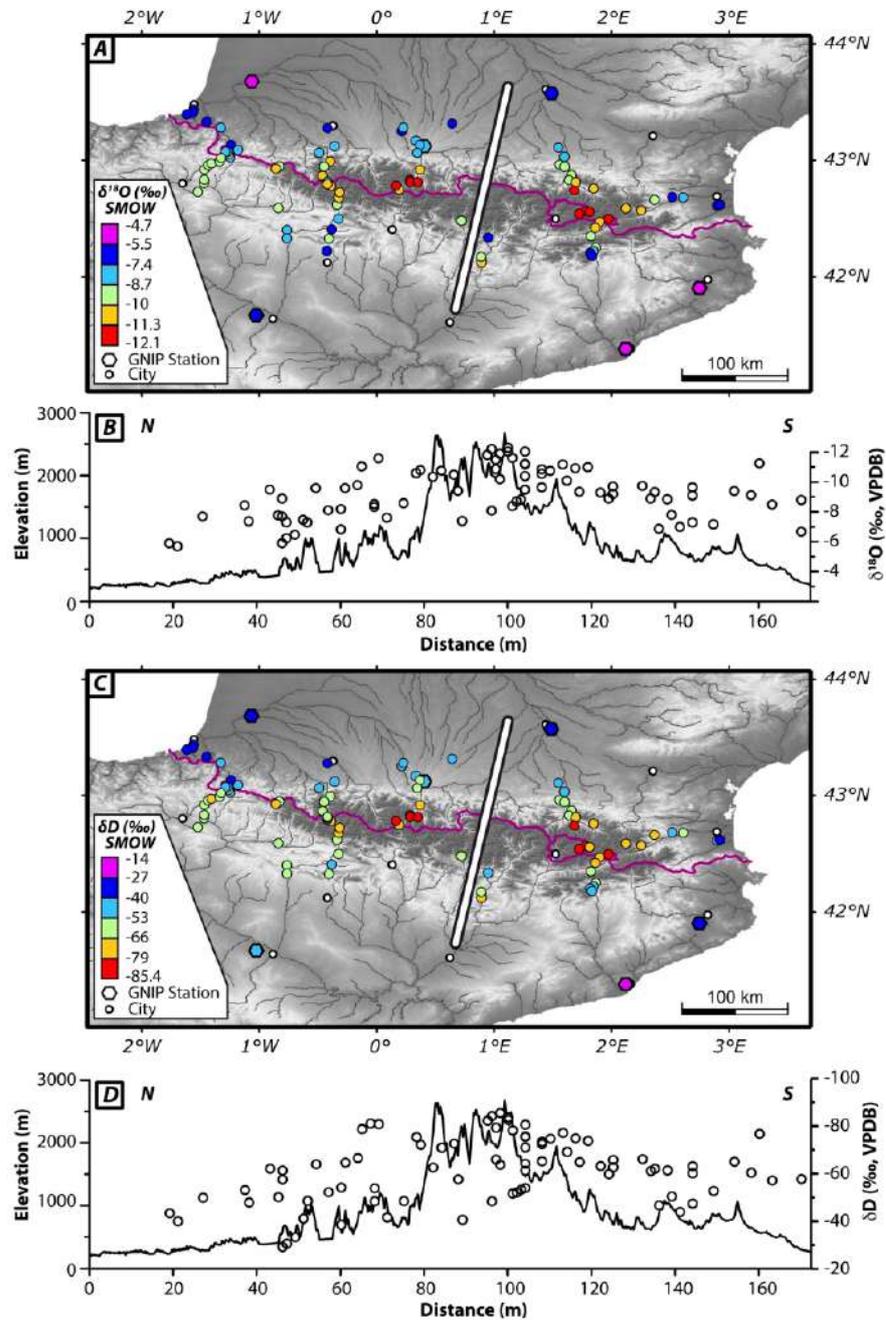


Fig. 3. A: $\delta^{18}\text{O}$ values of small rivers and streams sampled around the Pyrenees. B: projection of $\delta^{18}\text{O}$ values along a topographic cross section in the central Pyrenees. C: δD values of small rivers and streams sampled around the Pyrenees. D: projection of δD values along a topographic cross section in the central Pyrenees.

5. Results

Results are summarized in Fig. 3, in which the spatial distribution of $\delta^{18}\text{O}$ and δD of streams and rivers around the Pyrenees is presented. The dependence on elevation is the same for the two

isotopic ratios. The highest values are observed at low elevation whereas the ratios drop to negative values at high elevation. $\delta^{18}\text{O}$ ranges from -5.5‰ to -12.1‰ in the northern Pyrenees and from -6.5‰ to -11.1‰ in the southern Pyrenees. δD values range from -27.7‰ to -84.1‰ in the north and from -42.8‰ to -76.9‰

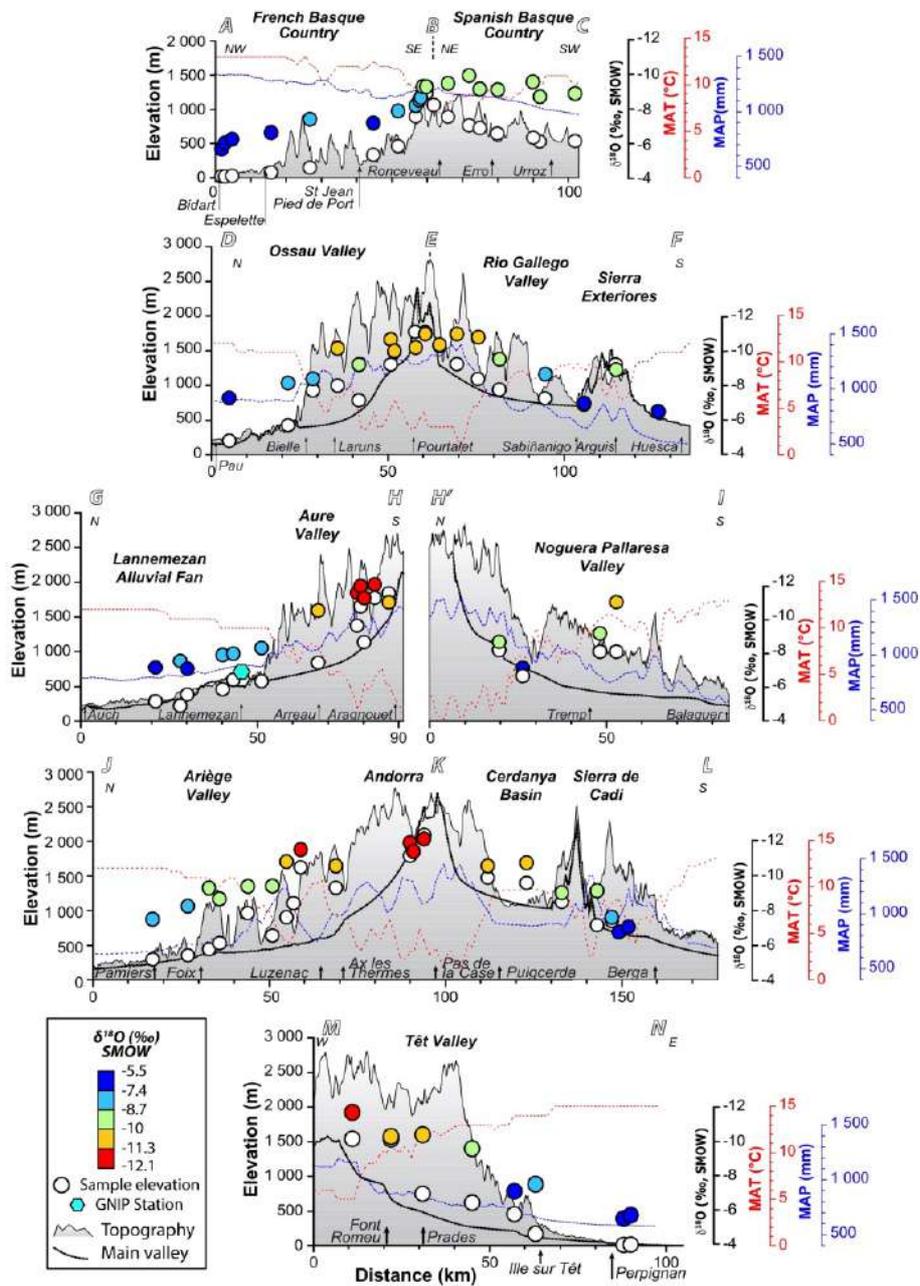


Fig. 4. Distribution of $\delta^{18}\text{O}$ values of small rivers and streams in each valley sampled around the Pyrenees (except the Navarre area). Mean annual temperature and precipitation profiles are reported for each area (from Hijmans et al., 2005). Mean annual weighted value for the Campistrous GNIP station is reported in the Lannemezan-Aure valley profile (G–H).

in the south. Figs. 3B and 3D show the $\delta^{18}\text{O}$ and δD isotopic composition of river waters projected onto a topographic profile perpendicular to the central Pyrenees. Despite the apparent scattering of isotopic values with elevation, reflecting the variability of $\delta^{18}\text{O}$ and δD along the strike of the range, the figure shows that the northern side of the Pyrenees displays an isotope vs. elevation

relationship that is not so clearly seen in the southern Pyrenees, especially at low elevation (Fig. 3B and 3D).

Plotting our $\delta^{18}\text{O}$ and δD data for each area, valley by valley, the dependence of isotopic ratios relative to elevation appears more clearly (Figs. 4 and 5). To the west (profile A–C), near sea-level values for the French Basque Country range between -5.7

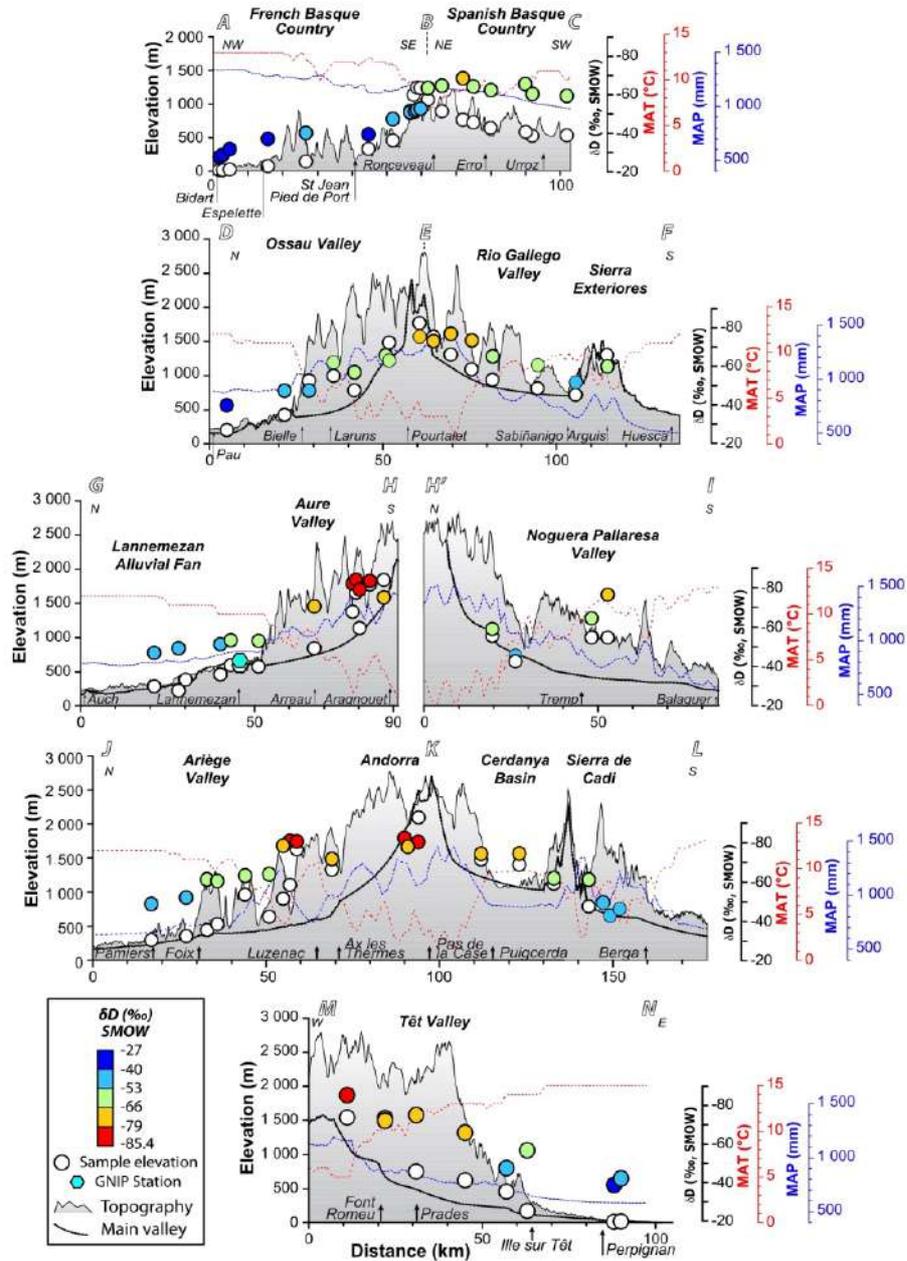


Fig. 5. Distribution of δD values of small rivers and streams in each valley sampled around the Pyrenees (except the Navarre area). Mean annual temperature and precipitation profiles are reported for each area (from Hijmans et al., 2005). Mean annual weighted value for the Campistrous GNIP station is reported in the Lannemezan–Aure valley profile (G–H).

and -6.3‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and -27.7 and -31.9‰ for δD . Dependence on elevation is well documented for the French side, with a decrease of the isotopic ratios above the Roncevaux pass at 1230 m (-9.3‰ for the $\delta^{18}\text{O}$ and -53.1‰ for the δD). In contrast, $\delta^{18}\text{O}$ and δD values are relatively constant in the southern side (B–C) and even decrease with elevation. On profile D–F, minimum values

are reached at the Pourtalet pass (-11‰ and -75.4‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and δD respectively). In this profile, we observe a decrease of $\delta^{18}\text{O}$ and δD with elevation on both sides of the range. A local decrease of isotopic ratios on top of the Sierra Exteriores is resolved in the southern Pyrenees. On profile G–H, a strong decrease of isotopic composition is measured from 220–280 m near the Lannemezan

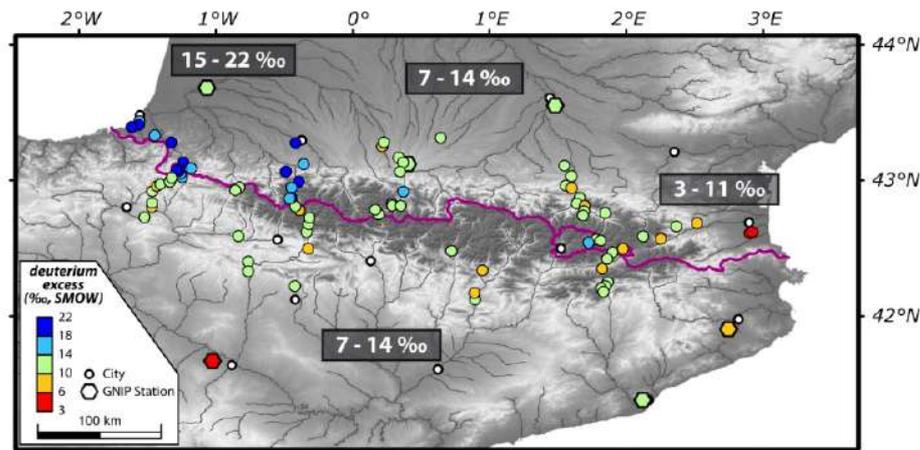


Fig. 6. Distribution of the deuterium excess parameter (d) for rivers and streams around the Pyrenees. The differences in d-excess values in each valley allow the identification of four main isotopic provinces around the Pyrenees: northwestern, central northern, northeastern and southern Pyrenees.

alluvial fan ($\sim -7\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\sim -65\text{‰}$ for δD) to elevation of ~ 1800 m at Piau Engaly (-12.1‰ the $\delta^{18}\text{O}$ and -83.5‰ for δD). The scattering of isotopic compositions of waters is more significant on profile H–I, so correlations between elevation and $\delta^{18}\text{O}$ and δD appear less clear. On profile J–L, the highest $\delta^{18}\text{O}$ (-7.5‰) and δD (-49‰) are observed at the lowest elevation (~ 300 m) for the northern Pyrenees and the most negative $\delta^{18}\text{O}$ (-11.9‰) and δD (-82.4‰) at 1800–2300 m in Andorra. Values increase to the south in the Cerdanya Basin and through the Sierra de Cadi and the northern Ebro Basin to reach -6.8‰ ($\delta^{18}\text{O}$) and -42.8‰ (δD) at 1100 m. Isotopic compositions along the Têt valley (M–N profile) are well correlated with elevation from 1725 m (-11.7‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and -85.4‰ for δD) to the coast (max. $\delta^{18}\text{O} = -5.5\text{‰}$ and $\delta\text{D} = -38.8\text{‰}$). Thus, the near sea-level samples of the two northern terminations of the range have similar $\delta^{18}\text{O}$ values, whereas δD is slightly more negative to the east. The decrease in isotopic composition with elevation is obvious on the whole northern side of the range and is less clear in some profiles in the southern Pyrenees.

6. Discussion

6.1. Significance of the spatial distribution of the isotopic values

To determine the moisture origin and to identify a possible recycling effect caused by the evaporation of a surface water reservoir or during rainfall, we have calculated the deuterium excess parameter (d) (Dansgaard, 1964; Merlivat and Jouzel, 1979) (Fig. 6). This parameter links the $\delta^{18}\text{O}$ and δD of water ($d = \delta\text{D} - 8 \times \delta^{18}\text{O}$). It can be considered as an index of deviation from the Global Meteoric Water Line (GMWL), which is characterized by a d-excess value of 10‰ . d-excess is a parameter sensitive to the initial conditions during evaporation from the ocean surface and is therefore a function of both temperature and relative humidity at the oceanic source, as well as the speed of the wind and resistivity to liquid–vapour transfer via a kinetic isotopic fractionation (Merlivat and Jouzel, 1979; Froehlich et al., 2001). It is also a function of the conditions during the transport of moist air and/or mixing of different air masses before moisture is condensed to form rainfall (Froehlich et al., 2001). The general pattern is that d-excess in precipitation increases in response to enhanced moisture recycling as a result of increased evaporate content. On the contrary, d-excess is low when water is lost from air masses or rainfall due to evaporation (Froehlich et al., 2001).

In the Pyrenees, the calculation of d-excess allows the identification of four different water populations, characterized by distinct d-excess values (Fig. 6). First, in the northwestern Pyrenees (profiles A–B and D–E, Fig. 1) d-excess is high and ranges from 15‰ to 22‰ . The central northern Pyrenees (G–H and J–K, Fig. 1) have intermediate d-excess values, between 7 and 14‰ , whereas French Catalonia (M–N) have the lowest d-excess values, ranging from 3‰ to 11‰ . In Spain, d-excess values are more homogenous and range from 7‰ to 14‰ .

Considering back trajectory analysis, the main sources of moisture in the Pyrenees are the northern Atlantic Ocean and, at a lower proportion the Mediterranean Sea (Fig. 1). A value of $d \sim 10\text{‰}$ is generally considered for moisture coming from the Atlantic Ocean to southwestern Europe (Lambs et al., 2013) whereas the western Mediterranean Sea has a rather higher d-excess ($\sim 14\text{‰}$) due to its closed configuration (Celle et al., 2000). French GNIP stations show higher mean annual weighted d-excess values than their Atlantic Ocean source and lower than the western Mediterranean one, evolving from 11.3‰ at Dax to 13.4‰ at Campstrous and to 11.8‰ at Toulouse (Supplementary data 1). River waters sampled at low elevation also have high d-excess (~ 18 to 19‰) near the French Atlantic coast (A–B) and in the Ossau Valley (D–E), and decrease in the central Pyrenees to 10 – 13‰ (G–H and J–K). This pattern could reflect a possible mixing between Atlantic and Mediterranean moisture, but the latter is supposed to have an influence only on the eastern coastline (Lambs et al., 2013). HYSPLIT back trajectory analysis confirms that the north Atlantic Ocean is the main source of moisture in the northwestern Pyrenees. Then, the high d-excess values of rain and rivers of the northwestern Pyrenees are likely the expression of local surface water recycling (Froehlich et al., 2001). The northwestern Pyrenees are also the location where MAP is the highest at low elevation, so that these high d-excess values could also reflect the influence of the amount effect (Lee and Fung, 2008; Botsyun et al., 2016).

It is worth noting that d-excess may show strong seasonal variations, such as seen at the GNIP station of Dax between winter ($d \sim 15\text{‰}$) and summer ($d \sim 3\text{‰}$) due to colder and less humid air masses during winter in the north Atlantic (Gonfiantini et al., 2001). Yet, rainfall amounts and air temperatures exhibit strong seasonal variations, with maximal precipitation and minimal temperatures being observed during winter and spring. It is likely that the isotopic composition of the weighted mean annual values of rain at the three GNIP stations and those of the Pyrenean

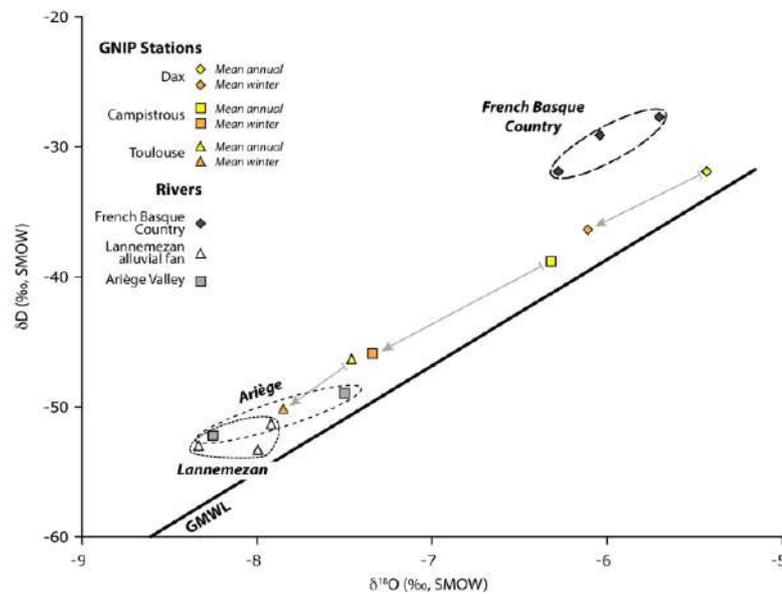


Fig. 7. Plot of $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD values for the French Basque-Country, Lannemezan and Ariège valley at low elevation and the mean annual and winter (October to April) weighted values of the Dax, Campistrous and Toulouse GNIP stations. The isotopic composition of rivers mostly reflects the isotopic composition of rain precipitate during the winter season. The Global Meteoric Water Line (GMWL) is also reported. River samples at low elevation are located in Fig. 1 for each sector.

rivers represent winter and spring values in majority, due to this seasonally contrasted amount of rain and temperatures. We observe, however, that monthly isotopic compositions of rain always present a better correlation with temperature than precipitation values (Supplementary data 1).

Isotopic values of rivers at low elevation in northwestern and central northern Pyrenees are also lower compared to values at the GNIP stations, with a difference of 0.5 to 1.5‰ and 1.5 to 12‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and δD respectively (Fig. 6). The difference could reflect isotopic fractionation in rain feeding rivers versus rain directly sampled at the stations. However, it is important to determine what the water sampled in the Pyrenean rivers do represent compared to rain. In the northwestern and central northern Pyrenees, the isotopic composition of rain exhibits strong seasonal variations at the GNIP stations of Dax (from -2.3‰ to -6.8‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and -14.5‰ to -45.8‰ for δD), Campistrous (from -3.2‰ to -9.8‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and -15.2‰ to -66‰ for δD) and Toulouse (from -4.5‰ to -10.2‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and -24.8‰ to -71.8‰ for δD), with the most negative values recorded during winter (Supplementary data 1). The amount of precipitation is also governed by seasonal cyclicities and is the highest from October to May (Fig. 2).

In Fig. 7 we report the weighted mean and winter (from October to May) isotopic values of rain at the GNIP stations of Dax, Campistrous and Toulouse and the isotopic composition of rivers at low elevation located in the same area as these GNIP stations. Winter isotopic values at GNIP stations shift to more negative values than the mean annual values (Fig. 7). We also observe that GNIP winter and spring values are close to river samples at the same elevation as the Campistrous GNIP Station. $\delta^{18}\text{O}$ and δD of rain remain slightly higher at Toulouse for the low elevation samples from the Ariège valley, but these last ones were sampled at mean elevation ~ 200 m higher than the Toulouse station. If we consider a mean elevation effect of $-0.28\text{‰}/100$ m for $\delta^{18}\text{O}$ and $-2.2\text{‰}/100$ m for δD , as observed in many other orogens (Rowley and Garzzone, 2007), the weighted mean winter isotopic values of rain at Toulouse fit with the low elevation samples of the Ariège

valley (Fig. 7). Concerning the French Basque Country (A–B), winter values at Dax are closer for $\delta^{18}\text{O}$, but remain different for δD . This difference highlights that our river samples rather reflect winter and spring isotopic values of rain than a mean of the annual values. It also illustrates that the effect of moisture recycling is limited to the border of the Pyrenean range and that it is attenuated away from the mains reliefs like at Dax.

In French Catalonia (profile M–N), d-excess values at low elevation are very low ($d \sim 3\text{--}5\text{‰}$). Back trajectory analysis reveals that rainfalls in the area come from the northern Atlantic Ocean and the western Mediterranean Sea. d-excess values in this area are significantly lower than those of the northern Atlantic ($d = 10\text{‰}$) and the western Mediterranean Sea ($d = 14\text{‰}$). This difference reflects the influence of evaporation processes on rain that source the eastern Pyrenean rivers (Froehlich et al., 2001). However, in this part of the range, low d-excess values are only observed at low elevation, where the highest temperature and lower precipitation are recorded in the area (Fig. 2). d-excess values are higher in the upper part of the Têt valley (profile M–N), where MAT are lower and precipitation increases (Fig. 6). This suggests that northeastern Pyrenean river-waters sampled at low elevation probably experienced evaporation compared to rain precipitated at higher elevation, and are not fully representative of the initial isotopic compositions of rain. Indeed, these samples come from small rivers with very reduced flow. We will thus not consider these values further.

In the southern Pyrenees, d-excess is more homogenous and ranges from 7 to 14‰. We do not observe significant variations in the southwestern to southeastern Pyrenees that could suggest the possible influence of different moisture sources, as the origin of the moisture remains nearly the same (i.e. Atlantic Ocean and Mediterranean Sea) in the whole southern Pyrenees (Fig. 1E and 1F). Moreover, d-excess is variable even for samples at low elevation. River samples at low elevation are located too far from the Spanish GNIP stations to make a reliable comparison like in France, but we can see great discrepancies in first approach.

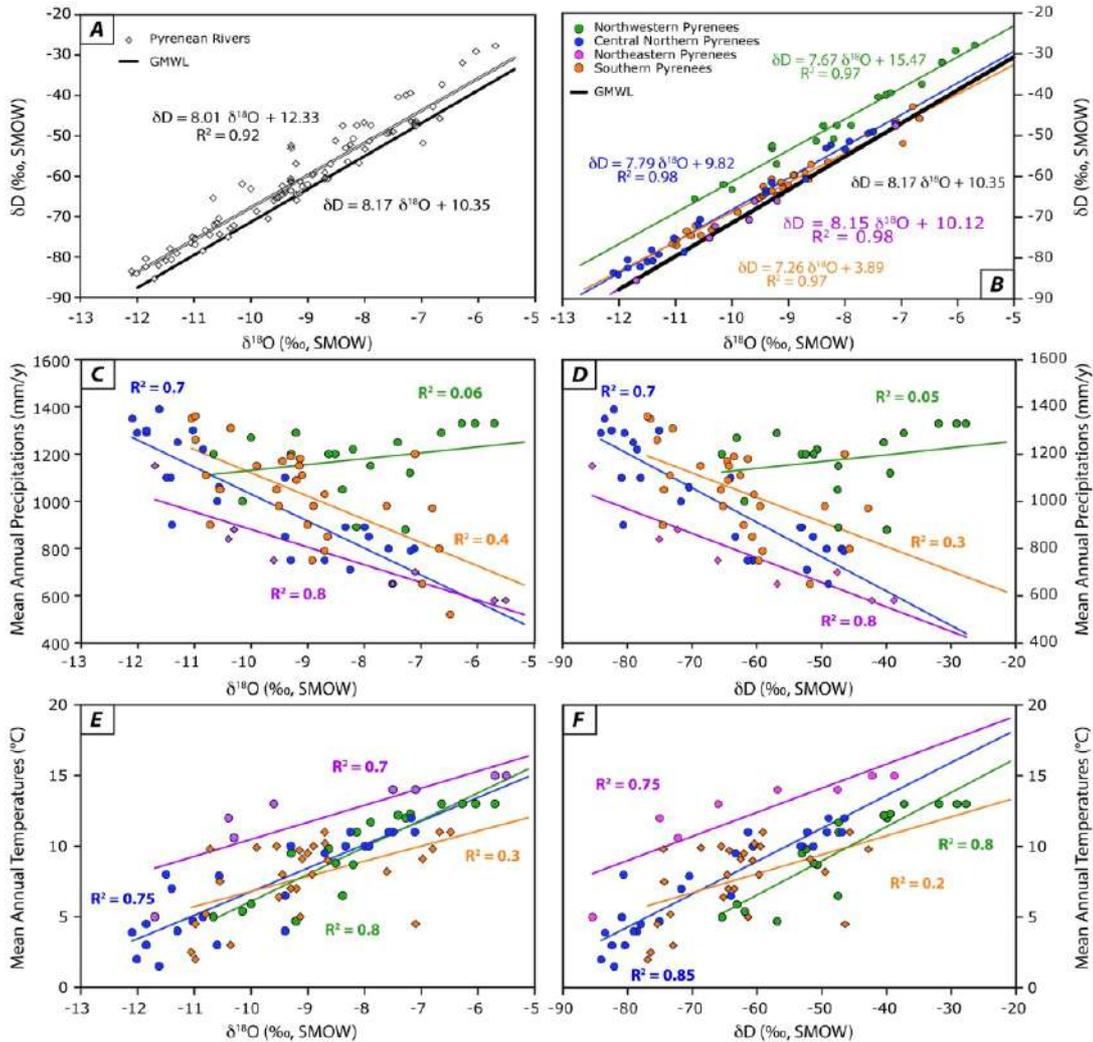


Fig. 8. Meteoric water lines (δD vs $\delta^{18}O$ relationships) of all water samples from the whole Pyrenees (A) and separately for each isotopic province in the northern and southern Pyrenees (B) as done using deuterium excess values. The Global Meteoric Water Line (GMWL) is also reported. C and D: plot of $\delta^{18}O$ and δD values against mean annual precipitation values at the sampling point, extracted from Fig. 2A. E and F: plot of $\delta^{18}O$ and δD values against mean annual temperature at the sampling point, extracted from Fig. 2B.

6.2. Meteoric water lines

We have calculated the Local Meteoric Water Lines (LMWL), by plotting δD against $\delta^{18}O$ values in Fig. 8. We see that all Pyrenean values exhibit a relatively good overall correlation, with a small shift above the Global Meteoric Water Line (GMWL), but a similar slope (~ 8) (Fig. 8A). We also present a separate plot four distinct isotopic provinces based on d-excess values (Fig. 8B). Outliers reveal the existence of four isotopic provinces that exhibit distinct isotopic characteristics, and that give three LMWL for the northern Pyrenees and one for the south:

- Northwestern Pyrenees: $\delta D = 7.67\delta^{18}O + 15.47$ (1)
- Central northern Pyrenees: $\delta D = 7.79\delta^{18}O + 9.82$ (2)
- Northeastern Pyrenees: $\delta D = 8.15\delta^{18}O + 10.12$ (3)

The northwestern Pyrenees present the most distinct values (eq. (1); Fig. 8B). The correlation line is the most shifted, but the slope is close to the GMWL. The central northern Pyrenees follow the same tendency, with a shift to values closer to the GMWL (eq. (2)). After the removal of values at low elevation with very low d-excess, the northeastern Pyrenees exhibit a relationship that is very close to the GMWL (eq. (3)). It is also close to the relationship determined by Celle et al. (2000) for the station of Avignon in southern France.

We also plotted isotopic compositions of rivers against MAP and MAT, extracted for each sampling area from the data of Hijmans et al. (2005) (Fig. 8C to 8F). We observe that the isotopic compositions of the northwestern Pyrenean rivers are poorly correlated with MAP (R^2 of 0.06 and 0.05 for $\delta^{18}O$ and δD respectively), contrary to MAT (R^2 of 0.8 for $\delta^{18}O$ and δD). On the contrary, central northern and northeastern Pyrenees exhibit good correlations with both MAP and MAT (R^2 comprised between 0.7 and 0.85).

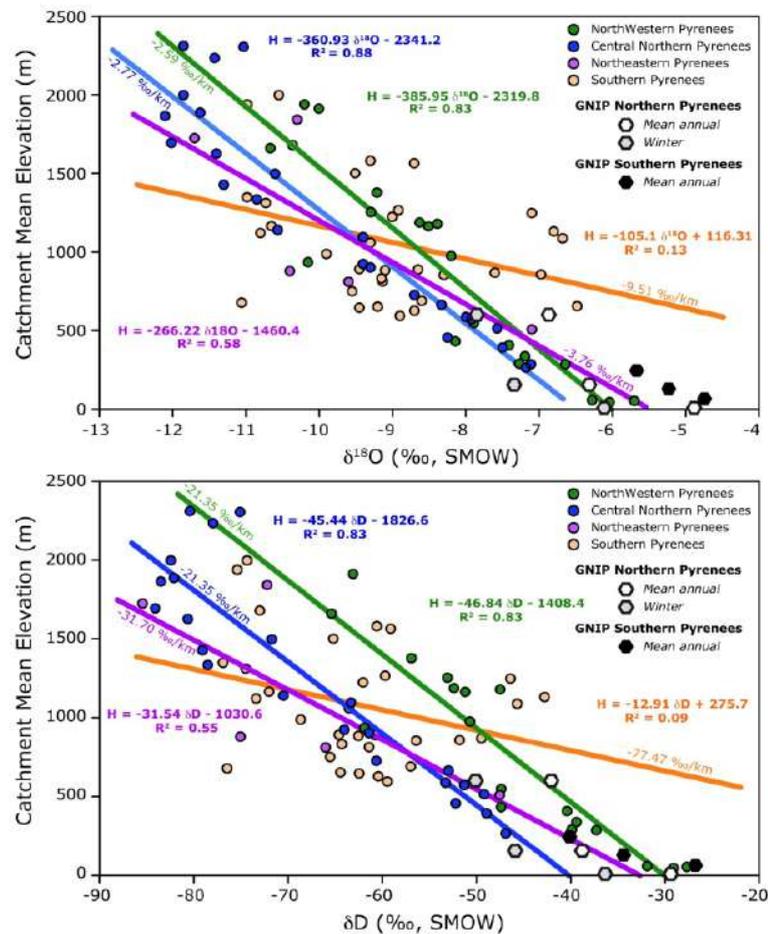


Fig. 9. Isotopic lapse rates for the four isotopic provinces. Elevation corresponds to the mean elevation in the watershed upstream of the sampling site. Mean annual and winter (October to May) values of the French GNIP stations are also reported.

The good agreement of these three LMWL with the GMWL shows that river waters reflect regional precipitation and that the evaporation effect is small. We conclude that the isotopic composition of rain and rivers in the northern Pyrenees results principally from temperature variations and thus from the altitudinal effect. This suggests that the Pyrenees are high enough to exert an orographic effect on the isotopic composition of rain and rivers.

The Spanish Pyrenees show the lowest slope that cuts the GMWL:

$$\text{Southern Pyrenees: } \delta D = 7.26\delta^{18}O + 3.89 \quad (4)$$

The slope measured for the southern Pyrenean LMWL is the lowest of the four isotopic provinces around the Pyrenees, but it remains close to the GMWL. This low slope is probably due to the evaporation of moisture during rain events as a consequence of higher MAT and lower MAP on the southern side of the range compared to the northern side (Celle et al., 2001). In this area, isotopic compositions of rivers show weak correlations with both MAP and MAT (Fig. 8C to 8F).

The deviation from the GMWL remains limited however compared to highly elevated mountain ranges where the slope of the LMWL in the true leeward side is >6 , like in the Andes or the Central Anatolian Plateau (Gonfiantini et al., 2001; Schemmel et

al., 2013). Thus, the southern Pyrenees cannot be considered as a true leeward side influenced by a real rain shadow effect.

We can define several processes from these four LMWL. The first orographic precipitation from the northern Atlantic source falls over the whole northwestern Pyrenees, and has relatively homogenous characteristics at least 150–200 km inland. Due to the continentality effect, as moisture is translated to the central Pyrenees, the isotopic composition of rain water follows a distinct LMWL with a slope close to the GMWL that is similar to the northwestern Pyrenees. This evolution can be considered as the result of the continentality effect, as littoral domains receive rainwater corresponding to the first steps of moisture condensation with enriched isotopic values. A similar slope between the two isotopic provinces shows that clouds migrate inland without suffering significant evaporation or water recycling. Back trajectory analysis indicates that the influence of the western Mediterranean Sea is proportionally more important in the northeastern Pyrenees (profile M–N) than in the northwestern and north central Pyrenees and represents a more equilibrated mix of the Atlantic and Mediterranean moisture sources (Fig. 1D). We note however that the continentality effect is greater on the Atlantic source, which is still important for the origin of the rain arriving in the northeastern Pyrenees. The southern Pyrenees constitute an isotopically more isolated area compared to the north, where precipitation is

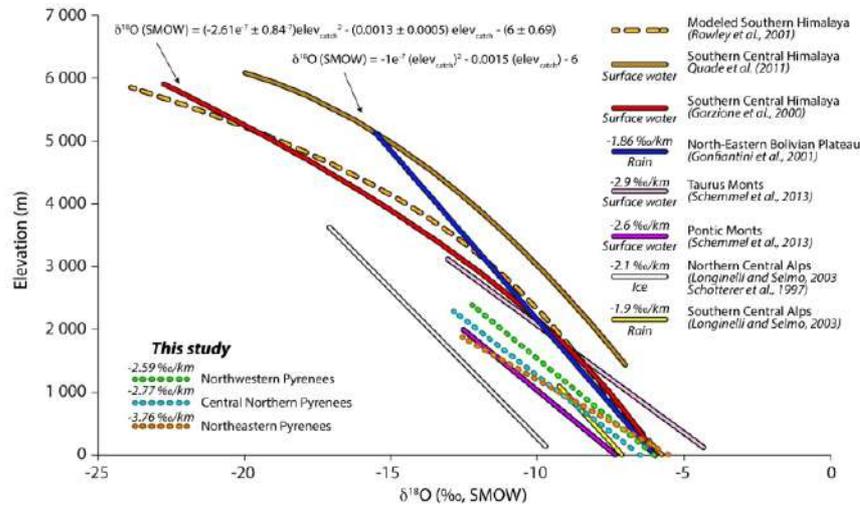


Fig. 10. Modern $\delta^{18}\text{O}$ isotopic lapse rates from rain or surface water measurements for the main studied mountain ranges of the world illustrating the isotopic variability according to the initial isotopic composition of the moisture source (Schotterer et al., 1997; Garzzone et al., 2000; Gonfiantini et al., 2001; Rowley et al., 2001; Longinelli and Selmo, 2003; Quade et al., 2011 and Schemmel et al., 2013). The calculated lapse rates for the French Pyrenees are also reported, showing good correspondence with the most elevated mountain ranges.

lower and moisture more recycled to the atmosphere during rain-fall events.

6.3. Isotopic lapse rate

Considering that elevation to first order drives the isotopic composition of rain in the French Pyrenees, we have calculated isotopic lapse rates for $\delta^{18}\text{O}$ and δD for the four studied isotopic provinces (Fig. 9). Modern isotopic lapse rates constitute a cornerstone for paleoelevation studies. As we sampled rivers and not directly rain, we need to apply a correction accounting for the mean basin hypsometry that corresponds to the average elevation of the watershed upstream from the sampling area (Poage and Chamberlain, 2001). This is why we have sampled river waters as high as possible in the watersheds. At the scale of the Pyrenees, we have calculated a mean difference of ~ 180 m between the sampling elevation of springs and rivers and the mean elevation of the corresponding watershed.

Results indicate that isotopic lapse rates differ for the four studied areas. The lowest lapse rates are measured in the northwestern Pyrenees (-2.6 and $-21.4\text{‰}/\text{km}$ for $\delta^{18}\text{O}$ and δD respectively). The central northern Pyrenees exhibit slightly higher isotopic lapse rates, increasing strongly in the northeastern Pyrenees and passing from -2.8 to $-3.8\text{‰}/\text{km}$ for $\delta^{18}\text{O}$ and $-21.4\text{‰}/\text{km}$ to $-31.7\text{‰}/\text{km}$ for δD . The isotopic values obtained in the French Pyrenees are in good agreement with the global means of isotopic lapse rates recovered for the windward sides of the main orogens, which are $-2.8\text{‰}/\text{km}$ and $-22\text{‰}/\text{km}$ for $\delta^{18}\text{O}$ and δD respectively (Rowley and Garzzone, 2007). Lapse rates are much higher on the Spanish side of the Pyrenees ($-9.5\text{‰}/\text{km}$ and $-77.5\text{‰}/\text{km}$), with a great scattering of isotopic data and a very low coefficient of correlation. This result confirms that the elevation effect is not the dominating factor on the isotopic composition of rain and rivers in that side of the range. Therefore, reliable paleoelevation quantifications are difficult to obtain on the southern flank of the Pyrenees.

We have also reported on Fig. 9 the mean annual and winter weighted isotopic values of the GNIP stations. It appears that the Spanish GNIP stations are at odds with the lapse rate from river samples on the southern side of the range. Concerning the French stations, mean annual GNIP values are enriched compared to the river samples, except for deuterium in the French Basque-Country.

However, the mean weighted winter values are shifted to more negative values, which better fits with the isotopic compositions of rivers. This finding confirms that our samples reflect the mean of precipitation during winter and spring.

7. Implications for paleotopographic reconstructions

Fig. 10 presents a comparison between the Pyrenees and the other main mountain ranges where $\delta^{18}\text{O}$ vs elevation relationships have been investigated (Fig. 10). The figure demonstrates that the northern side of the Pyrenees shows an isotopic lapse rate close to $-2.8\text{‰}/\text{km}$, in good agreement with other highly elevated mountain ranges of the world. Pyrenean $\delta^{18}\text{O}$ values of rivers at low elevation are close to those of the northeastern Bolivian Plateau and both the measured river and modelled precipitation of the south central Himalaya (~ -7 to -6‰ ; Garzzone et al., 2000; Rowley et al., 2001). In Europe, values at low elevation from the northern Pyrenees are slightly more positive, but close to the published values from the southern Alps (Schotterer et al., 1997) and the Pontic Mountains (Northern Central Anatolian Plateau; Schemmel et al., 2013).

Our results imply that, despite their relatively low elevation, the Pyrenees exhibit the classical features of highly elevated mountains ranges. First, they are characterized by a distinct northern side, where precipitation dominates compared to evaporation and where the altitudinal effect is the main parameter controlling the isotopic composition of rain and rivers. However, on the southern side, elevation is not the only parameter controlling isotopic composition of rivers. A probable control by evaporation during rainfall, or of surface moisture, appears to hinder reliable estimates of the altitudinal effect on isotopic composition of precipitation. Our study shows that the Pyrenees constitute a promising site for the investigation of paleoaltitudes, and the establishment of arid conditions on its southern flank through isotopic approaches.

However, the geographic and climatic features of the Pyrenees introduce specific biases that are important to consider for paleoaltitude investigations. In particular, the orientation of the main topography is parallel to the main wind trajectory and orthogonal to the coasts. Two main sources of moisture are reported on both sides of the range on the northern side. In addition, the effect of continentality and mixing of these distinct moisture sources is re-

flected along the strike of the orogen in the differences in isotopic lapse rate of $\sim 1\text{‰}/\text{km}$ and $\sim -10\text{‰}/\text{km}$ for $\delta^{18}\text{O}$ and δD respectively.

8. Conclusion

We have demonstrated that, despite their relative low elevation and size compared to other ranges like the Andes, the Sierra Nevada or the Himalaya, the Pyrenees exert an orographic effect on precipitation and isotopic composition of rain and rivers. The two sides can be distinguished according to their climatic and isotopic signatures. To the north, precipitation dominates compared to evaporation, and the altitudinal effect is the main driver of the $\delta^{18}\text{O}$ and δD composition of rain. To the south, precipitation is lower at low elevation. As a consequence, moisture is more recycled and the altitudinal effect and amount effects are not the only parameters controlling the isotopic composition of rain. No reliable paleoaltitudinal reconstructions are therefore possible on this side of the orogen. A significant lateral isotopic gradient is documented from west to east due to a combination of the continentality effect and the influence of two moisture sources. As a consequence, local lapse rates have to be taken into account depending on the area considered along the strike of the orogen. These new results provide critical constraints for future investigations of past elevation reconstructions of small mountain ranges using stable isotopic geochemistry.

Acknowledgements

We would like to thank Christelle Arduini, Nicolas Beaudoin and Franck Lartaud for their help on the field and Xavier Lalonde for his help on Qgis. This work is a contribution to ANR PYRAMID Project. Editor Derek Vance, Svetlana Botsyun and an anonymous reviewer are thanked for their fruitful comments that improved the manuscript.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.12.035>.

References

- Allen, P., 2008. From landscapes into geological history. *Nature* 451, 274–276.
- Araguas-Araguas, L.J., Diaz Teijeiro, M.F., 2005. Isotopic composition of precipitation and water vapour in the Iberian Peninsula. In: *Isotopic Composition of Precipitation in the Mediterranean Basin in Relation to Air Circulation Patterns and Climate*. International Atomic Energy Agency, pp. 173–190.
- Babault, J., Van Den Driessche, J., Bonnet, S., Castellort, S., Crave, A., 2005. Origin of the highly elevated Pyrenean peneplain. *Tectonics* 24, TC2010.
- Bershaw, J., Saylor, J.E., Garzzone, C.N., Leiter, A., Sundell, K.E., 2016. Stable isotope variations ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) in modern waters across the Andean Plateau. *Geochim. Cosmochim. Acta* 194, 310–324.
- Botsyun, S., Sepulchre, P., Risi, C., Donnadieu, Y., 2016. Impacts of Tibetan Plateau uplift on atmospheric dynamics and associated precipitation $\delta^{18}\text{O}$. *Clim. Past* 12 (6), 1401–1420.
- Campani, M., Mulch, A., Kempf, O., Schlunegger, F., Mancktelow, N., 2012. Miocene paleotopography of the Central Alps. *Earth Planet. Sci. Lett.* 337–338, 174–185.
- Caves, J., Winnick, M.J., Graham, S.A., Sjöstrom, D.J., Mulch, A., Chamberlain, C.P., 2015. Role of the westerlies in Central Asia climate over the Cenozoic. *Earth Planet. Sci. Lett.* 428, 33–43.
- Celle, H., Daniel, M., Mudry, J., Blavoux, B., 2000. Signal pluie et traçage par les isotopes stables en Méditerranée occidentale. Exemple de la région avignonnaise (Sud-Est de la France). *C. R. Acad. Sci. Ser. II A, Earth Planet. Sci.* 331 (10), 647–650.
- Celle-jeanton, H., Travi, Y., Blavoux, B., 2001. Isotopic typology of the precipitation in the Western Mediterranean region at three different time scales. *Geophys. Res. Lett.* 28 (7), 1215–1218.
- Chen, F.-H., Yu, Z., Yang, M., Ito, E., Wang, S., Madsen, D.B., Huang, X., Zhao, Y., Sato, T., Birks, H.J.B., Boomer, I., Chen, J., An, C., Wünnemann, B., 2008. Holocene moisture evolution in arid central Asia and its out-of-phase relationship with Asian monsoon history. *Quat. Sci. Rev.* 27, 351–364.
- Christophoul, F., Soula, J.-C., Brusset, S., Elibana, B., Roddaz, M., Bessiere, G., Deraumont, J., 2003. Time, place and mode of propagation of foreland basin systems as recorded by the sedimentary fill: examples of the Late Cretaceous and Eocene retro-foreland basins of the north-eastern Pyrenees. *Geol. Soc. (Lond.) Spec. Publ.* 208, 229–252. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2003.208.01.11>.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436–468.
- Ehlers, T.A., Poulsen, C.J., 2009. Influence of Andean uplift on climate and paleoaltimetry estimates. *Earth Planet. Sci. Lett.* 281 (3–4), 238–248.
- Epstein, S., Mayeda, T., 1953. Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* 4, 213–224.
- Filleaudeau, P.Y., Mouthereau, F., Pik, R., 2012. Thermo-tectonic evolution of the south-central Pyrenees from rifting to orogeny: insights from detrital zircon U/Pb and (U-Th)/He thermochronometry. *Basin Res.* 24, 401–417.
- Fons, M.C., 1979. Cyclogénèses du bassin méditerranéen occidental. Monographie n°109. Météorologie Nationale.
- Fröhlich, K., Gibson, J.J., Aggarwal, P., 2001. Deuterium excess in precipitation and its climatological significance. In: *Study of Environmental Change Using Isotope Techniques*. In: C&S Papers Series, vol. 13. International Atomic Energy Agency, pp. 54–66.
- García-Castellanos, D., Vergés, J., Gaspar-Escribano, J., Cloetingh, S., 2003. Interplay between tectonics, climate, and fluvial transport during the Cenozoic evolution of the Ebro Basin (NE Iberia). *J. Geophys. Res.* 108 (B7), 2347. <https://doi.org/10.1029/2002JB002073>.
- Garzzone, C.N., Auerbach, D.J., Smith, J.J.S., Rosario, J.J., Passey, B.H., Jordan, T.E., Eiler, J.M., 2014. Clumped isotope evidence for diachronous surface cooling of the Altiplano and pulsed surface uplift of the Central Andes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 393, 173–181.
- Garzzone, C.N., Quade, J., DeCelles, P.G., English, N.B., 2000. Predicting paleoelevation of Tibet and the Himalaya from $\delta^{18}\text{O}$ vs. altitude gradients in meteoric water across the Nepal Himalaya. *Earth Planet. Sci. Lett.* 183, 215–229.
- Gébelin, A., Mulch, A., Teyssier, C., Jessup, M.J., Law, R.D., Brunel, M., 2013. The Miocene elevation of Mount Everest. *Geology* 41, 799–802.
- Gonfiantini, R., Roche, M.A., Olivry, J.C., Fontes, J.C., Zuppi, G.M., 2001. The altitude effect on the isotopic composition of tropical rains. *Chem. Geol.* 181, 147–167.
- Gunnell, Y., Zeyen, H., Calvet, M., 2008. Geophysical evidence of a missing lithospheric root beneath the eastern Pyrenees: consequences for post-orogenic uplift and associated geomorphic signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 276, 302–313.
- Hijmans, R., Cameron, S.E., Parra, J.L., Jones, P.G., Jarvis, A., 2005. Very high resolution interpolated climate surfaces for global land areas. *Int. J. Climatol.* 25, 1965–1978.
- Huyghe, D., Castellort, S., Mouthereau, F., Serra-Kiel, J., Filleaudeau, P.-Y., Berthier, E., Emmanuel, L., Renard, M., 2012b. Large scale facies change in the middle Eocene South-Pyrenean foreland basin: the role of tectonics and prelude to Cenozoic ice-age. *Sediment. Geol.* 253–254, 25–46.
- Huyghe, D., Mouthereau, F., Castellort, S., Filleaudeau, P.-Y., Emmanuel, L., 2009. Paleogene propagation of the southern Pyrenean thrust wedge revealed by finite strain analysis in frontal thrust sheets: implications for mountain building. *Earth Planet. Sci. Lett.* 288, 421–433.
- Huyghe, D., Mouthereau, F., Emmanuel, L., 2012a. Oxygen isotopes of marine mollusc shells record Eocene elevation change in the Pyrenees. *Earth Planet. Sci. Lett.* 345–348, 131–141.
- IAEA/WMO, 2017. Global network of isotopes in precipitation. The GNIP database. Accessible at <http://www.iaea.org/water>.
- Ingraham, N.L., Taylor, B.E., 1991. Light stable isotope systematics of large-scale hydrologic regimes in California and Nevada. *Water Resour. Res.* 27, 77–90.
- Insel, N., Poulsen, C.J., Ehlers, T.A., Sturm, C., 2012. Response of meteoric $\delta^{18}\text{O}$ to surface uplift – implications for Cenozoic Andean Plateau growth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 317–318, 262–272.
- Lambs, L., Moussa, I., Brunel, F., 2013. Air masses origin and isotopic tracers: a study case of the oceanic and Mediterranean rainfall southwest of France. *Water* 5, 617–628. <https://doi.org/10.3390/w5020617>.
- Lee, J.E., Fung, I., 2008. “Amount effect” of water isotopes and quantitative analysis of post-condensation processes. *Hydrol. Process.* 22 (1), 1–8.
- Li, L., Garzzone, C.N., 2017. Spatial distribution and controlling factors of stable isotopes in meteoric waters on the Tibetan Plateau: implications for paleoelevation reconstruction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 460, 302–314.
- Longinelli, A., Selmo, E., 2003. Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *J. Hydrol.* 270, 75–88.
- Merlivat, L., Jouzel, J., 1979. Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *J. Geophys. Res.* 84 (C8), 5029–5033.
- Morrison, J., Brockwell, T., Merren, T., Fourel, F., Phillips, A.M., 2001. On-line high-precision stable hydrogen isotopic analyses on nanoliter water samples. *Anal. Chem.* 73 (15), 3570–3575.
- Mouthereau, F., Filleaudeau, P.-Y., Vacherat, A., Pik, R., Lacombe, O., Fellin, M.G., Castellort, S., Christophoul, F., Masini, E., 2014. Placing limits to shortening evolution in the Pyrenees: role of margin architecture and implications for the Iberia/Europe convergence. *Tectonics* 33. <https://doi.org/10.1002/2014TC003663>.
- Mulch, A., 2016. Stable isotope paleoaltimetry and the evolution of landscapes and life. *Earth Planet. Sci. Lett.* 433, 180–191.

- Muñoz, J.A.E., 1992. Evolution of a continental collision belt: ECORS-Pyrenees crustal balanced cross-section. In: McClay, K. (Ed.), *Thrust Tectonics*. Chapman & Hall, pp. 235–246.
- Poage, M.A., Chamberlain, P., 2001. Empirical relationships between elevation and the stable isotope composition of precipitation and surface waters: considerations for studies of paleoelevation change. *Am. J. Sci.* 301, 1–15.
- Quade, J., Breecker, D.O., Daëron, M., Eiler, J., 2011. The paleoaltimetry of Tibet: an isotopic perspective. *Am. J. Sci.* 311, 77–115.
- Rowley, D.B., Garzione, C., 2007. Stable-isotope based paleoaltimetry. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 35, 463–506.
- Rowley, D.B., Pierrehumbert, R.T., Currie, B.S., 2001. A new approach to stable isotope-based paleoaltimetry: implications for paleoaltimetry and paleohypsometry of the High Himalaya since the Late Miocene. *Earth Planet. Sci. Lett.* 188, 253–268.
- Schemmel, F., Mikes, T., Rojay, B., Mulch, A., 2013. The impact of topography on isotopes in precipitation across the Central Anatolian Plateau (Turkey). *Am. J. Sci.* 313, 61–80.
- Schotterer, U., Frohlich, K., Gaggeler, H.W., Sandjordi, S., Stiehler, W., 1997. Isotope records from Mongolian and alpine ice cores as climate indicators. *Clim. Change* 36, 519–530.
- Sinclair, H.D., Gibson, M., Naylor, M., Morris, G., 2005. Asymmetric growth of the Pyrenees revealed through measurement and modeling of orogenic fluxes. *Am. J. Sci.* 305, 369–406.
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., 2015. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 96, 2059–2077. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>.
- Suc, J.-P., Fauquette, S., 2012. The use of pollen floras as a tool to estimate palaeoaltitude of mountains: the eastern Pyrenees in the Late Neogene, a case study. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 321–322, 41–54.
- Vacherat, A., Mouthereau, F., Pik, R., Huyghe, D., Paquette, J.-L., Christophoul, F., Logez, N., Tibari, B., 2017. Rift-to-collision sediment routing in the Pyrenees: a synthesis from sedimentological, geochronological and kinematic constraints. *Earth-Sci. Rev.* 172, 43–74.
- Vergés, J., Fernandez, M., Martinez, A., 2002. The Pyrenean orogen: pre-, syn-, and post-collisional evolution. In: Rosenbaum, G., Lister, G.S. (Eds.), *Reconstruction of the Evolution of the Alpine-Himalayan Orogen*. *J. Virtual Explorer* 8, 55–74.
- Winnick, M.J., Welker, J.M., Chamberlain, C.P., 2014. Quantifying the isotopic “Continental Effect”. *Earth Planet. Sci. Lett.* 406, 123–133.

2.2.2. Application à l'ancien

A - Le Miocène

La mise en évidence d'un effet orographique significatif sur la composition isotopique ouvre des perspectives pour estimer l'altitude des Pyrénées dans le passé. Il s'agit d'une question majeure manquant grandement dans l'étude de celle-ci. En effet, les Pyrénées ont fait l'objet ces dernières années de plusieurs programmes nationaux¹, portant sur la caractérisation de leur histoire sédimentologique, tectonique ou encore géomorphologique. Mais la détermination de l'évolution de leur altitude reste une interrogation majeure et le sujet d'un vif débat, notamment en contexte post-orogénique (e.g. Babault et al., 2005a, 2005b, 2009 ; Gunnell et Calvet, 2006 ; Gunnell et al., 2008 ; Bosch et al., 2016).

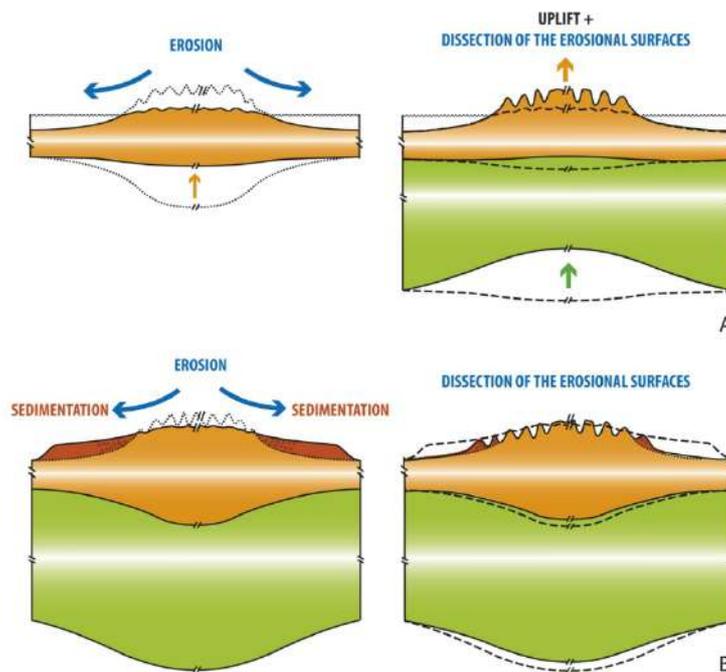


Figure 2-5 : Illustration des deux théories s'affrontant sur la genèse des paléosurfaces à basse altitude (Bosch et al., 2016). A : à faible altitude, impliquant un soulèvement post-orogénique des Pyrénées et B : en haute altitude, impliquant une remontée du niveau de base de part et d'autre de la chaîne.

La chaîne pyrénéenne est en effet caractérisée par la présence de surfaces d'aplanissement, dont la formation est attribuée à l'Oligo-Miocène (Babault et al., 2005a ; Gunnell et Calvet,

¹ ANR Pyramid, Projet Orogen, Projet Source-to-Sink

2006 ; Monod et al., 2016). Deux modèles s'affrontent pour expliquer la création de ces surfaces (Fig. 2-5) :

- Une formation à basse altitude, impliquant un soulèvement récent en contexte post-orogénique (Gunnell et Calvet, 2006 ; Gunnell et al., 2008, 2009 ; Calvet et Gunnell, 2008 ; Calvet et al., 2021).
- Une formation en altitude, à cause d'une remontée du niveau de base des rivières sur le versant sud-pyrénéen en réponse au comblement du bassin de l'Ebre durant une phase d'endoréisme, impliquant donc un soulèvement réduit en contexte post-orogénique (Babault et al., 2005a, 2005b ; Bosch et al., 2016).

Ces deux modèles ont des implications très fortes quant à l'histoire géodynamique de la chaîne. Une des manières de déterminer quel modèle est le plus réaliste est donc de contraindre l'évolution paléaltitudinale des Pyrénées.

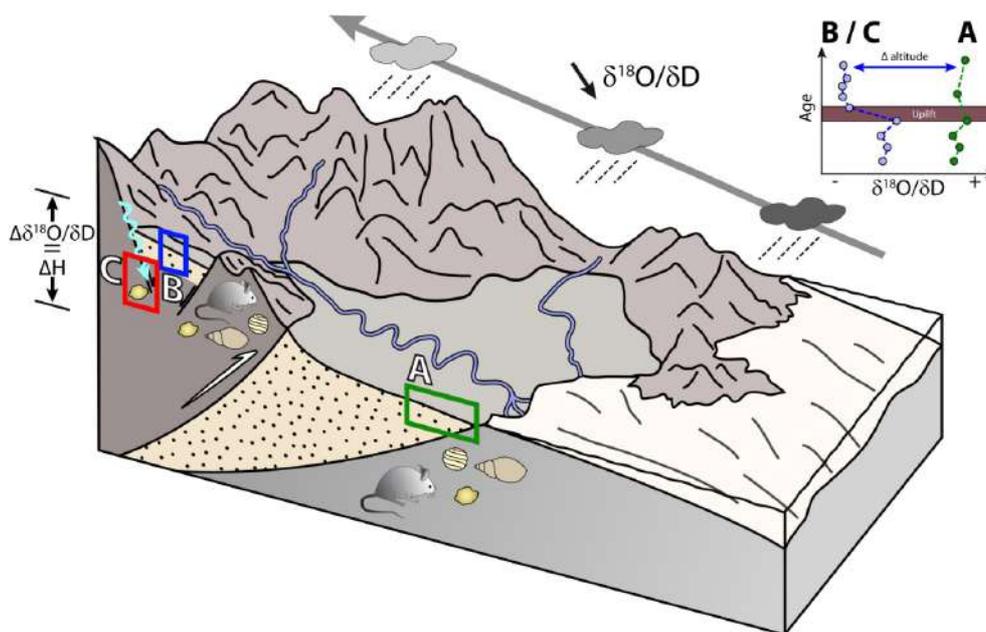


Figure 2-6 : Illustration du principe de l'estimation de la paléaltitude d'une chaîne de montagne par comparaison de deux sites situés à des altitudes différentes. Le site A est resté à basse altitude alors que le bassin intramontagneux (site B) a été soulevé au cours du temps, induisant un différentiel isotopique de plus en plus marqué. Les mesures isotopiques s'effectuent sur des carbonates biogènes (oogones de charophytes, mollusques continentaux, ...), non biogènes (carbonates pédogéniques, calcite recristallisée dans des zones de failles) ou encore sur des restes d'organismes homéothermes (dents de mammifères).

L'existence de bassins intramontagneux dans les Pyrénées Orientales, dans lesquels sont préservés des sédiments continentaux d'âge Miocène supérieur, rend possible l'estimation de la paléaltitude de la chaîne à cette époque. Je me suis focalisé sur le bassin de Cardagne et la

plaine du Roussillon, afin de comparer les signatures isotopiques de biominéralisations situées à des altitudes différentes et ainsi d'estimer un paléo-différentiel isotopique entre les deux sites (Fig. 2-6). Étant donné le contenu paléontologique des deux bassins, l'approche employée a consisté à comparer le $\delta^{18}\text{O}$ de dents de petits rongeurs. Ces organismes étant homéothermes, le $\delta^{18}\text{O}$ de leurs parties minéralisées reflète directement la composition isotopique de leur eau de boisson. Pour de petits rongeurs, qui sont restreints à des aires géographiques de petite taille, leur eau de boisson est considérée comme étant celle de l'eau de pluie. Ces résultats sont présentés sous la forme d'un article publié à *Scientific Reports* en 2020.

OPEN

Long-term dynamic topographic support during post-orogenic crustal thinning revealed by stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) paleo-altimetry in eastern Pyrenees

Damien Huyghe^{1,2*}, Frédéric Mouthereau¹, Loïc Ségalen³ & Marc Furió^{4,5}

Understanding the geodynamic and Earth surface processes at the origin of post-collisional surface uplift in mountain ranges requires reconstruction of paleo-elevation. Here, we focus on the topographic evolution of the Cerdanya Basin in the eastern Pyrenees formed by post-orogenic extension during the Late Miocene. Stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) analyses of small rodent teeth and biogenic carbonates show the basin uplifted by 500 m since 6.5 Ma. These new paleoaltitudes constraints when combined with the regional geology and geophysical data reveal the anomalously high topography of the region is the result of density changes in the sublithospheric mantle associated with crustal thinning and then opening of Gulf of Lion during the Chattian-early Burdigalian.

The drivers of post-collisional topographic uplift of mountain ranges, when plate convergence has ceased, are debated. Main processes invoked include the thinning of the dense lithosphere by sublithospheric deblobbing, delamination of a sinking slab, and replacement by the lighter asthenosphere¹ or isostatic rebound caused by enhanced erosion². Where changes in plate kinematics from contraction to extension occur, post-orogenic crustal thinning should promote subsidence not uplift. The case of the eastern Pyrenean mountain belt is particularly relevant because the region recorded crustal thinning during the opening of the Mediterranean Sea (Gulf of Lion) and currently shows high topography in presence of an attenuated crustal root. This is reflected by the isostatic anomalies that reveal a non-isostatic dynamic support of the topography³. Mechanical removal of the mantle lithosphere has been proposed^{4,5}, but details on the timing and amount of uplift are lacking to further discuss the drivers of post-orogenic surface uplift.

Collision in the Pyrenees occurred from Late Cretaceous to the Early Miocene^{6–8}. Low-temperature thermochronological constraints from the Central Pyrenees define that exhumation, possibly enhanced by climatic changes at the Eocene-Oligocene transition⁹, accelerated at 37–30 Ma (>2.5 km/Myr)^{10,11}. Paleo-elevation of the Pyrenees is estimated to 2 ± 0.5 km in the Lutetian¹². This value is in agreement with other estimates of maximum 2 km in the Middle Lutetian based on flexure modelling¹³, although a more recent flexural study considers that this altitude might have been reached later in the Late Eocene¹⁴.

Since the Chattian-Aquitainian, back-arc extension related to slab retreat led to the opening of the Gulf of Lion¹⁵ and affected the eastern prolongation of the Pyrenees. From that period onwards, the eastern Pyrenees recorded a different tectonic evolution in comparison with the central Pyrenees. An uplift of about 1 km has been inferred from palynological constraints but its initiation at 10 Ma (Tortonian) or ca. 6 Ma (Messinian) is not resolved¹⁶. Extension in the eastern Pyrenees is documented by the 22 km-thick crust in the Roussillon Basin, east of the Têt Fault³. Despite half of the crust has been removed during extension, the topography stands well above sea level at 2 km on average (e.g. Canigou massif; Fig. 1), indicating a component of the topography is

¹Géosciences Environnement Toulouse, CNRS, IRD, Université Paul Sabatier Toulouse 3, 14 Avenue Edouard Belin, 31400, Toulouse, France. ²MINES ParisTech, PSL University, Centre de Géosciences, 35 rue St Honoré, 77305, Fontainebleau, Cedex, France. ³Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre Paris, ISTeP, F-75005, Paris, France. ⁴Institut Català de Paleontologia Miquel Crusafont, Universitat Autònoma de Barcelona, C/de les Columnes s/n, 08193, Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain. ⁵Departament de Geologia, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain. *email: damien.huyghe@mines-paristech.fr

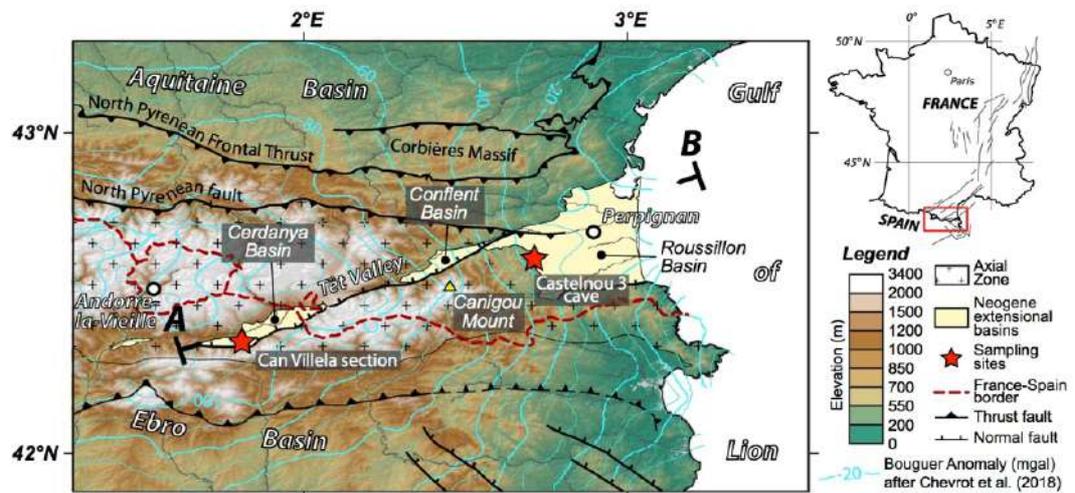


Figure 1. Topography and structural map of the eastern Pyrenees showing the location of the Neogene Cerdanya, Conflent and Roussillon extensional basins. The location of sampling sites where mammal teeth, charophyte oogonia and gastropod shells have been sampled is reported. Isolines of the Bouguer anomaly are from³. The west European Cenozoic rift system is reported in the map inset after¹³.

dynamically supported. This is further indicated by the large negative Bouguer anomaly of about -100 mGal (Fig. 1) that led^{3,17} to propose the removal of the dense lower crust or/and ascent of an abnormally buoyant and hot lithospheric mantle. For comparison, the rest of the Pyrenees exhibits a homogenous mean elevation with the highest peaks above 3 km that are isostatically compensated by a 44 km crustal root³.

The central and eastern Pyrenees are further characterized by the presence of late Oligocene-early Miocene highly-elevated low relief surfaces, considered remnants of a single composite planation surface recently dissected¹⁸. There is a great debate about how these surfaces were created and especially at which elevation. Two main hypotheses are proposed. The first one assumes a formation at low elevation and an uplift of the eastern Pyrenees since the early Miocene^{5,19}. In this interpretation, mantle thinning is thought to have caused uplift of summit peneplain from low-elevation near sea-level²⁰ or at ca. 750 m to present-day 2.4–2.9 km since 12 Ma⁵. The second hypothesis postulates a control by the piedmont sedimentation and the development of a planation surface at high elevation, implying only a limited surface uplift of 400 m in response to post-orogenic erosional rebound^{21,22}. Note that because late Miocene normal faulting accommodated little extension, it is considered to have played a subordinate role.

In the present study, we aim to provide new calibration of the post-orogenic paleo-elevation evolution of the Pyrenees. To this aim, we compare the stable isotope composition of material mineralized from meteoric water at different elevations^{23,24}. We targeted the Roussillon Basin that remained at low elevation since the Miocene and the Cerdanya basin which current elevation ranges between 1000 and 1200 m (Fig. 1) and that are both characterized by contemporaneous Neogene sedimentary filling. Given the lack of material classically used for paleo-elevation reconstruction like soil carbonates or authigenic minerals, we developed an unconventional approach based on $\delta^{18}\text{O}$ measurements of mammal teeth²⁵ and on freshwater algae (charophytes oogonia) and terrestrial gastropod shells.

Results and Discussion

Stable isotopic constraints on rodent teeth. Rodent incisors ($n = 5$) and lagomorph teeth ($n = 4$) from the Can Villella section (Cerdanya Basin) yielded mean $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ composition of $16.6 \pm 0.3\text{‰}$ and $17 \pm 0.5\text{‰}$ (Fig. 2). For the Castelnou 3 cave ($n = 5$) (Roussillon Basin), a mean $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ value of $18.6 \pm 0.3\text{‰}$ were obtained. The charophyte oogonia ($n = 8$) yielded mean $\delta^{18}\text{O}_{\text{ch}}$ of $-7.4 \pm 0.6\text{‰}$. For the pulmonate gastropods, the caudal shells ($n = 3$) and the *Testacella* specimens ($n = 5$) have mean $\delta^{18}\text{O}_{\text{Ca}}$ of $-2.5 \pm 0.5\text{‰}$ and $-2.2 \pm 1.4\text{‰}$ respectively (Fig. 2). To convert the $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ of teeth to $\delta^{18}\text{O}$ of the local water ($\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$), we adopt the Eq. (1) of²⁶, established from the analysis of west European living small rodents:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} = 1.21(\pm 0.2)\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}} + 24.76(\pm 2.7) \quad (1)$$

where $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ is the $\delta^{18}\text{O}$ value of the phosphate of the rodent teeth and $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ is the $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition of the local water. We deduce from Eq. (1) $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ values of $-6.6 \pm 0.3\text{‰}$ and $-5.1 \pm 0.2\text{‰}$ for Can Villella and Castelnou 3 sections, respectively (Fig. 2).

The Eq. (2) of²⁷ allows estimating summer temperature values for lake waters from the charophytes based on the $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ obtained on mammal teeth:

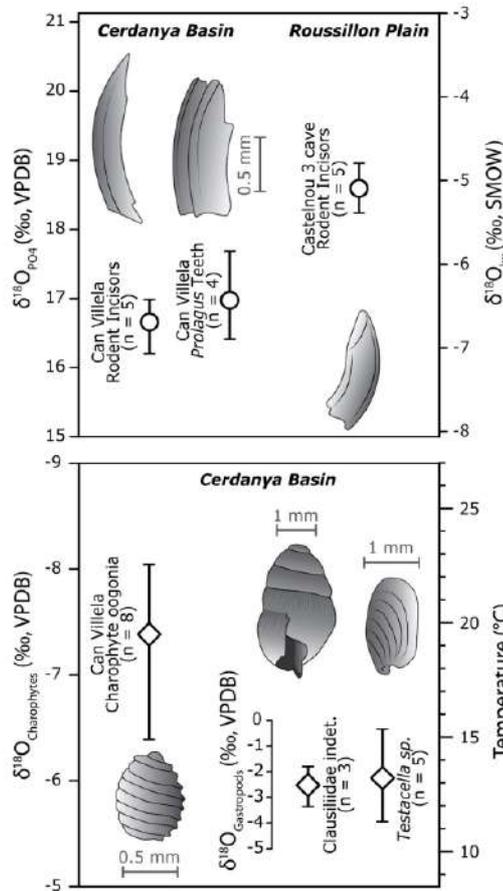


Figure 2. Oxygen stable isotopes results ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$) for the mammal teeth of the Cerdanya basin and Roussillon plain converted in $\delta^{18}\text{O}$ of the local water ($\delta^{18}\text{O}_w$). The $\delta^{18}\text{O}$ of the charophytes and the gastropods converted to temperatures are reported.

$$T(^{\circ}\text{C}) = 15.7 - 4.36(\delta^{18}\text{O}_{\text{ch}} - \delta^{18}\text{O}_w) + 0.12(\delta^{18}\text{O}_{\text{ch}} - \delta^{18}\text{O}_w)^2 \quad (2)$$

where $\delta^{18}\text{O}_{\text{ch}}$ is the isotopic composition of the charophytes. We infer a mean summer temperature of $19.5 \pm 2.6^{\circ}\text{C}$. Mean annual air soil temperature is calculated based on $\delta^{18}\text{O}$ of the terrestrial gastropods ($\delta^{18}\text{O}_{\text{Ga}}$) according to²⁸:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1.15\delta^{18}\text{O}_{\text{Ga}} + 15.79 \quad (3)$$

It yields mean annual air temperature of $12.9 \pm 0.6^{\circ}\text{C}$ and $13.6 \pm 1.6^{\circ}\text{C}$ for the clausilids and *Testacella*, respectively. This is slightly lower than the 15.5 to 19.8 $^{\circ}\text{C}$ obtained for the MAT from pollen analyses¹⁶.

Climate models have shown that modern atmospheric circulations in western Europe, characterized by dominant moisture source from the north Atlantic, were established during the late Miocene²⁹. Thus, the modern isotope lapse rate established for the eastern Pyrenees³⁰ is used to extrapolate the $\delta^{18}\text{O}_w$ values to estimate a Δ -elevation paleogradient between the two sites during the late Miocene. Measurements from modern small rivers yielded a gradient of $-3.76\text{‰}/\text{km}$ for the $\delta^{18}\text{O}$ ³⁰. We infer a mean $\Delta\delta^{18}\text{O}_w$ of -1.5‰ for the Miocene samples that corresponds to an altitude difference of $\Delta H = 396 \pm 50\text{ m}$ according to the modern isotope lapse rate.

The modern difference of elevation is 910 m between the two sites (Fig. 3). This result therefore suggests that the Cerdanya Basin uplifted by about 500 m since 6.5 Ma. The basin is currently at 1100 m, we thus estimate a paleo-elevation of 600 m consistent with altitude inferred from pollen floras¹⁶. The concordant results obtained based on two independent approaches emphasize the robustness and the accuracy of the calculated paleo-elevation. We derive a surface uplift rate of 0.07 mm/a since 6.5 Ma in the range of 0.06–0.12 mm/yr obtained by¹⁶ for the same basin and close to uplift rates of 0.08–0.19 mm/yr obtained for the Central Pyrenees³¹. Such a rate is also close to incision rates of 0.05–0.09 mm/yr since 5 Ma obtained in the Têt river canyon (current

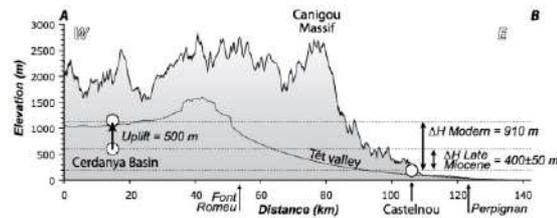


Figure 3. Topographic profile of the eastern Pyrenees along the Cerdanya Basin and Têt Valley and along the highest peaks of the southern flank of the Têt Valley (see location in Fig. 1). This profile presents the modern elevation of the two sampling sites and the elevation of the Cerdanya Basin during the Late Miocene (6.5 Ma) deduced from the $\delta^{18}\text{O}$ composition of mammal teeth.

elevation ~ 400 m)³². Pollen data further suggested the relief between the Cerdanya Basin and the surrounding high mountains has not changed since 10 Ma¹⁶. This inference is supported by the good preservation of the late Miocene sediment infill of the Cerdanya Basin at high elevation and the low rate of erosion on the flank of the mountain range. With a maximum altitude of the region close to 2–2.5 km during the Messinian, the eastern Pyrenees were virtually in the same isostatic state as today, that is the topography was not isostatically compensated by a crustal root. This argues that the major geodynamic changes at the origin of post-orogenic uplift must have started before 10 Ma.

Post-orogenic evolution of the pyrenees and the opening of the gulf of Lion. Time-temperature paths reconstructed from the eastern Pyrenees show that crystalline Paleozoic basements on both sides of the Têt fault exhumed before the Burdigalian (18 Ma) with up to 2 km of exhumation during late Oligocene (26–27 Ma)³⁵, likely related to normal faulting with a component of left-lateral strike-slip movement¹⁵. The Conflent Basin, along the northern segment of the Têt Fault (Fig. 1) preserves remnant of a thick assemblage (~ 1 km) of coarse clastic sediments³²; the Marquixanes Formation of Aquitanian age sourced from the surrounding Variscan massifs and topped by the Lentilla alluvial series dated to the early Burdigalian based on mammal fauna³⁴. The Têt Fault therefore exhumed the Variscan basement and thinned the crust prior to the Burdigalian, like other N70°E-striking faults recognized offshore.

This rifting phase ended in the Burdigalian as indicated by a regional erosional surface recognized in the Gulf of Lion onto which the transgressive shallow-marine post-rift Burdigalian series were deposited³⁵. This places an additional elevation constraint near sea-level in the Chattian-Early Burdigalian (Fig. 4). The mapping of the Burdigalian erosional surface offshore of the Gulf of Lion^{35,36} reveals subaerial erosion occurred on a crust that was moderately to extremely thinned in the SE direction ($30 < h_c < 5$ km; stretching factor $1.4 < \beta < 9$). The elevation of the Gulf of Lion rifted margin was therefore anomalously high and flat in the late Oligocene-Early Burdigalian. In the eastern Pyrenees, the present-day crustal thickness below the Têt Fault ranges between 30 and 40 km. It is thicker below the Cerdanya Basin and thinner below the Conflent Basin, and is only 22 km in the Roussillon Basin. Geophysical data therefore indicate that crustal thinning in the eastern Pyrenees and in the Gulf of Lion did not lead to the subsidence predicted by the McKenzie's model³⁷, otherwise the whole region would have been buried several km below sea-level. Pre-break-up surface uplift that does not fit the subsidence effect of thinning the crust (McKenzie stretching model) is documented on many rifted margins. This requires processes leading to density reduction like serpentinization of the exhumed mantle, mantle phase transitions to lighter mineral phases and the trapping of melt in the rising asthenosphere before breakup are required³⁸. We infer that similar processes did occur in the eastern Pyrenees and the Gulf of Lion in order to keep the region close to sea level.

Following the early Burdigalian, however, the Gulf of Lion recorded a rapid post-rift subsidence coeval with oceanic spreading in the Ligurian-Provençal Basin and rotation of Sardinia occurred between 20.5 and 15 Ma³⁹. The paleo-elevation constraints obtained in this work show that after the onset of oceanic spreading in the Gulf of Lion, the eastern Pyrenees continued to be uplifted. Differential vertical movements between the Gulf of Lion and the eastern Pyrenees likely triggered post-rift normal faulting that led to the development of the Cerdanya Basin during the Tortonian (12–9 Ma). The Late Miocene reactivation of the Têt Fault as a right-lateral strike-slip fault⁴⁰ was contemporaneous with the deposition of 400–800 m of non-marine sediments in the Cerdanya Basin⁴¹. In the Roussillon Basin, a maximum of 800–900 m of post-Messinian sediments is preserved⁴². The formation of the Cerdanya Basin was synchronous with normal faulting along the oblique NNW-trending Transverse Fault system in the Sierras Transversales⁴³, volcanism in Emporda (10–9 Ma) and Selva (7–2 Ma) region, North-East Catalonia. Magmatism continued with the Olot (Garrotxa) volcanic system (0.7–0.11 Ma), an intraplate alkaline basaltic volcanism with close affinities to the volcanic system of the French Massif Central and Calatrava, Central Spain⁴⁴.

Because late Miocene normal faulting occurred when the Cerdanya Basin was at elevation, the Tortonian-Messinian extension appears to be a consequence rather than a cause of the regional uplift. The post-Messinian uplift of 500 m resolved from this study therefore represents a fraction of the long-term regional uplift that initiated in the Aquitanian-Late Burdigalian (20 Ma) when the eastern Pyrenees were close to sea-level (Fig. 4). This result reveals that the short-lived (5 Myr) initial back-arc rifting event was the main driver of the dynamic support of the topography. Because the region was close to sea-level in the late Oligocene-early Miocene then uplifted in the Late Miocene, a post-orogenic piedmont sedimentation could hardly be maintained, thus precluding the preservation of pre-Late Miocene planation surface. Other factors such as flexural uplift in the

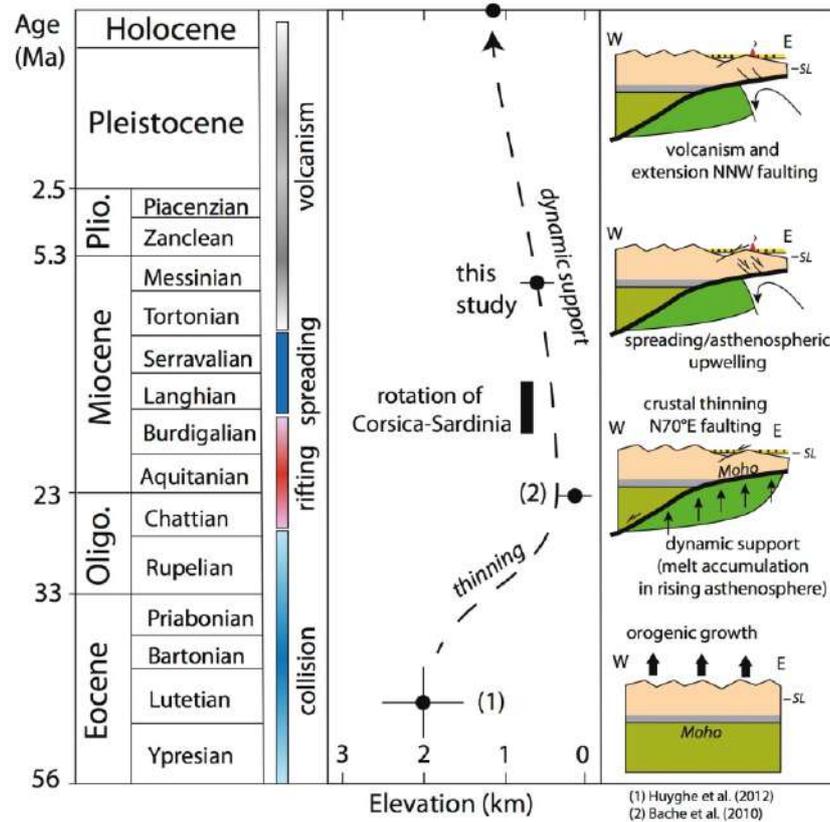


Figure 4. Temporal chart of the main tectonic events in the eastern Pyrenees plotted against the elevation history inferred from this study and other tectonic-stratigraphic constraints presented in the text. Sketches illustrate across a W-E-oriented transect the deep crustal and mantle processes at the origin of the topography of the eastern Pyrenees.

footwall of the Transverse Fault system or erosional unloading during the Late Miocene may have played a role, but altogether are not the drivers of the topographic evolution of the eastern Pyrenees.

Conclusion

Paleo-elevation constraints resolved from stable isotopic analyses indicates that the Cerdanya Basin, one of the main valleys of eastern Pyrenees, was at 600 m above sea level during the Messinian, 500 m below its current elevation. Because most of the relief was established at this time, we argue for a moderate late Miocene uplift of the summit planation surface of 500 m. Tectonic-stratigraphic relationships further indicate the pre-6.5 Ma topography was built on an older landscape inherited from the Chattian-early Burdigalian rifting episode that gave birth to opening of the Gulf of Lion. The non-isostatic processes required to support the current topography are therefore the consequence of a short-lived but major geodynamic event at the origin of both crustal thinning and density changes in the mantle. These new paleo-elevation constraints together with other geological data in the region suggest the uplift was a long-term process initiated in the Late Burdigalian in response to pre-breakup uplift in the Gulf of Lion. Following oceanic spreading of the Gulf of Lion and the rotation of Sardinia, the Tortonian extension associated with transcurrent deformation and volcanism was responsible for the last stage of topographic growth of the eastern Pyrenees.

Method

Paleoaltitude and paleotemperature reconstructions. The method relies on the comparison of the stable isotope signature of Late Miocene mammal teeth preserved in two basins at the eastern termination of the Pyrenean range: the Roussillon Basin that remained at low elevation since the Miocene and the Cerdanya basin which current elevation ranges between 1000 and 1200 m. The basic principle of isotopic paleoelevation reconstruction lies on the direct dependency of the $\delta^{18}\text{O}$ and δD of rain with elevation, following the Rayleigh distillation behavior⁴⁵. Paleoelevation can thus be quantified from the analysis of mineralization that precipitate from meteoric waters⁴⁶. A classical approach consists of analyzing nodule soils or roots carbonates in sedimentary

basins, clay minerals from fault zones or authigenic minerals mineralized at different elevation²⁴. However, such material is rarely preserved syn-orogenic deposits and paleoelevation are thus often difficult to reconstruct. In this work, we adopt an approach combining mammal remains (rodent and lagomorph teeth) with biogenic carbonates. Small mammals are homeothermic animals living in small areas so the $\delta^{18}\text{O}$ of their biominerals reflects both the life-long $\delta^{18}\text{O}$ composition of their body water⁴⁷ and the surface water of their living area $\delta^{18}\text{O}_w$ ²⁵. From the local $\delta^{18}\text{O}_w$, the $\delta^{18}\text{O}$ analyses of non-homeothermic biogenic carbonates allow constraining paleotemperatures⁴⁸. One of main challenge when reconstructing paleoelevation is to carefully take into account climatic parameters changes through time⁴⁹. To minimize this impact we have compared the $\delta^{18}\text{O}$ of rodent teeth of two sites, one that remained at low elevation and one that was potentially uplifted. We derive a paleo- $\Delta\delta^{18}\text{O}_w$ that could be converted to Δ -elevation²⁵. Geochemical results are provided in Supplementary Dataset 1. Fossils were sampled from two contemporaneous deposits located in the eastern Pyrenees. First, we analyzed rodent incisors of the Castelnou 3 cave ($n = 5$), located in the Roussillon Plain at low elevation (~200 m), which preserved sediments deposited near the shoreline and attributed to the late Miocene (~6.5 Ma) by biostratigraphic approach⁵⁰ (Fig. 1). We also sampled fossils from late Miocene alluvial to lacustrine deposits of the Can Villela section of the Cerdanya extensional Basin⁴¹ (Fig. 1). These deposits have been attributed by magnetostratigraphy and biostratigraphy to Chron C3An.2n or C3An.2n, i.e. 6.5 or 6.1 Ma⁴¹. Teeth from the species *Prolagus michauxi* (Lagomorpha) ($n = 4$) and undetermined rodent incisors ($n = 5$) were analyzed (Fig. 2). This outcrop also yielded charophyte oogonia (freshwater green algae) of the species *Lychnothamnus barbatus* ($n = 8$). Oogonia are the female reproductive organs and they are preserved as small calcitic spheres biomineralized in small lakes or ponds during the warmer weeks. Their $\delta^{18}\text{O}$ allow constraining summer freshwater temperatures^{51,52}. We also analyzed gastropods from the family Clausilidae ($n = 3$), which are small terrestrial gastropods frequently observed around the Mediterranean Sea. We also obtained land snails from the genus *Testacella* ($n = 5$), corresponding to small slugs living in soils with a reduced shell located at the posterior end of their bodies. Description of the sampling sites and photographs of the samples analyzed in this work are provided in Supplementary Dataset 2.

Uncertainties are provided both for paleoelevation and paleotemperature estimations. For paleoelevation values, we took into account the standard deviation of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ values obtained from the analysis of the rodent teeth and the uncertainty related to the modern isotope lapse rate³⁰. Concerning the paleotemperature values, we consider the standard deviation of the mean of all $\delta^{18}\text{O}$ values for a given species.

Geochemical analyses. Mammal teeth stable isotope analyses were performed at the Biogéosciences Laboratory of the University of Burgundy (Dijon, France). The teeth were ultrasonically cleaned and residual sediment was removed with a Dremel[®] tool. The teeth were crushed into powder in an agate mortar and pestle, and aliquots of powdered apatite (1 mg) were dissolved in nitric acid and chemically converted to Ag_3PO_4 using the method described by⁵³. Oxygen isotope ratios were measured on CO using a High Temperature Pyrolysis Analyzer (Elementar Pyrocube) connected online to an Elementar Isoprime mass spectrometer. All $\delta^{18}\text{O}$ values are reported in per mil relative to V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) by attributing a value of 21.7‰ to NBS120c⁵⁴. Accuracy and reproducibility ($\leq \pm 0.3\%$, 2σ) were monitored by multiple analyses of Ag_3PO_4 from NBS120c.

Charophyte oogonia and gastropods were measured at the Institut des Science de la Terre de Paris (ISTeP, Sorbonne University, Paris, France). Each oogonium was observed and crushed under a binocular glass to prevent any recrystallization or sedimentary filling. Gastropod shell preservation was tested by X-Ray diffraction. Each individual carbonate powder sample (80 μg) was reacted with a 100% anhydric orthophosphoric acid at 70 °C in a Kiel IV carbonate device. Stable isotope analyses were performed on a DELTA V mass spectrometer. Isotope values are reported in conventional delta (δ) notation relative to the Vienna Pee Dee Belemnite (VPSB) standard. We used an internal standard (marble) calibrated to the international standard NBS-19. Precision is $\pm 0.1\%$ for $\delta^{18}\text{O}$. Geochemical results are provided in Supplementary Dataset 1.

Received: 19 May 2019; Accepted: 21 January 2020;

Published online: 10 February 2020

References

1. Platt, J. P. & England, P. C. Convective removal of lithosphere beneath mountain belts; thermal and mechanical consequences. *Am. J. Sci.* **294**, 307–336 (1994).
2. Champagnac, J. D., Molnar, P., Anderson, R. S., Sue, C. & Delacou, B. Quaternary erosion-induced isostatic rebound in the western Alps. *Geology* **35**, 195–198 (2007).
3. Chevrot, S. *et al.* The non-cylindrical crustal architecture of the Pyrenees. *Sci. Rep.* **8**, 9591 (2018).
4. Lewis, C. J., Vergés, J. & Marzo, M. High mountains in a zone of extended crust: Insights into the Neogene-Quaternary topographic development of northeastern Iberia. *Tectonics* **19**, 86–102 (2000).
5. Gunnell, Y., Zeyen, H. & Calvet, M. Geophysical evidence of a missing lithospheric root beneath the Eastern Pyrenees: Consequences for post-orogenic uplift and associated geomorphic signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **276**, 302–313 (2008).
6. Muñoz, J. A. Evolution of a continental collision belt: ECORS-Pyrenees crustal balanced cross-section. In *Thrust tectonics* 235–246 (Springer, 1992).
7. Vergés, J., Fernández, M. & Martínez, A. The Pyrenean orogen: pre-, syn-, and post-collisional evolution. *Journal of the Virtual Explorer* 55–74 (2002).
8. Mouthereau, F. *et al.* Placing limits to shortening evolution in the Pyrenees: Role of margin architecture and implications for the Iberia/Europe convergence. *Tectonics* **33**, 2283–2314 (2014).
9. Huyghe, D., Mouthereau, F., Castelltort, S., Filleaudeau, P.-Y. & Emmanuel, L. Paleogene propagation of the southern Pyrenean thrust wedge revealed by finite strain analysis in frontal thrust sheets: Implications for mountain building. *Earth Planet. Sci. Lett.* **288**, 421–433 (2009).
10. Fitzgerald, P. G., Muñoz, J. A., Coney, P. J. & Baldwin, S. L. Asymmetric exhumation across the Pyrenean orogen: implications for the tectonic evolution of a collisional orogen. *Earth Planet. Sci. Lett.* **173**, 157–170 (1999).

11. Fillon, C. & van der Beek, P. Post-orogenic evolution of the southern Pyrenees: constraints from inverse thermo-kinematic modelling of low-temperature thermochronology data. *Basin Res.* **24**, 418–436 (2012).
12. Huyghe, D., Mouthereau, F. & Emmanuel, L. Oxygen isotopes of marine mollusc shells record Eocene elevation change in the Pyrenees. *Earth Planet. Sci. Lett.* **345**, 131–141 (2012).
13. Millán, H. *et al.* Palaeo-elevation and effective elastic thickness evolution at mountain ranges: inferences from flexural modelling in the Eastern Pyrenees and Ebro Basin. *Mar. Pet. Geol.* **12**, 917–928 (1995).
14. Curry, M. E., van der Beek, P., Huisman, R. S., Wolf, S. G. & Muñoz, J.-A. Evolving paleotopography and lithospheric flexure of the Pyrenean Orogen from 3D flexural modeling and basin analysis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **515**, 26–37 (2019).
15. Séranne, M. The Gulf of Lion continental margin (NW Mediterranean) revisited by IBS: an overview. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* **156**, 15–36 (1999).
16. Suc, J.-P. & Fauquette, S. The use of pollen floras as a tool to estimate palaeoaltitude of mountains: The eastern Pyrenees in the Late Neogene, a case study. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **321–322**, 41–54 (2012).
17. Wehr, H., Chevrot, S., Courrioux, G. & Guillen, A. A three-dimensional model of the Pyrenees and their foreland basins from geological and gravimetric data. *Tectonophysics* **734–735**, 16–32 (2018).
18. Monod, B., Regard, V., Carcone, J., Wyns, R. & Christophoul, F. Postorogenic planar palaeosurfaces of the central Pyrenees: Weathering and neotectonic records. *Comptes Rendus Géoscience* **348**, 184–193 (2016).
19. Gunnell, Y. & Calvet, M. Comment on “Origin of the highly elevated Pyrenean peneplain” by Julien Babault, Jean Van Den Driessche, and Stéphane Bonnet, Sébastien Castellort, and Alain Crave. *Tectonics* **25** (2006).
20. Calvet, M. & Gunnell, Y. Planar landforms as markers of denudation chronology: an inversion of East Pyrenean tectonics based on landscape and sedimentary basin analysis. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* **296**, 147–166 (2008).
21. Babault, J., Van den Driessche, J., Bonnet, S., Castellort, S. & Crave, A. Origin of the highly elevated Pyrenean peneplain. *Tectonics* **24**, TC2010 (2005).
22. Bosch, G. V. *et al.* Peneplanation and lithosphere dynamics in the Pyrenees. *Comptes Rendus Géoscience* **348**, 194–202 (2016).
23. Campani, M., Mulch, A., Kempf, O., Schlunegger, F. & Mancktelow, N. Miocene paleotopography of the Central Alps. *Earth Planet. Sci. Lett.* **337**, 174–185 (2012).
24. Mulch, A. Stable isotope paleoaltimetry and the evolution of landscapes and life. *Earth Planet. Sci. Lett.* **433**, 180–191 (2016).
25. Kohn, M. J. & Dettman, D. L. Paleoaltimetry from stable isotope compositions of fossils. *Rev. Mineral. Geochem.* **66**, 119–154 (2007).
26. Royer, A. *et al.* What does the oxygen isotope composition of rodent teeth record? *Earth Planet. Sci. Lett.* **361**, 258–271 (2013).
27. Hays, P. D. & Grossman, E. L. Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental paleoclimate. *Geology* **19**, 441–444 (1991).
28. Zanchetta, G., Leone, G., Fallick, A. E. & Bonadonna, F. P. Oxygen isotope composition of living land snail shells: data from Italy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **20–33** (2005).
29. Quan, C., Liu, Y.-S., Tang, H. & Utescher, T. Miocene shift of European atmospheric circulation from trade wind to westerlies. *Sci. Rep.* **4**, 5660 (2015).
30. Huyghe, D. *et al.* Impact of topography, climate and moisture sources on isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ & δD) of rivers in the Pyrenees: Implications for topographic reconstructions in small orogens. *Earth Planet. Sci. Lett.* **484**, 370–384 (2018).
31. Ortuño, M. *et al.* Palaeoenvironments of the Late Miocene Prüdo Basin: implications for the uplift of the Central Pyrenees. *J. Geol. Soc.* **170**, 79–92 (2013).
32. Calvet, M. *et al.* Cave levels as proxies for measuring post-orogenic uplift: Evidence from cosmogenic dating of alluvium-filled caves in the French Pyrenees. *Geomorphology* **246**, 617–633 (2015).
33. Maurel, O., Brunel, M. & Monié, P. Exhumation cénozoïque des massifs du Canigou et de Mont-Louis (Pyrénées orientales, France). *Comptes Rendus Geosci.* **334**, 941–948 (2002).
34. Baudelot, S. & Crouzel, F. La faune burdigalienne des gisements d’Espira-du-Conflent (Pyrénées-Orientales). *Bull. Soc. D’Histoire Nat. Toulouse* **110**, 311–326 (1974).
35. Bache, F. *et al.* Evolution of rifted continental margins: the case of the Gulf of Lions (Western Mediterranean Basin). *Earth Planet. Sci. Lett.* **292**, 345–356 (2010).
36. Jolivet, L., Gorini, C., Smit, J. & Leroy, S. Continental breakup and the dynamics of rifting in back-arc basins: The Gulf of Lion margin. *Tectonics* **34**, 662–679 (2015).
37. McKenzie, D. Some remarks on the development of sedimentary basins. *Earth Planet. Sci. Lett.* **40**, 25–32 (1978).
38. Quirk, D. G. & Rüpkke, L. H. Melt-induced buoyancy may explain the elevated rift-rapid sag paradox during breakup of continental plates. *Sci. Rep.* **8**, 9985 (2018).
39. Gattacceca, J. *et al.* Miocene rotation of Sardinia: New paleomagnetic and geochronological constraints and geodynamic implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* **258**, 359–377 (2007).
40. Cabrera, L., Roca, E. & Santanach, P. Basin formation at the end of a strike-slip fault: the Cerdanya Basin (eastern Pyrenees). *J. Geol. Soc.* **145**, 261–268 (1988).
41. Agustí, J., Oms, O., Furió, M., Pérez-Vila, M.-J. & Roca, E. The Messinian terrestrial record in the Pyrenees: the case of Can Vilella (Cerdanya Basin). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **238**, 179–189 (2006).
42. Clauzon, G. *et al.* The Roussillon Basin (S. France): A case-study to distinguish local and regional events between 6 and 3 Ma. *Mar. Pet. Geol.* **66**, 18–40 (2015).
43. Saula, E. *et al.* Evolución geodinámica de la fosa del Empordà y las Sierras Transversales. *Acta Geologica Hispanica* **55–75** (1994).
44. Cebriá Gómez, J. M., López Ruiz, J., Doblas, M. de las, Oyarzun, R. & Benito García, R. Geochemistry of the Quaternary alkali basalts of Garrotxa (NE Volcanic Province, Spain): A case of double enrichment of the mantle lithosphere (2000).
45. Rowley, D. B. Stable Isotope-Based Paleoaltimetry: Theory and Validation. *Rev. Mineral. Geochem.* **66**, 23–52 (2007).
46. Mulch, A., Teyssier, C., Cosca, M. A., Vanderhaeghe, O. & Vennemann, T. W. Reconstructing paleoelevation in eroded orogens. *Geology* **32**, 525–528 (2004).
47. Longinelli, A. Oxygen isotopes in mammal bone phosphate: a new tool for paleohydrological and paleoclimatological research? *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 385–390 (1984).
48. Grimes, S. T., Hooker, J. J., Collinson, M. E. & Matthey, D. P. Summer temperatures of late Eocene to early Oligocene freshwaters. *Geology* **33**, 189–192 (2005).
49. Ehlers, T. A. & Poulsen, C. J. Influence of Andean uplift on climate and paleoaltimetry estimates. *Earth Planet. Sci. Lett.* **281**, 238–248 (2009).
50. Aguilar, J.-P., Michaux, J. & Bachelet, B. Les nouvelles faunes de rongeurs proches de la limite Mio-Pliocène en Roussillon. *Palaeovertebrata* (1991).
51. Huyghe, D. *et al.* Significance of shallow-marine and non-marine algae stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) compositions over long periods: Example from the Palaeogene of the Paris Basin. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **485**, 247–259 (2017).
52. Pronin, E., Pelletchat, M., Apolinarska, K. & Pukacz, A. Oxygen stable isotope composition of carbonate encrustations of two modern, widely distributed, morphologically different charophyte species. *Hydrobiologia* **809**, 41–52 (2018).
53. Joachimski, M. M. *et al.* Devonian climate and reef evolution: insights from oxygen isotopes in apatite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **284**, 599–609 (2009).
54. Halas, S., Skrzypek, G., Meier-Augenstein, W., Pelc, A. & Kemp, H. F. Inter-laboratory calibration of new silver orthophosphate comparison materials for the stable oxygen isotope analysis of phosphates. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **25**, 579–584 (2011).

Acknowledgements

This research was funded by the French ANR PYRAMID Project. Bernard Marandat (Univ. Montpellier) is thanked for providing the samples of the Roussillon Basin. E. Pucéat and T. Cocquerez (Univ. Bourgogne) are thanked for the analyses of the mammal teeth and L. Emmanuel and N. Labourdette (Sorbonne University) for the analyses of the charophytes and gastropods. M. Furió belongs to the CERCA Programme (Generalitat de Catalunya). We thanked Pr. Haibo Zou, two anonymous reviewers and Editor Xiao-Lei Wang who provided thoughtful comments that improved the manuscript.

Author contributions

D.H. and F.M. conducted the research and wrote the manuscript. D.H., F.M. and L.S. interpreted the geochemical analyses. M.F. provided and identified the samples of the Cerdanya Basin.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Supplementary information is available for this paper at <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58903-w>.

Correspondence and requests for materials should be addressed to D.H.

Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2020

B – L'Éocène

Les résultats de ces travaux démontrent donc un soulèvement récent des Pyrénées Orientales en accord avec les données palynologiques de la même zone. Il est en revanche plus difficile de contraindre l'altitude des Pyrénées pour des périodes plus anciennes que le Miocène, car aucun bassin intramontagneux d'un tel âge n'a été préservé. Dans le but d'estimer l'altitude des Pyrénées à l'Éocène moyen, nous avons donc développé une approche originale en utilisant le Bassin de Paris comme référentiel climatique non influencé par un orogène et le bassin sud-pyrénéen comme traceur d'un effet orographique de la chaîne pyrénéenne (Huyghe et al., 2012a, Fig. 2-5). Les porteurs des signaux paléoclimatique et paléoaltitudinal utilisés sont des fossiles d'huîtres échantillonnés dans les deux bassins. Le postulat de base est que, contrairement au Bassin de Paris, le bassin sud pyrénéen est alimenté par des eaux de rivières enregistrant un possible effet orographique lié à la chaîne pyrénéenne en cours de croissance et donc caractérisées par un $\delta^{18}\text{O}_w$ plus négatif. Un différentiel systématique moyen de 1,25 ‰ est bien enregistré entre les deux bassins (Fig. 2-7). Le gradient latitudinal de température étant quasi-nul à cet époque (Andreasson et Schmidt, 2000), cette différence ne peut pas être imputée à un effet climatique, mais bien à un effet orographique.

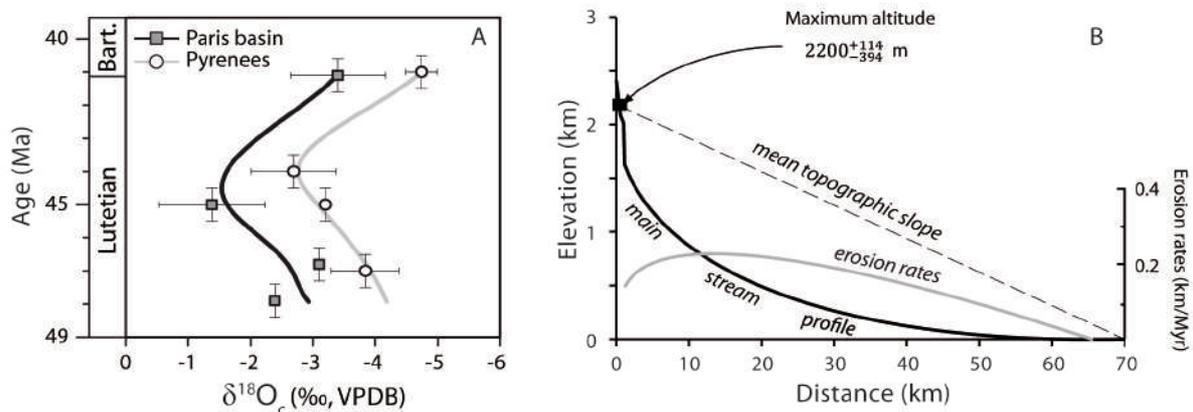


Figure 2-7 : Estimation de l'altitude des Pyrénées à l'Éocène moyen à partir de l'analyse de coquilles d'huîtres du bassin sud-pyrénéen et du Bassin de Paris (Huyghe et al., 2012a). A : Évolution du $\delta^{18}\text{O}$ des coquilles d'huîtres dans les deux bassins à l'Éocène moyen. B : Résultats du modèle hydro-morpho-géochimique indiquant une altitude maximale moyenne des Pyrénées de 2200 m à l'Éocène moyen.

Ces données ont été intégrées dans un modèle hydro-morpho-géochimique calibré sur l'actuel pour simuler quelle devait être l'altitude de la chaîne pour générer un tel différentiel isotopique. Les résultats indiquent que les Pyrénées devaient avoir une altitude maximale moyenne de l'ordre de 2200 m à l'Éocène moyen. Cette valeur est en accord avec les données

thermochronologiques qui indiquent un pic d'exhumation à l'Eocène moyen (Fitzgerald et al., 1999 ; Sinclair et al., 2005).

C – Synthèse sur les Pyrénées

L'ensemble des résultats géochimiques obtenus sur les Pyrénées est à mettre en perspective avec les données provenant d'autres périodes et d'autres zones de la chaîne (Millán et al., 1995 ; Suc et Fauquette, 2012 ; Ortuño et al., 2013 ; Curry et al., 2019 ; Tosal et al., 2020 ; Honegger et al., soumis).

Dans des travaux récents, Curry et al., (2019) et Honegger et al., (soumis) ont proposé une synthèse de l'histoire paléoaltitudinale des Pyrénées (Fig. 2-8). La collision entre la plaque ibérique et la plaque eurasiennne a débuté au Santonien, il y a 80 Ma (Choukroune et al, 1989 ; Vergés et al., 2002 ; Mouthereau et al., 2014). Le soulèvement a été progressif jusqu'à l'Éocène inférieur, atteignant une phase de stabilité à l'Éocène moyen et supérieur. Puis une troisième phase de soulèvement est intervenue autour de la limite Éocène – Oligocène, à laquelle une possible contribution climatique peut être envisagée (Huyghe et al., 2009). Le maximum de soulèvement aurait ensuite été atteint au Miocène avant de décroître légèrement selon ces auteurs.

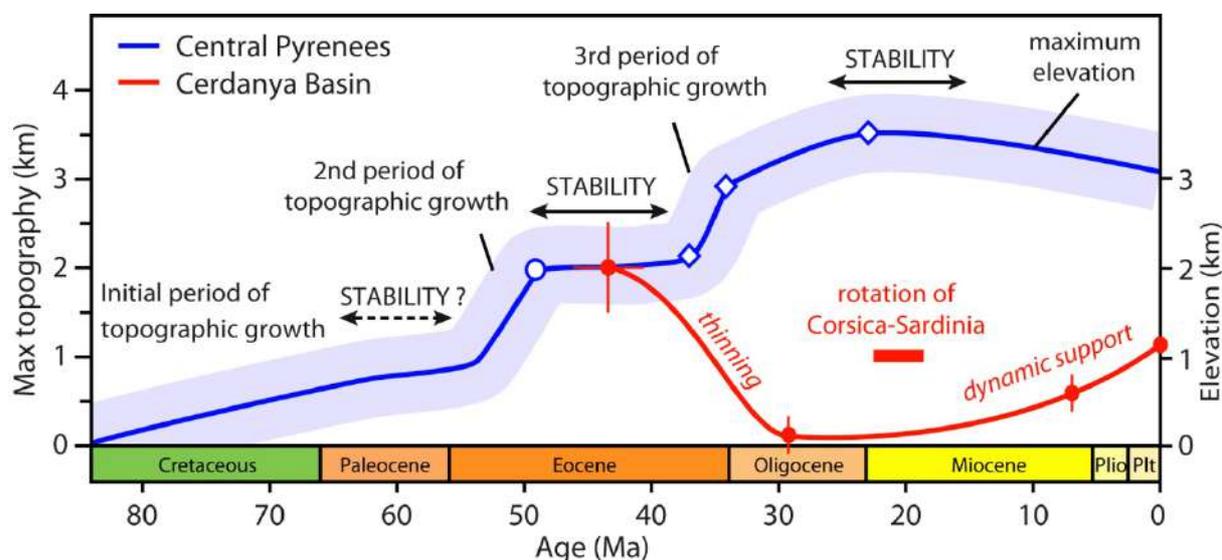


Figure 2-8 : synthèse des données paléoaltitudinales dans les Pyrénées centrales au Cénozoïque (Honegger et al., soumis, d'après Huyghe et al., 2012a ; Suc et al., 2010 ; Curry et al., 2019 ; Ortuño et al., 2010) et pour le bassin de Cerdagne (Huyghe et al., 2020a).

Le cas des Pyrénées orientales est différent, avec une phase d'affaissement entre l'Eocène et l'Oligocène, liée à l'ouverture du Golfe du Lion. Par la suite, cette zone a été à

nouveau soulevée au travers d'une contribution mantellique liée à l'ouverture du Golfe du Lion (Bache et al., 2010 ; Jolivet et al., 2015).

L'histoire paléoaltitudinale des Pyrénées dans leur ensemble est donc plus complexe qu'attendu, puisque la chaîne ne se construit pas et n'évolue pas de la même manière partout. La réponse quant à l'origine des surfaces d'aplanissement de l'Oligo-Miocène n'est donc pas évidente, même si il semble peu envisageable que l'ensemble des Pyrénées ait été remis à une altitude proche de zéro à l'Oligocène.

Toutefois, des travaux récents ont démontré une accélération de l'exhumation et donc un probable soulèvement des Pyrénées sur les derniers millions d'années, c'est-à-dire en contexte post-orogénique (Fillon et al., 2021). Il est donc nécessaire de poursuivre les investigations à d'autres périodes et sur d'autres zones que celles étudiées jusqu'à présent afin de valider ou non les modèles géodynamiques proposés et d'en comprendre les origines.

3 - Reconstitutions paléoclimatiques à différentes échelles

3.1. Généralités

Le climat est défini comme l'état moyen des conditions de température, de précipitation, ou encore d'humidité de l'air de l'atmosphère, sur une période de plusieurs années. Ce signal a subi de nombreuses fluctuations au cours de l'histoire de la Terre (Scotese et al., 2021). Si les conditions climatiques actuelles peuvent être mesurées directement, la reconstitution des climats passés nécessite l'utilisation de différents porteurs de ce signal. Diverses approches, quantitatives ou non, peuvent être adoptées en fonction de la période considérée. De plus, à l'heure où le changement climatique en cours devient un enjeu sociétal majeur, la documentation d'événements climatiques passés est une approche indispensable pour comprendre les rétroactions entre les différents facteurs contrôlant le climat et leurs conséquences sur l'évolution des températures, de la biosphère et de la dynamique fluviale et sédimentaire dans le futur (von der Heydt et al., 2016).

L'étude des fluctuations climatiques passées a été abordée à partir de différentes approches. A la fin du 18^{ème} siècle, Cuvier proposa par exemple que les températures existant dans le Bassin de Paris étaient plus chaudes qu'actuellement à partir de l'étude d'un petit marsupial, la Sarigue, découvert dans le gypse Priabonien de la Butte Montmartre. L'étude du contenu paléontologique (Villa et al., 2008), ou encore des associations minéralogiques (nature des argiles, Robert et Chamley, 1991) sont donc classiquement utilisées pour reconstituer les climats passés.

Mais depuis les années 1950, les méthodes géochimiques sont les plus couramment employées pour les études paléoclimatiques. Parmi celles-ci, l'outil le plus utilisé pour reconstruire des valeurs de paléotempérature reste la géochimie des isotopes stables de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$), dont le rapport entre ^{16}O et ^{18}O dans les carbonates est en partie thermodépendant (Urey, 1947 ; Epstein et al., 1951) :

$$T (\text{°C}) = 16 - 4,14 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0,13 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

où : T est la température en $^{\circ}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}_c$ est le rapport isotopique de la calcite exprimé en ‰ (VPDB) et $\delta^{18}\text{O}_w$ est le rapport isotopique de l'eau à partir de laquelle le carbonate a été précipité, exprimé en ‰ (VPDB) (Anderson et Arthur, 1983).

Cette équation montre qu'en plus de la température, le $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates est également fonction du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau à partir de laquelle le minéral a été précipité ($\delta^{18}\text{O}_w$), lui-même fonction à la fois de facteurs globaux et locaux. Ce paramètre est tout d'abord fonction de l'effet glaciaire, qui est un paramètre global représentant la relation entre le volume de glace sur terre et donc la composition isotopique des océans et dont la valeur a pu être estimée plus ou moins précisément par différentes approches au cours du temps (Lear et al., 2000 ; Cramer et al., 2011). Le $\delta^{18}\text{O}_w$ global varie également en fonction de la latitude, ce qui est souvent non pris en compte dans les reconstitutions paléoclimatiques. Mais le $\delta^{18}\text{O}_w$ est surtout fonction de facteurs plus locaux et notamment du bilan évaporation / précipitation, qui peut s'apparenter au paramètre de la salinité en domaine marin :

$$\delta^{18}\text{O}_w (\text{‰ SMOW}) = 0,25 S (\text{‰}) - 8,2 \quad (\text{Eq. 2})$$

où : $\delta^{18}\text{O}_w$ est la composition isotopique de l'eau de mer en ‰ (SMOW) et S est la salinité de l'eau de mer exprimée en ‰ (Pierre, 1999).

Pour limiter cette incertitude liée à l'influence des fluctuations du $\delta^{18}\text{O}_w$ sur les paléotempératures, de nouvelles méthodes géochimiques ont fait leur apparition. Il s'agit par exemple de la mesure des alcénones (Prahl et Wakeham, 1987), du TEX_{86} (Schouten et al., 2007), ou encore de la mesure des rapports Mg/Ca , Sr/Ca ou Li/Mg dans les carbonates (Gentry et al., 2008 ; Mouchi et al., 2013 ; Rollion-Bard et Blamart, 2015). Mais ces approches restent compliquées à mettre en place, ne peuvent pas être utilisées dans tous les environnements et sont également sujettes à des incertitudes.

La valeur du $\delta^{18}\text{O}_w$ représente donc la plus grande inconnue et la plus grande source d'incertitude quant à la conversion de mesures de $\delta^{18}\text{O}_c$ en valeurs de températures pour les périodes anciennes (équation 1). La valeur de la salinité de l'eau de mer est généralement estimée à partir des associations de fossiles présentant des préférences écologiques strictes du gisement d'où proviennent les fossiles analysés, mais les incertitudes peuvent être importantes en fonction des faunes ou des flores disponibles (Huyghe et al., 2015a).

C'est pourquoi, la plupart des études visant à reconstruire les paléoclimats à partir d'approches géochimiques se sont focalisées sur les sédiments pélagiques, déposés en milieu océanique ouvert, puisque ce domaine est déconnecté des apports d'eau douce et la salinité y est donc généralement normale et constante (Fig. 3-1). De plus, ces milieux présentent l'avantage d'avoir un enregistrement sédimentaire assez continu et généralement bien daté, aussi bien par des méthodes biostratigraphiques que magnétostratigraphiques, et sont peu sensible à une diagenèse post-enfouissement. Ainsi, depuis les travaux précurseurs de Shackleton et Kennett (1975), le Cénozoïque est une période dont l'évolution paléoclimatique a été particulièrement étudiée. L'essentiel des données provient du domaine océanique, via l'analyse géochimique ($\delta^{18}\text{O}$) de foraminifères benthiques et planctoniques (Miller et al., 1987 ; Zachos et al., 2001). Ces travaux ont notamment permis de documenter avec précision que le Cénozoïque est une période de transition climatique majeure, caractérisée par un refroidissement long-terme marquant le passage d'un stade *greenhouse* (sans glace aux pôles) depuis l'optimum climatique de l'Eocène inférieur vers un stade *icehouse* (phase glaciaire) permanent à partir de la limite Eocène – Oligocène (Fig. 1-1 ; Zachos et al., 2001).

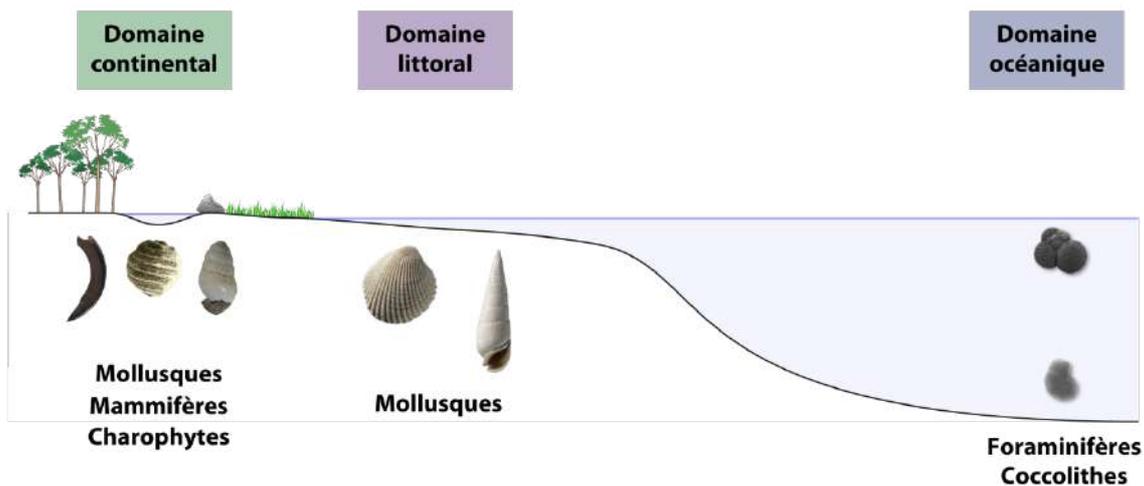


Figure 3-1 : Profil terre – mer illustrant le type de matériel utilisé pour les reconstitutions paléoclimatiques.

Cependant, il est important de noter que les environnements profonds sont découplés des variations des conditions atmosphériques par effet tampon et les enregistrements qui en découlent ne reflètent que les variations long-terme des températures, ainsi qu'un état global et moyenné du climat. Il est de plus impossible d'avoir accès aux variations saisonnières de températures – étant donnée la faible durée de vie des organismes benthiques et planctoniques – qui représentent pourtant une composante fondamentale du climat. De plus, des biais

subsistent quant à la quantification de la contribution relative des variations de température et du volume des calottes polaires sur les interprétations des valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates (Cramer et al., 2011 ; Bohaty et al., 2012). En comparaison du domaine océanique, le domaine côtier – qui concentre pourtant les zones regroupant les maximums de biodiversité marine (Merle, 2008) – reste très mal documenté pour cette période. Le domaine continental est quant à lui encore moins étudié et les données de température proviennent avant tout de l'analyse des spectres d'abondance des espèces végétales ou de données géochimiques éparses dans le temps (Mosbrugger et al., 2005 ; Grimes et al., 2003).

Pour compléter les données existantes en domaine océanique ouvert, il est donc indispensable de se focaliser sur les environnements littoraux et continentaux, qui sont des zones extrêmement sensibles aux variations climatiques et où les variations saisonnières des températures sont mieux enregistrées. Ces environnements sont moins tamponnés que le domaine océanique et plus sensible aux changements climatiques brefs et de faible intensité. Les travaux portant sur ces environnements ont fourni des résultats prometteurs notamment à partir de l'analyse de fossiles de mollusques, mais demeurent encore trop peu nombreux et restreints à de courtes périodes de temps (Kobashi et al., 2001 ; Grimes et al., 2005 ; Ivany et al., 2008). En effet, ce milieu est soumis à des biais importants et qui concernent trois aspects :

- 1 - l'enregistrement sédimentaire peut y être assez épars et les porteurs du signal climatique ne sont pas disponibles de manière continue dans le temps.
- 2 - ces domaines peuvent être soumis à une forte diagenèse, ce qui peut impliquer que l'analyse des fossiles ne permettra pas de restituer un signal climatique primaire fiable.
- 3 - le $\delta^{18}\text{O}_w$ peut varier de manière importante et est souvent difficile à estimer, ce qui ne permet là encore pas de reconstituer des valeurs de température fiables.

Il ressort donc de ces observations qu'il paraît indispensable d'acquérir de nouvelles données de paléotempérature, notamment pour les environnements littoraux, mais en prenant bien soin de considérer les limitations inhérentes à ce domaine.

3.2. Définition d'un modèle actuel

3.2.1. Approche sclérochronologique

Une question majeure en paléoclimatologie est de s'assurer d'obtenir un enregistrement fiable des conditions climatiques passées. En domaine océanique, les foraminifères, benthiques et planctoniques, ou les nannofossiles calcaires, sont parmi les supports les plus couramment utilisés (Miller et al., 1987 ; Zachos et al., 2001 ; Tremblin et al., 2016 ; Westerhold et al., 2018). En domaine littoral, le support de l'information paléoclimatique le plus fréquemment analysé sont les coquilles de mollusques (Andreasson et Schmidt, 1996 ; Purton et Brasier, 1997 ; Kirby et al., 1998 ; Kobashi et al., 2001 ; Latal et al., 2006 ; Schöne et al., 2004 ; Ivany et al., 2008 ; Brigaud et al., 2008 ; Wanamaker et al., 2012 ; Bougeois et al., 2014 ; Reynolds et al., 2017 ; Briard et al., 2020).

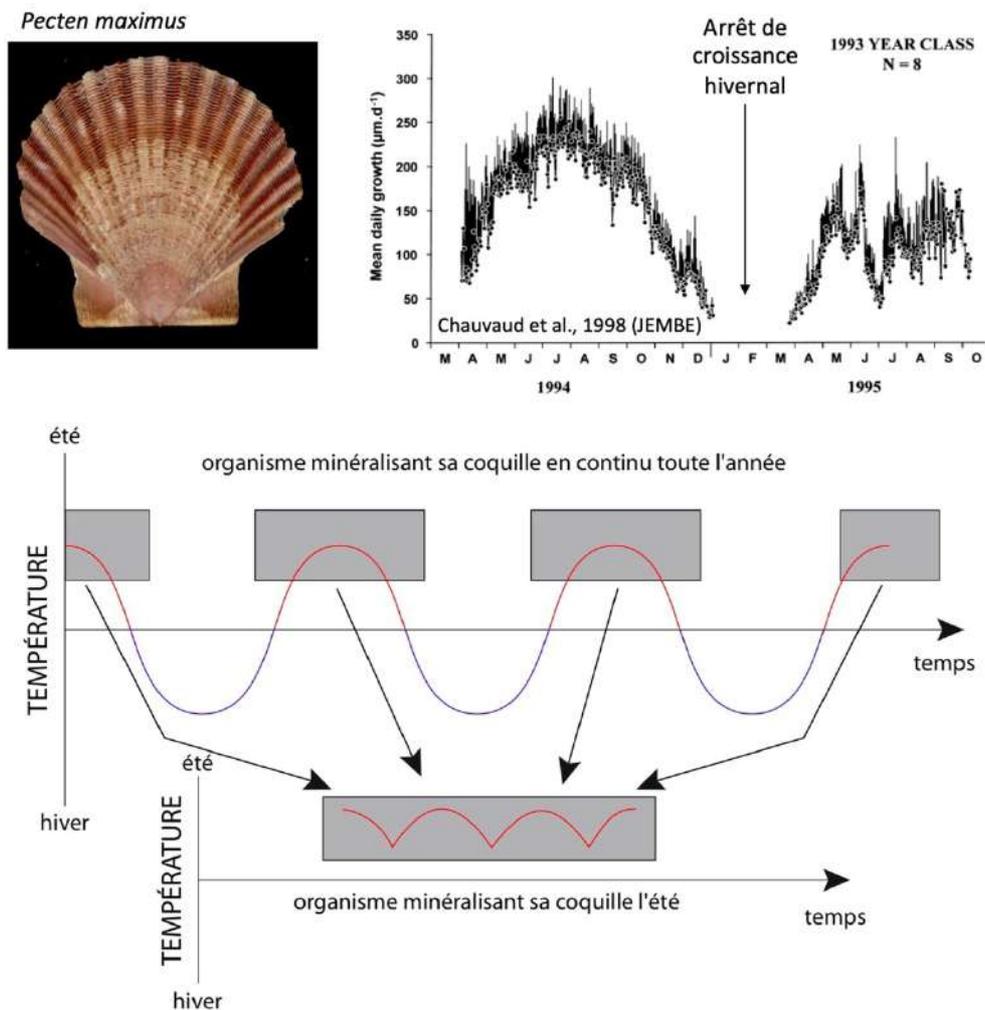


Figure 3-2 : A : Illustration de l'enregistrement parcellaire du temps chez la coquille Saint-Jacques (*Pecten maximus*) qui marque des arrêts de croissance hivernaux. B : Illustration théorique du signal climatique enregistré par une coquille de mollusque marquant des arrêts de croissance durant les périodes froides.

Il est classiquement admis de la plupart des mollusques marins minéralisent leurs coquilles sur de longues périodes et souvent de manière continue, ce qui permet de reconstituer le gradient saisonnier de température (Wefer et Berger, 1991). Cependant, certains mollusques tels que la « coquille Saint-Jacques » (*Pecten maximus*) marquent un arrêt de croissance de plusieurs mois pendant les périodes froides de l'année. Il n'est donc pas possible de contraindre le gradient saisonnier de température réel à partir de ces coquilles (Fig. 3-2). Il est dès lors indispensable de déterminer ce que les organismes analysés enregistrent dans leurs coquilles et quel signal il est possible de pouvoir restituer en les analysant (Goodwin et al., 2003) ?

Parmi les supports de l'information paléoclimatique potentiellement analysables en domaine littoral, les huîtres sont des fossiles couramment utilisées (Kirby, 1998 ; Kirby, 2001 ; Brigaud et al., 2008 ; Lartaud et al., 2010a ; Harzhauser et al., 2011 ; Huyghe et al., 2012, 2015a ; Bougeois et al., 2014 ; Briard et al., 2020). Ce groupe de mollusques présente de multiples avantages :

- Ce genre existe depuis le Jurassique
- Il a été démontré qu'elles ont une croissance continue même en hiver
- L'ensemble des conditions environnementales expérimentées au cours de leur vie est regroupé dans le crochet qui est la zone la mieux préservée dans l'organisme
- La zone du crochet est constituée d'une minéralogie et d'une microstructure (calcite foliée) qui les rendent résistantes à la diagenèse
- Les huîtres tolèrent de fortes variations de salinité, ce qui le rend ubiquistes dans les séries sédimentaires

Toutefois, le modèle de croissance est plus complexe à contraindre pour ces organismes que pour d'autres mollusques qui minéralisent leurs incréments de croissance régulièrement. Il est donc nécessaire de définir un modèle de croissance précis propre aux huîtres sur des organismes actuels. Cela est indispensable pour pouvoir relier la fluctuation des paramètres environnementaux enregistrés dans le milieu avec les analyses sclérochronologiques et géochimiques de la coquille. Dans ce but, des coquilles ont été élevées dans des sites expérimentaux dans lesquels les paramètres environnementaux ont été mesurés à haute résolution. Dans le but d'obtenir un calendrier interne à la coquille, des marquages chimiques au Mn^{2+} ont été réalisés, ces derniers étant révélés par la suite en cathodoluminescence (Lartaud et al., 2010c).

Ces résultats sont présentés dans l'article ci-dessous, publié à *Marine Biology* en 2019.



New insights into oyster high-resolution hinge growth patterns

Damien Huyghe^{1,2,3} · Marc de Rafelis² · Michel Ropert⁴ · Vincent Mouchi^{1,5} · Laurent Emmanuel⁵ · Maurice Renard⁵ · Franck Lartaud¹ Received: 19 October 2018 / Accepted: 2 March 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

While oyster shells are one of the most common mollusks used for the analysis of (paleo)environmental and (paleo)climatic records based on geochemical proxies, high-resolution growth rate changes still need to be determined. Promising previous works are restricted to small portions of shell sections due to difficulties in continuous growth increment revelation. Based on a mark and recapture experiment of *Magallana gigas* specimens reared in an intertidal area of Normandy (France) for 22 months, and a sclerochronological approach using cathodoluminescence microscopy, this study provides the longest high-resolution record of growth increments in oyster shells to date. Different growth patterns were identified likely related to the oyster age. After age 1 year, the formation of growth increments follows an expected tide-related model, leading to the mineralization of ~2 calcitic increments per day, together with growth rate changes at lunar and semi-lunar periodicities, and a seasonal trend with occasional growth breaks during winter when temperatures fall below ~6 °C. However, for oysters younger than 1 year, i.e., before reaching their sexual maturity, the growth increment analysis reveals unconventional patterns. In this case, oysters' growth is associated with either a large number (~5) or less than one increment per day depending on the period. This pattern is also associated with frequent growth cessations, although the growth rate of the shell is high at this period. Our results illustrate that the high-resolution sclerochronological approach is required for accurate paleoenvironmental reconstructions based on oyster shells.

Responsible Editor: A. Checa.

Reviewed by Undisclosed experts.

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00227-019-3496-2>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Franck Lartaud
franck.lartaud@obs-banyuls.fr

¹ Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire d'Ecogéochimie des Environnements Benthiques, LECOB, Observatoire Océanologique de Banyuls, 66650 Banyuls-sur-Mer, France

² Géosciences Environnement Toulouse, CNRS, IRD, Université Paul Sabatier Toulouse 3, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

³ Present Address: Centre de Géosciences, MINES ParisTech, PSL University, 35 rue St Honoré, 77305 Fontainebleau, France

⁴ Ifremer, Laboratoire Environnement Ressource de Normandie, Avenue du Général de Gaulle, BP 32, 14520 Port-en-Bessin, France

⁵ Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre Paris, ISTeP, 75005 Paris, France

Introduction

Bivalves inhabit a variety of different aquatic ecosystems, including freshwater, coastal, and deep-sea environments. They produce shell carbonate that both support the general shape of the organisms as well as protect soft tissues against biotic or abiotic threats. However, the shell is not produced consistently over time (Goodwin et al. 2003). Periodic slowdowns of growth, controlled by environmental triggers and/or endogenous mechanisms, result in the formation of growth lines, which separate the growth into regular time intervals of (sub)equal duration, the growth increments (Schöne 2008). This typically results in the formation of annual, lunar, daily, or tidal growth increments (Evans 1972; Schöne et al. 2003). The analysis of physical and chemical variations in the shell of organisms, and the temporal context in which they formed is called 'sclerochronology' (Hudson et al. 1976; Gröcke and Gillikin 2008). The sclerochronology of bivalve shells is widely used in ecological and (paleo) environmental studies. Growth increment counting provides a clue to estimating the life span of the organism, as for the 'Methuselah' bivalve *Arctica islandica* reaching 507 years

Published online: 09 March 2019

Springer

(Butler et al. 2013), together with a potential archive of the organism's environmental conditions (Schöne and Surge 2005). The latter raised a particular interest for shell material from inaccessible habitats (e.g., deep-sea hydrothermal vents, Schöne and Giere 2005; Nedoncelle et al. 2015) or for paleoclimatic reconstructions (Scourse et al. 2006; Butler et al. 2013; Schöne 2013). Additional geochemical proxies can also provide a complementary estimation of (past) water conditions, based on the analysis of stable isotopes and trace elements of the shell (Krantz et al. 1987; Dettman et al. 2004; Chauvaud et al. 2005; Ivany et al. 2008; Lartaud et al. 2010a). However, the accurate understanding of the growth pattern of calcifying mollusks and the accurate interpretation of geochemical studies require a robust identification of growth rate variations and possible periods of non biomineralization of the shell.

Among the species used in sclerochronological studies, oysters have been given particular attention. Seasonal growth rate changes can be observed based on morphological growth anomalies in the ligament area (Kirby et al. 1998), winter growth line revelation using acetate peels (Richardson et al. 1993), or natural cathodoluminescence fluctuations in modern (Langlet et al. 2006; Lartaud et al. 2010b; Doldan et al. 2018) and fossil shells (Kirby et al. 1998; Lartaud et al. 2006). Numerous studies using oxygen stable isotopes (Surge et al. 2001; Lartaud et al. 2010c; Ullmann et al. 2010; Tynan et al. 2014) or magnesium-calcium ratios (Surge and Lohmann 2008; Mouchi et al. 2013; Tynan et al. 2017) highlight the ability of oyster shells to record properly the environmental conditions, even in the fossil realm (Harzhauser et al. 2011; Bougeois et al. 2014; Huyghe et al. 2015). However, this environmental archive was shown to be altered in the shell by local environmental settings (Lartaud et al. 2010c) or by an age effect (Mouchi et al. 2013). Thus, the representativeness of mean temperatures estimated from the analyses of a single oyster hinge could be questioned. This suggests that a high-resolution investigation of growth patterns is required to better define the timing and temperature restrictions in mineralization of oyster shells. Moreover, such high-resolution studies are of paramount importance, as recent geochemical analysis methods tend to favor high spatial resolution measurements in shell materials (Meibom et al. 2007; Mouchi et al. 2013, 2018; Füllenbach et al. 2017).

Due to their economic value, the growth of the modern oyster *Magallana gigas* (former *Crassostrea gigas*) (Salvi and Mariottini 2017), has been investigated for decades. It has been found that the seasonal growth fluctuations of this species are primarily controlled by temperature, salinity, and food availability (e.g., Hall 1984; Brown 1988; Gangnery et al. 2003). However, a few studies have focused on the characterization and significance of the growth patterns over short periods. Based on the investigation of shell sections,

Langlet et al. (2006) suggested that *M. gigas* form growth increments at a daily periodicity, but this study was carried out in a Mediterranean lagoon where tides are reduced and oysters are continuously immersed. Other studies observed increments formed at semi-diurnal periods, likely produced by the tidal regime in intertidal areas of the Bay of Biscay, in Atlantic waters (Higuera-Ruiz and Elorza 2009). Both of these studies also revealed the existence of lower frequency growth changes: every 7 days in shells from the Mediterranean (Langlet et al. 2006) and within fortnight cycles in shells from the Bay of Biscay (Higuera-Ruiz and Elorza 2009). In both cases, only a small portion of the shell, thus a small period of time, was analyzed. To date, there is a lack of a continuous record of shell growth patterns in *M. gigas* to clearly define the growth dynamics at high-resolution.

To understand how the sclerochronological archive can be altered by environmental conditions or by the biologic activity of the organisms, we investigated the shell growth pattern of *M. gigas* at high-resolution over a long-term period (i.e., 22 months). To this aim, we developed a sclerochronological analysis based on cathodoluminescence increment counting. Oysters studied here come from the Baie des Veys (BDV), located in Normandy (France).

Materials and methods

The oyster *Magallana gigas*

Oysters of the species *Magallana gigas* live in shallow water and can tolerate large variations of water salinity, temperature, and turbidity. They are suspension feeders and filter principally phytoplanktonic (diatoms) and zooplanktonic species. These oysters are sequentially hermaphrodites and reach sexual maturity after 12–18 months of life in the studied area (Soletchnik et al. 1996). Reproduction occurs in the summer on the French Atlantic coast, but temperature generally remains too cold for reproduction in the BDV (Ropert et al. 2007). Thus, in the present study, we will consider specimens of less than 12 months as juveniles (i.e., before summer 2005) and specimens older than 12 months as adults.

Field site and samples

In this work, we analyzed oyster shells bred on a farming site of the IFREMER (Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer) located on the Normandy coast of the English Channel, at the Baie des Veys (BDV, 49°23.110'N 1°6.050'W; Fig. 1). The site is located in an open bay in a high-intertidal setting with a semi-diurnal tidal regime (Fig. 1). Oyster spat of the species *Magallana gigas* came from wild broodstock from the Arcachon

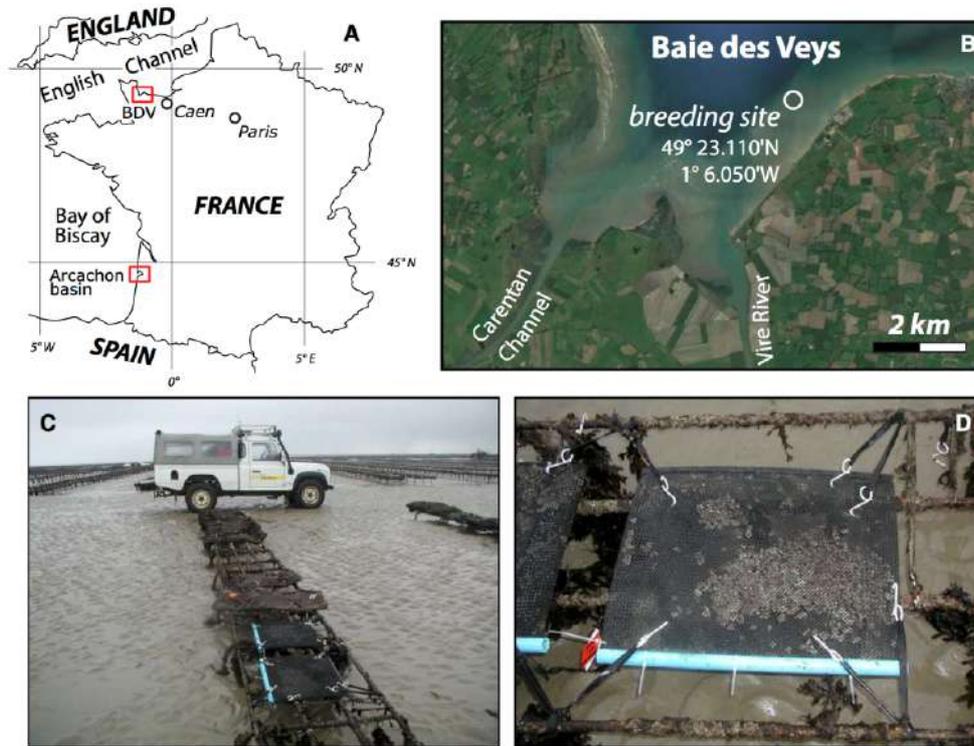


Fig. 1 a Location of the Arcachon basin where the juvenile oysters were recruited and of the breeding site (red rectangle) in Normandy, northwestern France. b Aerial photo of the Baie des Veys (BDV) and

geographic location of the breeding site. c Illustration of the disposition of the tables and pockets where oysters were bred. d Detail of c

basin, located on the French Atlantic facade (Fig. 1a). They were recruited from the summer 2004 oyster farm ponds and were collected on 01/28/2005, and transplanted to the BDV on 01/29/2005 (see Lartaud et al. 2010b for further details). Then, they were allowed to breed in oyster pockets arranged on submerged tables until November 2006 (Fig. 1). The tables were located 50 cm above the sediment. Young oysters (< 1 year) were bred in 0.5 × 0.5 m pockets. Adult oysters were moved to larger pockets (1 × 0.5 m). Thus, the density of oysters remained low in the pockets throughout the experiment allowing the oysters to grow freely.

During the rearing experiment time at BDV, seawater temperature, salinity, and water levels at the site were measured (data acquisition every 15 min) using a YSI multi-parameter probe attached to the oyster tables. Seawater samples for total chlorophyll *a* and pheopigment concentrations ($\mu\text{g l}^{-1}$) were sampled fortnightly and filtered through Whatman GF/F filters to estimate the trophic resources available for the oysters. Samplings were performed at low tide when tide coefficients were high, which guaranteed replicable conditions.

Mn²⁺ labeling and cathodoluminescence analysis

The growth rate of *M. gigas* shells can be determined through cathodoluminescence (CL) observations of the hinge area, which gathers both the complete ontogenetic record of oysters and the environmental conditions experienced throughout their life (Barbin et al. 2008; Barbin 2013; Lartaud, et al. 2010b). The CL phenomenon results from the interactions between a light-emitting centre (chemical element or impurity) and the atomic environment inside the crystal lattice during excitation by an electron gun (Machel et al. 1991; Barbin and Schvoerer 1997). In calcite, CL emission (~ 620 nm) is principally induced by the presence of Mn²⁺ trapped into the lattice during mineral growth (El Ali et al. 1993; de Rafelis et al. 2000). Mn²⁺ concentrations have been monitored in the BDV and showed reduced seasonal fluctuations (Lartaud et al. 2010b). This work showed that, in the BDV, natural CL fluctuation in the shells is not linked to seawater Mn concentration but rather to seawater temperature and shell growth rate.

For oysters, analysis of the hinge area is recommended instead of the whole shell section, as it gathers the growth history on a same shell portion. Moreover, the hinge is usually less impacted by shell boring species and algal deposits (Langlet et al. 2006; Lartaud et al. 2010b). In addition, the hinge portion located under the ligamental area is composed of a single and more resistant microstructure (i.e., foliated calcite, Carter 1980). This is why oyster hinges are more often the only shell region preserved in fossil remains and are more resistant to diagenetic alterations (Lartaud et al. 2006).

We stained the shells 15 times at regularly spaced intervals over the 22 months experiment at BDV using Mn^{2+} to obtain 15 temporal points of reference to measure shell growth increments, according to the approach described in Langlet et al. (2006) (Fig. 2). During low tide, the entire oyster pockets were immersed for 4 h in a tank filled with seawater sampled on site with the addition of 90 mg l^{-1} of manganese chloride tetrahydrate ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$). Once marked,

the pockets were immediately returned to the culture tables. Note that this protocol is not dangerous for oysters and does not affect their growth (Lartaud et al. 2010b).

Immediately after the final collection in November 2006, the specimens were sacrificed, and the shells were sectioned and mounted on slides for CL microscopy, as described in Lartaud et al. (2010b).

The slides were observed with a cold cathode (Cathodyne-OPEA, 15–20 kV and $200\text{--}400\text{ }\mu\text{A mm}^{-2}$ under a pressure of 0.05 Torr) to reveal both the natural luminescence variability in the shells and the Mn labels (Fig. 3). A Nikon D5000 (1400 ASA) camera was used for luminescence image acquisition with a constant exposure time of 20 s. The analysis of growth intervals was conducted using the CL-mounted photographs with Adobe Photoshop CS6 image processing software. Mounted photographs, providing a complete and detailed panorama of the hinge area, were used to generate luminescence spectra by means of ImageJ software (Fig. 3b). Luminescence analyses are

Fig. 2 Variations of the environmental parameters during 2005 and 2006, directly measured above the oyster tables. Temperature and salinity were measured every 15 mm. Chlorophyll *a* and pheopigment concentrations were measured fortnightly. The elevation of the water level above or below the oyster tables is reported for each high tide and low tide, as well as the daily emersion duration. The dotted line represents the top of the oyster tables

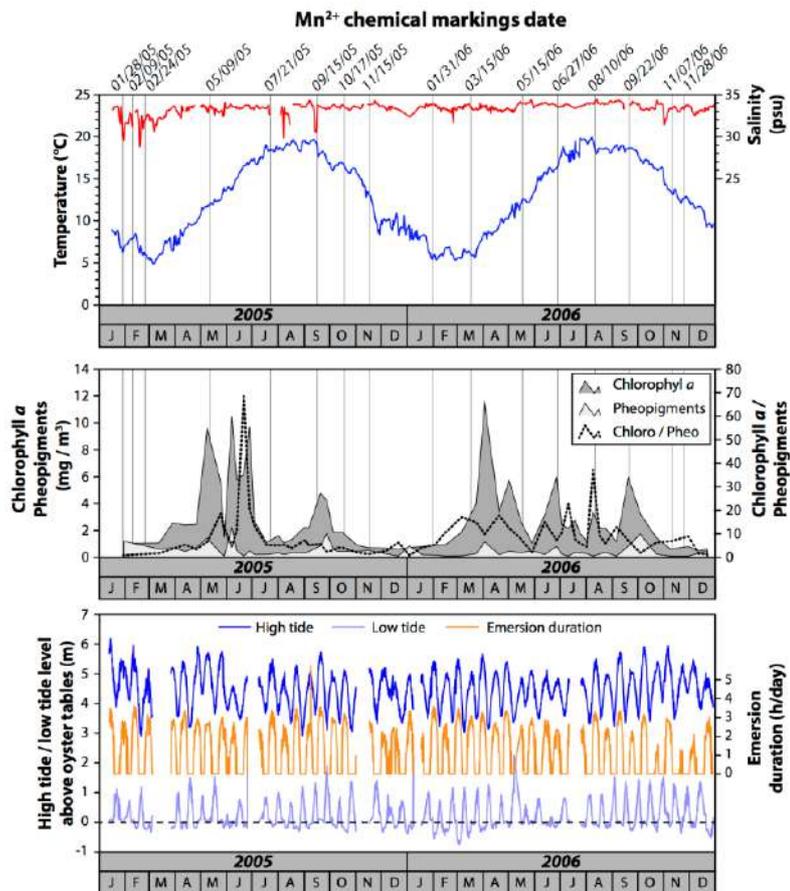
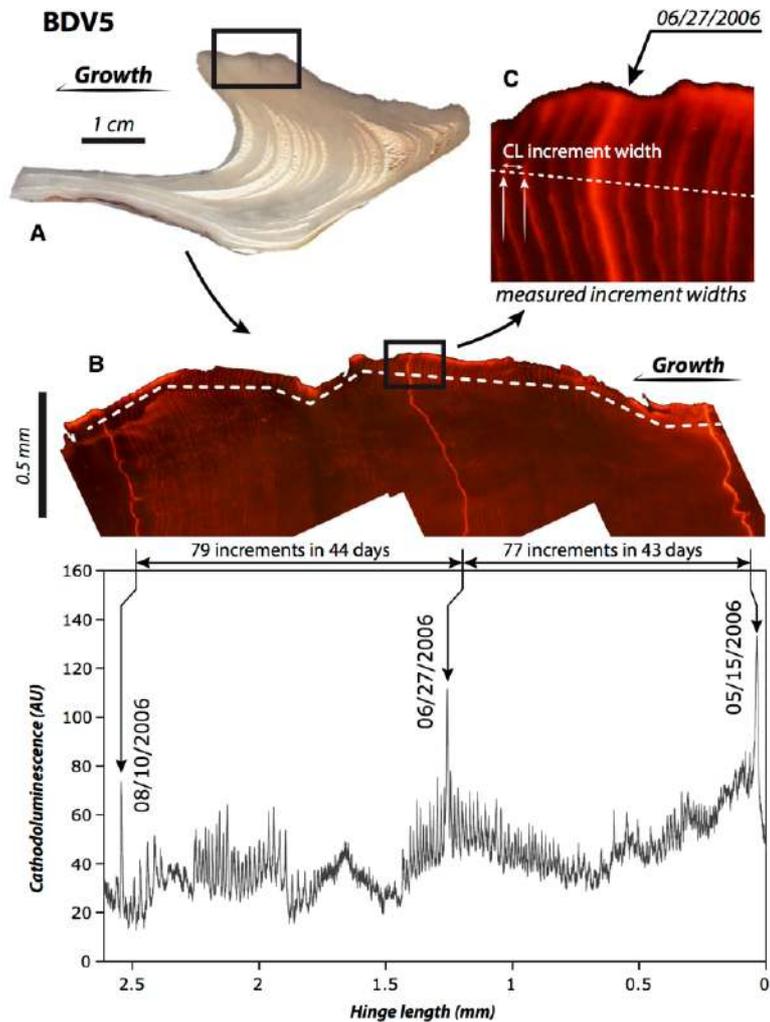


Fig. 3 Observation of the section of an oyster hinge (sample BDV5) under cathodoluminescence (CL). **a** Thick section of the whole hinge of the oyster. **b** Detail of part of the hinge observed under CL and the associated luminescence profile. Seventy-nine increments were counted in 44 days and 77 in the following 43 days. The dotted white line shows the analyzed profile. **c** Example of revelation of the chemical markings (high luminescence highlighted by the date of staining). Detail of the CL image illustrates the alternating bright and dull bands. The white arrows show one CL increment as the distance between two successive bright intervals



semi-quantitative, because each shell has its own heterogeneity, which makes luminescence intensity normalization impossible (Langlet, et al. 2006; Lietard and Pierre 2008). Luminescence intensity is, therefore, expressed in arbitrary units (AU).

For each shell, the Mn^{2+} marking recognition allowed us to transform CL spectra along a growth profile into a calendar profile (Lartaud et al. 2010b; Mouchi et al. 2013). The least-squares method for non-linear regression analysis, following the Levenberg–Marquardt method (Statistica software), was performed to estimate the parameters of the Von Bertalanffy relationship of oyster hinges growth. This equation enables the estimation of ontogenetic ages from shell hinge lengths:

$$L_t = L_{\infty} (1 - e^{-k(t-t_0)}), \quad (1)$$

where L_t is the hinge shell length (mm) at time t (in years), L_{∞} is the maximum hinge shell length (mm), t_0 (in years) is the setting size and k is a time constant. It is then possible to determine the maximum size of the shell, as a linear relationship between hinge length and shell length size that was previously shown for oysters at the BDV (Lartaud et al. 2010b).

Analysis of the shell growth rate at higher resolution (i.e., at the scale of the calcite increment) corresponded to the study of micrometric alternations between highly luminescent and dull calcite CL increments (Fig. 3c). We defined a pair of bright-dull bands observed under CL as a CL increment. We counted the number of these pairs of bright-dull increments and measured the width between two successive bright increments with ImageJ to build sclerochronological

profiles and determine high-resolution growth patterns of the shells throughout their lives (Nedoncelle et al. 2013).

Principal component analysis

To examine which parameters controls the growth of oysters at high resolution, a Principal Component Analysis (PCA) was carried out using the software Matlab. The PCA was performed based on increment width fluctuation with respect to mean daily temperature, salinity, immersion duration, high tide level, and low tide level.

Fast Fourier Transform analysis

The variability in growth increment width was analyzed via a spectral analysis, based on Fast Fourier Transform (FFT). In MATLAB, we used the multi-taper method (Thomson 1982) and robust red noise modeling, as implemented in the singular spectrum analysis multi-taper method (SSA-MTM) toolkit (Ghil et al. 2002).

Mann–Whitney test

The Mann–Whitney test was used for comparison between mean growth rate between winter and summer, and to determine if these values are statistically different or not. Before using this non-parametric test, the non-respect of the normality and homoscedasticity conditions was checked using the Shapiro and Bartlett tests, respectively.

Results

Fluctuation Baie des Veys environmental parameters

We report the fluctuation of temperature, salinity, chlorophyll *a*, pheopigment concentration, and tides measured in the BDV on Fig. 2. The temperature exhibited seasonal cyclic variations with minimum and maximum values of 5 °C between January and March and 20 °C from July to September, respectively. Salinity remained almost constant throughout the year at a value of ~33–34 psu with isolated transient decreases (~29–31 psu) due to freshwater input in response to elevated rainfall events.

Concentrations of chlorophyll *a* and pheopigments, assumed the proxies of food available for oysters, are also reported in Fig. 2. Pheopigment concentrations remained low (<2 mg/m³) during the whole interval compared to chlorophyll *a* concentrations, which fluctuated between 0.5 mg/m³ and 11.5 mg/m³. The higher concentrations were reached during phytoplanktonic blooms, which occurred mainly during spring. We also calculated the ratio between chlorophyll

a and pheopigment concentration, which is related to the quality of food for oysters (Le Guitton et al. 2015; Belley et al. 2016). This ratio is mostly driven by the concentration in chlorophyll *a* and is, thus, high during spring and the end of summer and low during winter.

Variations in the high tide level ranged between 3 and 6 m (mean = 4 m) above the oyster tables, whereas the low tides ranged between -0.5 and 2 m (mean = 0.5 m) (Fig. 3). Thus, oysters remained completely immersed when tidal coefficients were low and could be exposed during 3 h when tidal coefficients were high.

General trends of hinge growth rates

The cumulative change of the hinge lengths measured between the successive markings on 11 shells is reported in Fig. 4. It highlights that the total hinge lengths ranged between 13 and 21 mm after 22 months of growth. The growth of all oyster shells followed a Von Bertalanffy model ($r = +0.99$, $p = 0.01$, $n = 157$), with a fast growth rate during the beginning of their lives and a progressive slowing of growth as they mature, as observed for other oysters (Bayne and Newell 1983; Mitchell et al. 2000). The Von Bertalanffy growth function revealed an expected maximum hinge length of 27.6 mm for *M. gigas* shells at BDV. These measurements yield similar results to many other works on oysters including previous investigations in the BDV (Larraud et al. 2010b), suggesting that the growth of the studied oysters was not disrupted by any unusual environmental or endogenous factors.

Figure 5 presents the variation of the mean growth rate of the 11 oyster hinges between the successive Mn²⁺ markings and the mean daily seawater temperature. The general pattern of growth exhibited seasonal variations. The first part of the profile (i.e., February 2005) showed high variability in growth rates, leading to low values (mean of 25 ± 15 µm/day) immediately after transplantation. Very high values were observed during the rest of the month (120 ± 60 µm/day). During the rest of 2005, mean growth rate fell to $\sim 20 \pm 7$ µm/day from March to July and then increased during summer, with a maximum of $\sim 50 \pm 13$ µm/day observed in September–October. Then, shell growth decreased during the winter to minimum values of 8 ± 2 µm/day in February 2006, followed by a slightly but significant increase through the summer of 2006, reaching 24 ± 8 µm/day. Mann–Whitney *U* test ($n = 81$, $p < 0.001$) revealed that this increase between winter and summer values is statistically significant. The mean growth rate immediately before collection in November 2006 was 12 ± 5 µm/day.

Figure 6 presents correlations between the mean growth rates and the mean temperature as well as the chlorophyll *a* concentration, calculated between the markings. Growth rate changes were consistent with the seasonal pattern of

Fig. 4 Size-at-age and Von Bertalanffy growth model estimated for *Magallana gigas* at the Baie des Veys (Normandy, France) based on 11 oyster hinge analyses. Growth is fast during the first year of life and then decreases through time. A significant variability is observed between the 11 shells and could be related to inter-specific variability. Black dots show the date of the 15 chemical markings and the date of death is reported. The hinge length refers to the length measured in the Baie des Veys, after transplantation from the Arcachon Basin

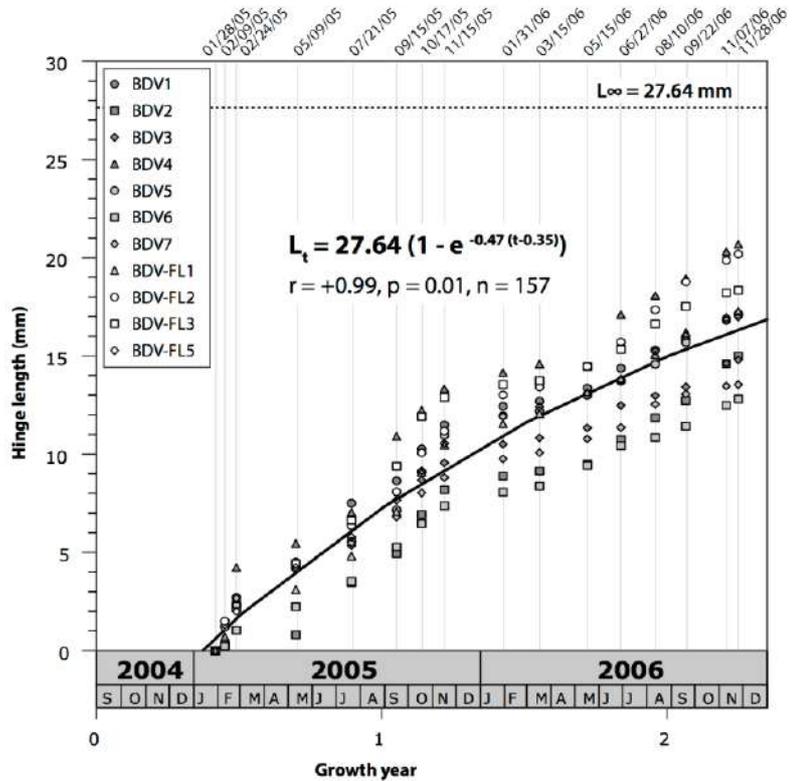
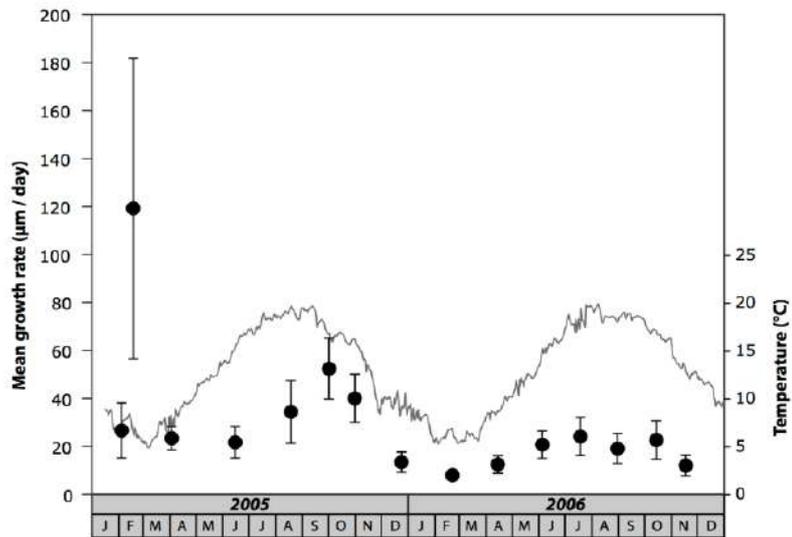


Fig. 5 Variations of the mean growth rate and mean daily temperature calculated for the intervals between successive Mn^{2+} markings in the Baie des Veys during 2005 and 2006. The growth rate of the oysters was determined from measurements on cathodoluminescence images of the hinge between two consecutive chemical markings. The vertical bars correspond to the standard deviation of the growth rate determined from the measurements on 11 individuals



seawater temperatures, except for the youngest part (i.e., during the second half of February 2005), which showed high variability and high values in shell growth rates although

temperatures remained low. Growth outlier of February 2005 was removed from comparison with the environmental parameters. A low but positive correlation was observed

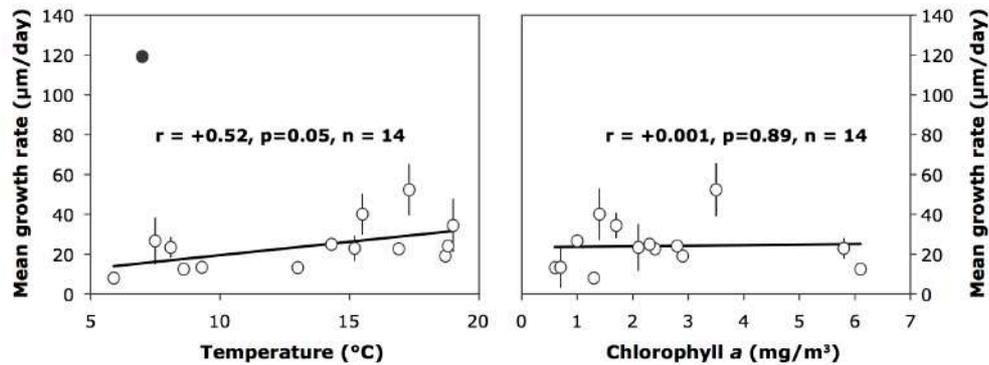


Fig. 6 Determination of the relationships between temperature and growth rate and chlorophyll *a* and growth rate of oysters. The black dot represents the growth peak of February 2005 and is not considered in the correlation. Correlations were tested using Spearman coefficients

between the mean shell growth rates and temperatures (Least mean squares regression, $r = +0.52$, $p = 0.05$; Fig. 6), and highlights that the extreme growth value of February 2005 is, thus, non-influenced by temperature variations (Fig. 6).

Unfortunately, chlorophyll *a* was not monitored during the high growth rate value of February 2005, but, in the rest of the whole experiment, there was no relationship with shell growth rate (Least mean squares regression, $r = +0.001$, $p = 0.89$; Fig. 6), suggesting that this parameter has a lower influence on the shell growth rate compared to temperature.

High-resolution growth patterns

Several specimens revealed a quasi-continuous record of CL increments during the 2 year monitoring, and we counted the number of increments and measured the fluctuation of the increment widths for nine shells when CL observations were of quality (Table 1). The inferred sclerochronological profiles are presented in Fig. 7 for samples BDV3 and BDV5, which present the most complete record (Table 1). Positions of Mn^{2+} chronological markings are reported in Fig. 7. The overall pattern of increment widths observed on Fig. 7 has five distinct periods. During the first period, in February 2005, the mean increment width was intermediate ($31 \pm 14 \mu\text{m}$ for BDV3 and $17 \pm 5 \mu\text{m}$ for BDV5) and increased during a second period from March to September ($45 \pm 24 \mu\text{m}$ for BDV3 and $50 \pm 19 \mu\text{m}$ for BDV5). Then, a third period showed a decrease in increment width from September 2005 to November 2005, reaching $32 \pm 20 \mu\text{m}$ for BDV3 and $32 \pm 10 \mu\text{m}$ for BDV5. Although the identification and measurement of increment widths were not possible for BDV3 from November 2005 to March 2006, due to very dull luminescence of the hinge, specimen BDV5 allowed increment counting to the end of January 2006. This fourth period corresponds to the

beginning of winter and was marked by low mean increment width values ($10 \pm 6 \mu\text{m}$). No measurements were possible from February to May 2006 for specimen BDV5, because the width between two successive increments was too small to be clearly distinguishable from each other. For BDV3, values remained low from March to May 2006 (mean of $9 \pm 3 \mu\text{m}/\text{inc.}$), but displayed higher fluctuations (from 5 to $20 \mu\text{m}/\text{inc.}$) compared to the beginning of winter. During the fifth period (May to November 2006), the mean value of increment widths was high (mean of $20 \pm 9 \mu\text{m}$ for BDV3 and $18 \pm 8 \mu\text{m}$ for BDV5) and highly variable (between 3 and $58 \mu\text{m}$).

The number of CL increments secreted per day (inc./day) between two successive chemical markings was estimated from the analysis of nine shells (Table 1) and is reported for samples BDV3 and BDV5 on Fig. 7. The mean number of increments per day was variable according to the period considered. First, during February, a mean of $5.2 \pm 2.2 \text{ inc./day}$ was calculated. The formation of infra-daily increments was highlighted by the duplication of the staining on 02/09/2005 (Fig. 8), corresponding to increment mineralization in less than 4 h, the duration of the Mn^{2+} bath. From the end of February to September 2005, a mean of $0.8 \pm 0.1 \text{ inc./day}$ was secreted. From September to November 2005, the number of increments per day increased to 1.7 ± 0.1 . During the following winter and the beginning of spring, when increment counting was possible from November 2005 to January 2006 and from March to May 2006, the daily biomineralization rhythm fell to $1.6 \pm 0.1 \text{ inc./day}$. Finally, from May to November 2006, $1.8 \pm 0.2 \text{ inc./day}$ were secreted. Except for February 2005, where numerous infra-daily increments occurred, the number of increment formed per day during the adult period (~ 2 increments per day) was significantly higher than in the oysters of < 1 year old (> 1 increment per day) (Student test, $n = 34$, $p < 0.001$).

Table 1 Number of CL increments counted between consecutive chemical markings and determination of the mean number of increments mineralized per day for each interval

	02/09/05	02/24/05	05/09/05	07/21/05	09/15/05	10/17/05	11/15/05	03/15/06	05/15/06	06/27/06	08/10/06	09/22/06
BDV2	–	–	56	51	53	–	–	–	–	–	68	85
BDV3	89	56	53	46	57	52	–	94	77	79	–	–
BDV4	116	54	60	43	64	49	–	–	–	–	–	–
BDV5	68	54	54	52	61	54	123	–	77	79	80	92
BDV6	38	41	43	52	55	47	–	83	70	–	67	70
BDV-FL1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	81	–
BDV-FL2	–	–	–	–	–	–	–	–	61	82	76	–
BDV-FL3	–	–	–	–	–	–	–	–	75	76	–	–
BDV-FL5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	73	–	–
Increment mean	77.75	51.25	53.2	48.8	58.0	50.5	123.0	88.5	72.0	77.8	74.4	82.33
Standard deviation	32.9	6.8	6.3	4.1	4.5	3.1	–	7.8	6.8	3.4	6.6	11.2
Number of days	15	74	73	56	32	29	77	61	43	44	43	46
Increments/day	5.2	0.7	0.7	0.9	1.8	1.7	1.6	1.4	1.7	1.8	1.7	1.8
Standard deviation	2.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	–	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2

Discussion

Drivers of oyster shell growth

The analysis of growth increments formed during a 22 month in situ experiment revealed three distinct patterns. During February 2005, the oysters mineralized more than 5 increments per day. From the end of February to September 2005, corresponding to oysters aged 6–12 months, less than one increment per day was mineralized, with variability in the increment width. During the third period (September 2005–November 2006), corresponding to oysters more than 1 year old, shells formed almost two increments per day, likely tide-related, as BDV has a semi-diurnal tide regime.

Circatidal growth patterns are frequently observed in bivalves from intertidal areas, such as the cockle *Cerastoderma edule* (Mahé et al. 2010), the mussel *Mytilus edulis* (Richardson 1989), and the clam *Chione cortezi* (Schöne et al. 2002a). Circatidal structures result from shell accretion during high tides, associated with the periods of active pumping in well-oxygenated waters, and growth cessation at low tides, during aerial exposure, when animals close their shells tightly leading to anaerobic conditions and internal pH modifications (Lutz and Rhoads 1977). Based on the microscopic observations of small portions of shell sections deposited during spring, the increments of ~ 10 µm found by Higuera-Ruiz and Elorza (2009) in the hinge area of *M. gigas* shells from intertidal zones of the Bay of Biscay were attributed to tidal periodicity. Our results, thus, support the growth model defined by these authors, adding an observation of growth increment over a long period (i.e., > 1 year). It is interesting to note that both bright and dull CL increments are formed during one tidal cycle. However, at this stage, it is unclear if a bright band corresponds to the flood or ebb current or, as oysters are not necessarily emerged at each tide in the studied area, to the maximum or minimum tide levels. Moreover, the process that drives the mineralization of bright and dull increments seems to be more difficult to explain during the youngest part of the life of the oysters, as they are able to mineralize two bright growth lines, i.e., two CL growth lines in a tank where tides are not recorded. It implies that processes other than environmental ones, probably related to biological factors, influence the mineralization of the CL increments. It also confirms that, at this scale, bright and dull intervals are not related to natural fluctuation of the Mn²⁺ concentration in seawater.

Our results contrast with the observations made by Langlet et al. (2006), which showed a single CL increment formed per day in *M. gigas* shells from Thau lagoon on the Mediterranean coast. In this area where tide fluctuations

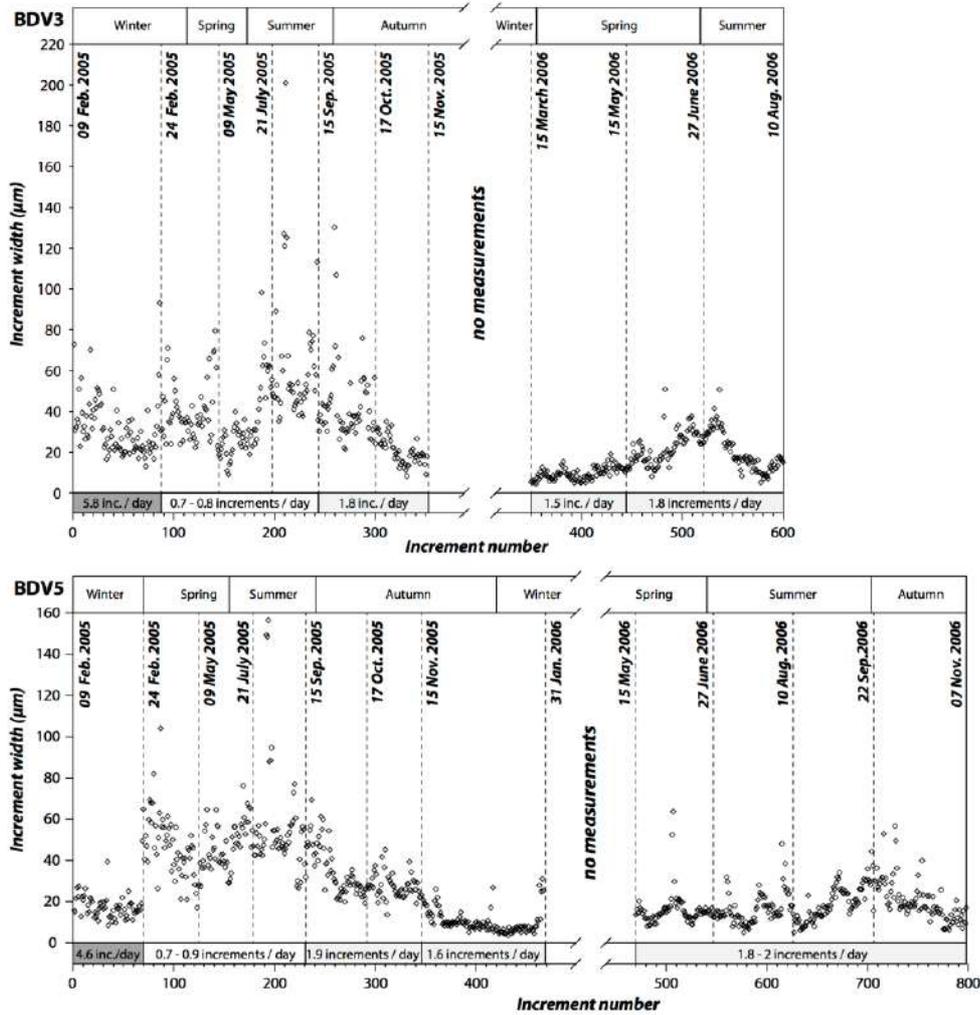


Fig. 7 CL increment width changes in the hinge of two *M. gigas* shells for samples BDV3 and BDV5. The mean number of increments formed per day between two successive markings was calculated

are only a few centimeters, oysters remain continuously submerged. Thus, a complex combination of other parameters, particularly evaporation and wind regimes, including the diurnal cycle of wind velocity (Bouin et al. 2012), together with the functioning of artificial channels connecting to Mediterranean seawaters, substantially modify the hydrology of the lagoon and can generate daily rather than tidal changes in the water masses (Audouin 1962).

Based on the observations described above, we can assume that oysters form two increments per day during the second year of life in our study. Thus, the decrease observed of this ratio to 1.5–1.6 inc./day during the winter-to-early spring period, a time when shell growth rate was reduced,

suggests (1) that all CL growth increments may not be countable due to extremely reduced width and brightness and/or (2) not all increments are formed related to occasional growth breaks. CL increments were clearly distinguishable during the March to May 2006 period. Thus, the fact that oysters mineralize less than 2 inc./day cannot be explained by inaccurate observation of the shell. Thus, one can argue in favor of the second hypothesis. Occasional growth cessations are consistent with the model described by Schöne (2008) for shells from high-intertidal areas, leading to an incomplete record for several days. Observations done on the shell of the bivalve *C. cortezi* demonstrated that growth is slower during spring cool nights (Schöne et al. 2002a). The

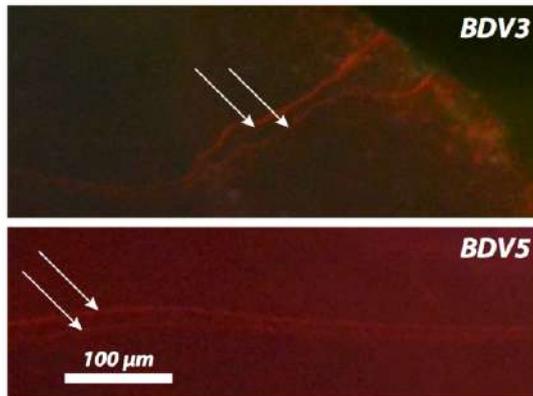


Fig. 8 The staining of 02/09/05 appears twice, which corresponds to increment formation in less than 4 h

growth cessations observed during winter and spring for *M. gigas* could reflect these kinds of stressful conditions corresponding to occasional but significantly lower temperatures.

We analyzed the variability in growth increment width via FFT spectral analysis. Based on tide-related growth increments (i.e., 2 inc./day), this analysis revealed two periodicities of 64 and 28–32 increments corresponding to growth rhythms of 32 and 14–16 days. The ~15 day frequency relates to the fortnight cycle, while the 32 day frequency can be attributed to the synodic lunar cycle (29.5 days). Similar growth patterns have been observed in the Mg/Ca ratio of *M. gigas* oyster shells (Higuera-Ruiz and Elorza 2009; Mouchi et al. 2013) and are likely highlighted by the formation of dark/clear bands in the umbo (Higuera-Ruiz and Elorza 2009). However, to date, the description of such growth patterns in the shell mineralization has not been performed for such an extended period of time. Lunar cycles in the shell mineralization can be related to valve activity, with an increase in the duration of valve opening during highest tides and a decrease during the lowest ones (Tran et al. 2011), and/or the role of current velocity changes, which modify food availability (Clark 2005; Lartaud et al. 2010a).

For BDV3 and BDV5, a comparison of the variability of CL increment width when ~2 increments were mineralized per day and the high tide sea level reveals that both for the autumn 2005 and spring to autumn 2006 periods, the larger increment width correlates most of the time with periods of lower high tide levels (Fig. 9; reversed scale), that occur a few days after neap tides in the BDV. In contrast, a narrow increment width coincides with higher high tide levels, which occur just after spring tides. However, we note two exceptions: the full moon of the 09/18/05 and the new moon of the 09/22/06, when large increment widths are observed. Contrary to the descriptions made by Schöne (2008) in

high-intertidal areas, oyster shell production is favored at neap tides compared with spring tides. This is consistent with the pattern proposed by Ohno (1989) for oyster shells from mid- to low-intertidal settings, as also illustrated by observations on *C. cortezi* (Schöne et al. 2002a) and *Adamsium colbecki* (Lartaud et al. 2010a).

To test these assumptions and to better determine the causes of the increment widths fluctuation, we analyzed the relationship between this parameter and the mean daily temperature, salinity, immersion duration, high tide level, and low tide level for samples BDV3 and BDV5 for periods when ~2 increments were mineralized per day using a Principal Component Analysis (PCA; Fig. 10). This analysis indicated that increment width is not correlated with salinity variations, immersion duration, high tide level, or low tide level for both oysters. However, it highlights a correlation with temperature, which was greater during 2005 than 2006.

Thus, seawater temperature variation seems to be the most important factor controlling increment width. There is also evidence that the seasonal changes in growth rates are primarily driven by temperature (Fig. 5), and various studies report the role of temperature in increment width variation, such as for the giant clam *Hippopus hippopus* (Schwartzmann et al. 2011) or the king scallop *Pecten maximus* (Chauvaud et al. 1998). At the CL increment width resolution, this relationship is obvious for 2005 but less for 2006, where increment width fluctuation seems to be correlated with high tide level (Fig. 9). Thus, temperature changes in the BDV seawaters alone cannot explain small-scale growth variability in oyster shells. Cloern (1991) showed that, during spring tides, phytoplankton concentration is dissipated by current flow velocity, which could lead to less available food and/or more energy consumption for shell growth during this period. Phytoplankton concentration can, therefore, appear as a secondary growth driver, when temperature is not a limiting factor.

Winter and early spring growth

The winter and spring periods of the second year are characterized by a slight decrease in the number of increments mineralized each day compared to the summer period (Fig. 7). We observe that the decrease in shell growth during the winter results from both a decrease in the number of increments and the deposition of narrower increments (Fig. 5 and 7). This decrease in growth rate, likely related to the relationship between oyster shell growth and temperature and, possibly, in a second order to food availability, has already been documented for oyster species and in particular for *M. gigas* (Brown and Hartwick 1988; Mitchell et al. 2000). The minimum temperature at which oysters stop mineralizing their shells is, however,

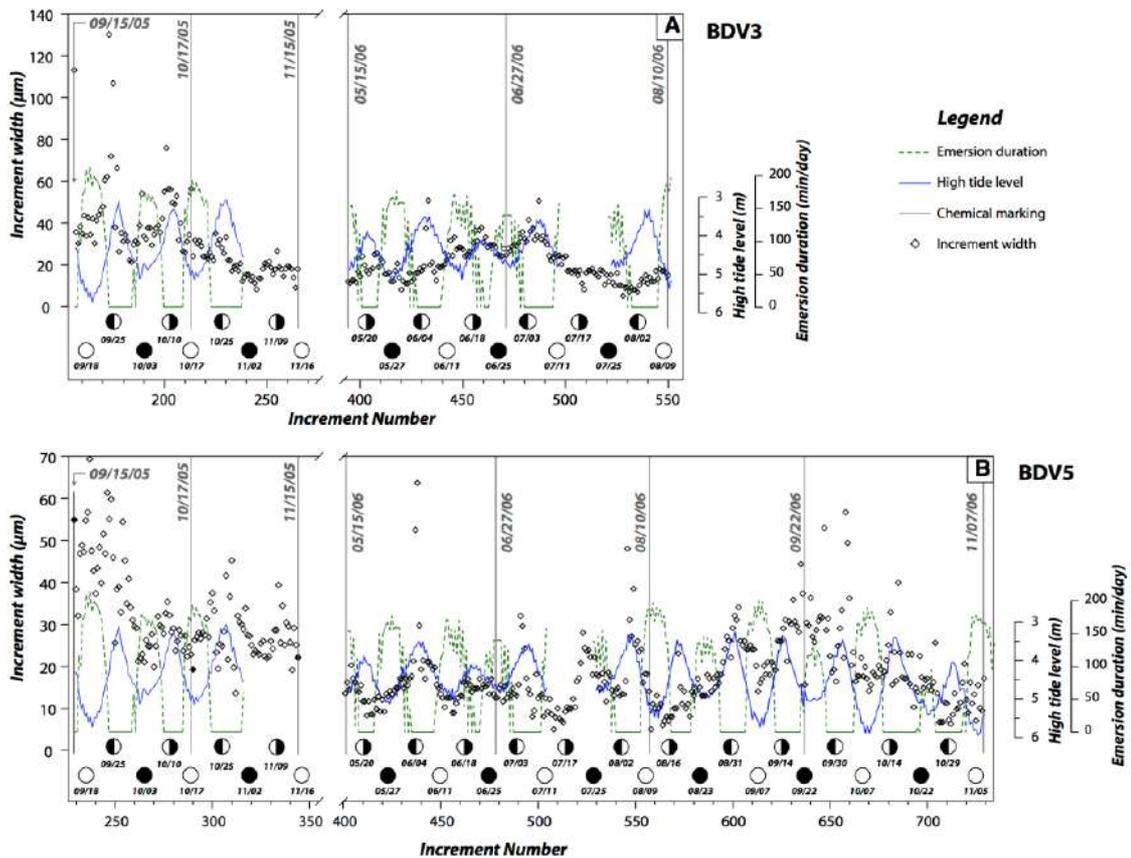


Fig. 9 Correlation between increment widths and sea surface temperature for periods when ~2 increments per day are mineralized in 2005 and in 2006 for **a** sample BDV 3 and **b** sample BDV5. Note that the

scale of the high tide level is inverted for a better visualization of the correlation with increment width fluctuations

subjected to debate. Quayle (1988) and Kirby et al. (1998) set this temperature boundary near 10 °C from the study of modern Eastern and Pacific oyster specimens. According to Ullmann et al. (2010), oysters should stop biomineralization when seawater temperature is below 6 °C. Here, we observed that oysters mineralize their shells even during winter (Fig. 4). In the BDV, the coldest interval occurred between the markings of the end of January and March, with a mean temperature of 5.9 °C (Fig. 5). Between these two markings, temperatures ranged between 6.8 and 5 °C. Thus, it is likely that oysters are able to mineralize their shells at least to a temperature of 6.8 °C and even possibly to ~5 °C. This observation is of crucial importance for paleoenvironmental reconstructions, because it shows that oysters are potentially good indicators for estimating cold seawater temperatures, as low as ~6 °C.

Juvenile growth patterns

In our study, during most of the first year of their life, i.e., before reaching their sexual maturity (January–September 2005), oysters exhibited completely different shell growth patterns compared with the rest of the studied life history. Increment counting pointed out the formation of several increments each day (mean of $\sim 5 \pm 2$ inc./day) in February 2005. Then, from March to September 2005, less than one increment mineralized per day instead of two in the adult period (see above). Although we have only one cohort—which limits extrapolations to a general feature at the species level—this different pattern during the juvenile stage was observed for all shells analyzed. CL increments were easily identifiable and bias in increment counting cannot explain this observation. Measurements of the environmental parameters (temperature, salinity, and food availability)

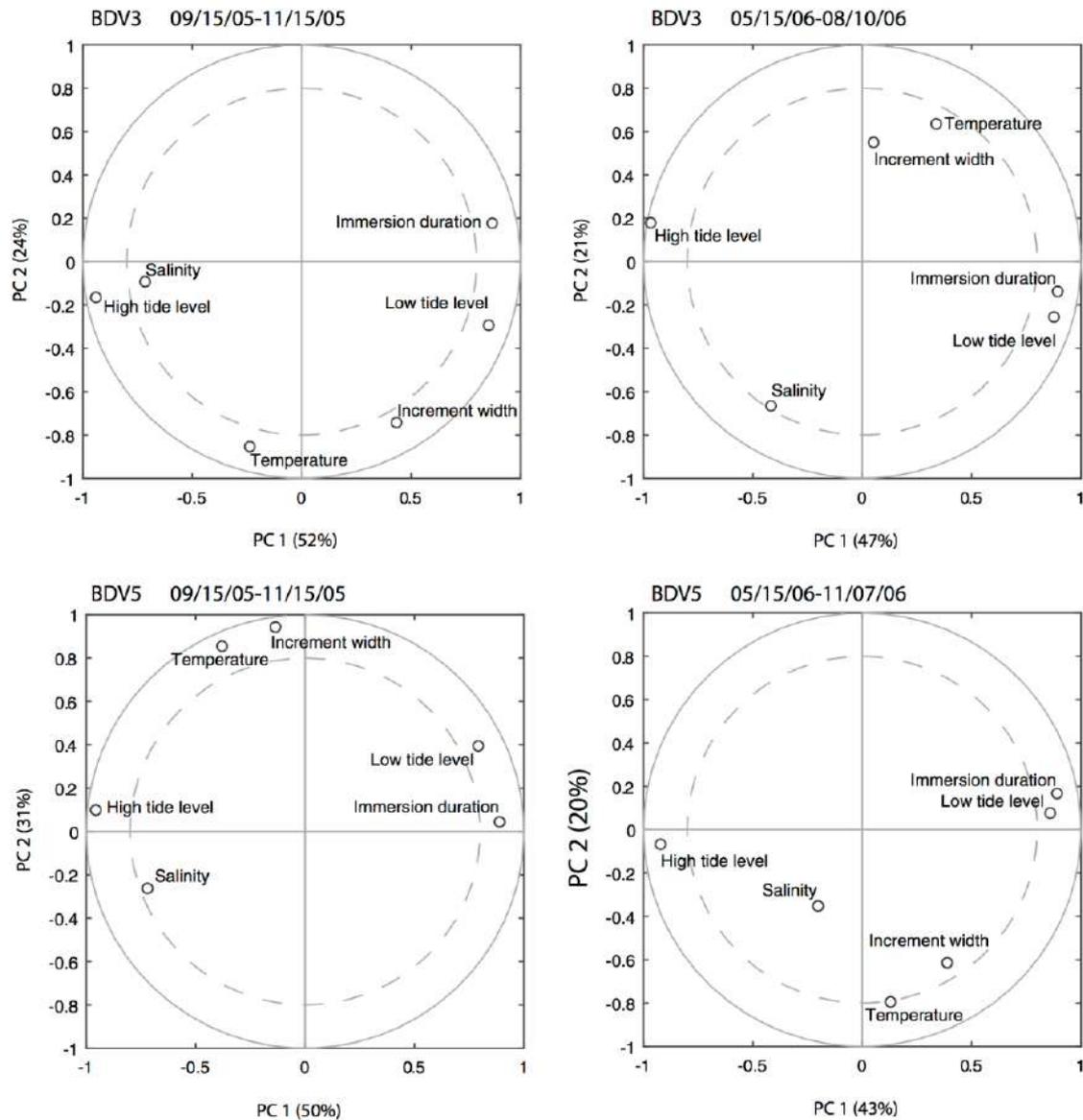


Fig. 10 Principal component analysis for samples BDV3 and BDV5 during the intervals when ~2 increments are mineralized per day. We tested the relationship between the increment width and mean daily temperature, salinity, immersion duration, high tide level, and low tide level

do not indicate different specific conditions compared to the second year of the experiment (Fig. 2) and no elevated mortality (> 10%) was reported in the BDV breeding station during the experiment (Mary et al. 2006; Ropert et al. 2007).

Nearly one growth increment mineralized per day has also been reported in the shell of the bivalve *C. cortezi* (Goodwin et al. 2001; Schöne et al. 2002b), but, to date the drivers

remain unknown. Interestingly, the formation of numerous growth increments per day during the February 2005 period coincides with high shell growth rates (Fig. 4). This pattern could be the consequence of unusual environmental conditions in the BDV during February 2005, but the parameters monitored do not exhibit any such anomalies. In addition, a similar high shell growth rate has been identified in other

oysters bred in different sites on the French Atlantic coast and coming from the same spat as the ones analyzed in this work (Lartaud et al., 2010b). However, in the other sites, the growth peak occurred when the oysters were 3–4 months older (i.e., during the spring). Moreover, the hinge length mineralized between 02/09/05 and 02/24/05, which varies significantly according to the individuals, is a function of the number of increments produced (Fig. 11). It is, thus, difficult to directly relate the shell growth of oysters to environmental parameters during this period, and should rather imply internal biological processes such as physiological factors and/or genetic features, as suggested by Rodland et al. (2006) based on the analysis of behavior patterns of bivalves at ultradian time-scales.

From the end of February to September 2005, the absence of a bi-daily rhythm in increment formation corresponds to periodic growth cessations. However, during the first year of life, increment widths are larger compared to the second year of life (Fig. 7), which is consistent with a Von Bertalanffy growth model (Berthome et al. 1986; Brown and Hartwick 1988; Mitchell et al. 2000). This suggests that shells grew more rapidly, but less frequently during the first months of life, corresponding to a fast growth but not at each tide (i.e., less than half of the tidal increments are recorded).

It is still unclear why young oysters exhibit such growth patterns, with a growth history more discontinuous than during the adult phase. The impact of energy budget allocation to sexual reproduction and gamete production instead of shell mineralization cannot be invoked as a possible cause, as oysters had not yet reached sexual maturity in the spring of 2005. This metabolic trait occurs after 12–18 months of life (Soletchnik et al. 1996). However, this emphasizes the importance of input provided

by a sclerochronological approach, compared to measurements resulting from mark and recapture techniques only, because the former provides a better description of growth evolution at fine scale. Thus, oysters have a more complete record of their environmental conditions after the first year of life and more precisely during summer and autumn periods, with less growth breaks and shell biomineralization during each tide.

Conclusions

Based on a cathodoluminescence approach, this study provides the longest high-resolution record of growth in oyster shells, showing two distinct patterns. The general feature is the formation of circatidal CL growth increments, composed of a pair of bright/dull luminescent bands likely tide-related, and associated with semi-lunar and lunar growth rate changes. A seasonal trend shows growth rate decrease, with growth cessations in winter, even if oysters are able to mineralize at temperatures of ~5 °C. In addition, our in situ experiment suggests variable growth patterns during the first months of life, characterized by either (1) numerous infra-daily growth increments or (2) frequent growth breaks during the younger period (below 1 year old), despite high annual shell growth rates. These unconventional growth patterns require further investigations.

Considering the contribution of CL analysis in growth increment revelation, these results are of particular interest for ecological studies of bivalves in general and oysters in particular, but also for the use of the shells as (paleo)environmental proxies. Indeed, shell growth rate changes and growth cessations at high-resolution should be taken into account for paleoclimatic reconstructions based on growth indices or geochemical proxies. The numerous growth cessations observed during the first months of life can lead to misinterpretations in the reconstruction of environmental conditions. Therefore, we recommend to avoid sampling this period in further paleoenvironmental and paleoclimatic studies.

Acknowledgements This work was financially supported by the ANR Amor 'Data Model Reconstruction of the Cenozoic Climate' and the BQR project from Sorbonne Université, 'High frequency to very high frequency recordings of environmental changes to climate by biomineralization.' Special thanks may be due to Brian Mitchell for improving the English of the manuscript. Thoughtful comments by Editor A. Checa and two anonymous reviewers helped to improve the original version of the manuscript.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

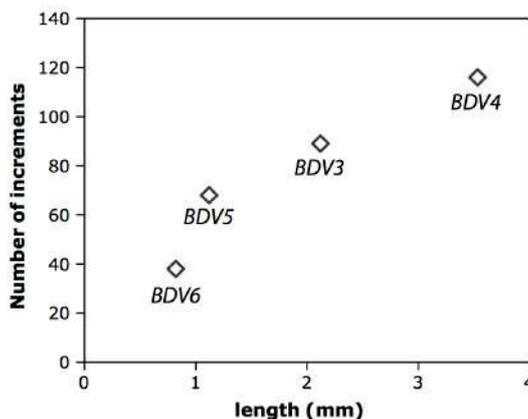


Fig. 11 Correlation between the number of increments and the length of carbonate mineralized in the hinge area between the markings of 02/09/05 and 02/24/05

Ethical approval All applicable international, national, and/or institutional guidelines for the care and use of animals were followed.

References

- Audouin J (1962) Hydrologie de l'étang de Thau. Rev Trav Inst Pech Marit 26(2):5–104
- Barbin V (2013) Application of cathodoluminescence microscopy to recent and past biological materials: a decade of progress. Mineral Petrol 107(3):353–362
- Barbin V, Schvoerer M (1997) Cathodoluminescence and geosciences. C R Acad Sci Paris 325:157–169
- Barbin V, Ramseyer K, Elfman M (2008) Biological record of added manganese in seawater: a new efficient tool to mark in vivo growth lines in the oyster species *Crassostrea gigas*. Int J Earth Sci 97(1):193–199
- Bayne BL, Newell RIE (1983) Physiological energetics of marine molluscs. In: Saleuddin ASM, Wilbur KM (eds) The Mollusca: physiology, part 1. Academic Press, Cambridge, pp 407–415
- Belley R, Snelgrove PV, Archambault P, Juniper SK (2016) Environmental drivers of benthic flux variation and ecosystem functioning in Salish Sea and Northeast Pacific sediments. PloS 11(3):e0151110
- Berthome JP, Prou J, Bodoy A (1986) Performances de croissance de l'huître creuse, *Crassostrea gigas* (Thunberg) dans le bassin d'élevage de Marennes-Oléron entre 1979 & 1982. Haliotis 15:183–192
- Bougeois L, de Rafelis M, Reichart GJ, de Nooijer LJ, 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
- Bouin MN, Caniaux G, Traulle O, Legain D, Le Moigne P (2012) Long-term heat exchanges over a Mediterranean lagoon. J Geophys R Atmospheres 117(D23):1–18
- Brown JR (1988) Multivariate analyses of the role of environmental factors in seasonal and site-related growth variation in the Pacific oyster *Crassostrea gigas*. Mar Ecol Prog Ser 45(3):225–236
- Brown JR, Hartwick EB (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
- Butler PG, Wanamaker AD Jr, Scourse JD, Richardson CA, Reynolds DJ (2013) Variability of marine climate on the North Icelandic Shelf in a 1357-year proxy archive based on growth increments in bivalve *Arctica islandica*. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol 373:141–151
- Carter JG (1980) Guide to bivalve shell microstructures. In: Rhoads DC, Lutz RA (eds) Skeletal growth of aquatic organisms. Plenum Press, New York, pp 645–673
- Chauvaud L, Thouzeau G, Paulet YM (1998) Effects of environmental factors on the daily growth rate of *Pecten maximus* juveniles in the Bay of Brest (France). J Exp Mar Biol Ecol 227(1):83–111
- Chauvaud L, Lorrain A, Dunbar RB, Paulet YM, Thouzeau G, Jean F, Guarini JM, Mucciarone D (2005) Shell of the Great Scallop *Pecten maximus* as a high frequency archive of paleoenvironmental change. Geochim Geophys Geosyst 6:1–34
- Clark GR (2005) Daily growth lines in some living Pectens (Mollusca: Bivalvia), and some applications in a fossil relative: time and tide will tell. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol 228(1):26–42
- Cloern JE (1991) Tidal stirring and phytoplankton bloom dynamics in an estuary. J Mar Res 49(1):203–221
- de Rafelis M, Renard M, Emmanuel L, Durlot C (2000) Apport de la cathodoluminescence à la connaissance de la spéciation du manganèse dans les carbonates pélagiques. C R Acad Sci Paris 330:391–398
- Dettman DL, Flessa KW, Roopnarine PD, Schöne BR, Goodwin DH (2004) The use of oxygen isotope variation in shells of estuarine mollusks as a quantitative record of seasonal and annual Colorado River discharge. Geochim Cosmochim Acta 68:1253–1263
- Doldan MS, de Rafelis M, Kroeck MA, Pascual MS, Morsan EM (2018) Age estimation of the oyster *Ostrea puelchana* determined from the hinge internal growth pattern. Mar Biol 165:119
- El Ali A, Barbin V, Calas G, Cervelle B, Ramseyer K, Bouroulec J (1993) Mn²⁺ activated luminescence in dolomite, calcite and magnesite: quantitative determination of manganese site distribution by EPR and CL spectroscopy. Chem Geol 104:189–202
- Evans JW (1972) Tidal growth increments in the cockle *Clinocardium nuttalli*. Science 176:416–417
- Füllenbach CS, Schöne BR, Shirai K, Takahata N, Ishida A, Sano Y (2017) Minute co-variations of Sr/Ca ratios and microstructures in the aragonitic shell of *Cerastoderma edule* (Bivalvia)—are geochemical variations at the ultra-scale masking potential environmental signals? Geochim Cosmochim Acta 205:256–271
- Gangnery A, Chabirand J-M, Lagarde F, Le Gall P, Oheix J, Bacher C, Buestel D (2003) Growth model of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, cultured in Thau Lagoon (Méditerranée, France). Aquaculture 2015:267–290
- Ghil M, Allen RM, Dettinger MD, Ide K, Kondrashov D, Mann ME, Robertson A, Saunders A, Tian Y, Varadi F, Yiou P (2002) Advanced spectral methods for climatic time series. Rev Geophys 40:31–341
- Goodwin DH, Flessa KW, Schöne BR, Dettman DL (2001) Cross-calibration of daily growth increments, stable isotope variation, and temperature in the gulf of California bivalve mollusk *Chione cortezi*: implications for paleoenvironmental analysis. Palaios 16:387–398
- Goodwin DH, Schöne BR, Dettman DL (2003) Resolution and fidelity of oxygen isotopes as paleotemperature proxies in bivalve mollusk shells: models and observations. Palaios 18:110–125
- Gröcke DR, Gillikin DP (2008) Advances in mollusc sclerochronology and sclerochemistry: tools for understanding climate and environment. Geo-Marine Lett 28:265–268
- Hall S (1984) A multiple regression model of oyster growth. Fish Res 2:167–175
- Harzhauser M, Piller WE, 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 76:77–84. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2010.12.003>
- Higuera-Ruiz R, Elorza J (2009) Biometric, microstructural, and high-resolution trace element studies in *Crassostrea gigas* of Cantabria (Bay of Biscay, Spain): Anthropogenic and seasonal influences. Estuar Coast Shelf Sci 82(2):201–213
- Hudson JH, Shinn EA, Halley RB, Lidz B (1976) Sclerochronology: a tool for interpreting past environments. Geology 4:361–364
- 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
- Ivany LC, Lohmann KC, Hasiuk F, Blacke DB, Glass A, Aronson RB, Moody RM (2008) Eocene climate record of a high southern latitude continental shelf: Seymour Island, Antarctica. Geol Soc Am Bull 120:659–678
- Kirby MX, Soniat TM, Spero HJ (1998) Stable isotope sclerochronology of Pleistocene and Recent oyster shells (*Crassostrea virginica*). Palaios 13:560–569
- Krantz DE, Williams DF, Jones DS (1987) Ecological and paleoenvironmental information using stable isotope profiles from living

- and fossil molluscs. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 58(3–4):249–266
- 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
- Lartaud F, Langlet D, De Rafelis M, Emmanuel L, Renard M (2006) Description of seasonal rhythmicity in fossil oyster shells *Crassostrea aginensis* Tournouer, 1914 (Aquitainian) and *Ostrea bell-ovacina* Lamarck, 1806 (Thanetian). Cathodoluminescence and sclerochronological approaches. *Geobios* 39(6):845–852
- Lartaud F, Chauvaud L, Richard J, Toulot A, Bollinger C, Testut L, Paulet YM (2010a) Experimental growth pattern calibration of Antarctic scallop shells (*Adamussium colbecki*, Smith 1902) to provide a biogenic archive of high-resolution records of environmental and climatic changes. *J Exp Mar Bio Ecol* 393(1):158–167
- Lartaud F, de Rafélis M, Ropert M, Emmanuel L, Geairon P, Renard M (2010b) 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):206–217
- Lartaud F, Emmanuel L, de Rafélis M, Ropert M, Labourdette N, Richardson CA, Renard M (2010c) A latitudinal gradient of seasonal temperature variation recorded in oyster shells from the coastal waters of France and The Netherlands. *Facies* 56:13–25
- Le Guitton M, Soetaert K, Damsté JS, Middelburg JJ (2015) Biogeochemical consequences of vertical and lateral transport of particulate organic matter in the southern North Sea: a multiproxy approach. *Estuar Coast Shelf Sci* 165:117–127
- Lietard C, Pierre C (2008) High-resolution isotopic records ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) and cathodoluminescence study of lucinid shells from methane seeps of the Eastern Mediterranean. *Geo-Mar Lett* 28(4):195–203
- Lutz RA, Rhoads DC (1977) Anaerobiosis and a theory of growth line formation. *Science* 198(4323):1222–1227
- Machel HG, Mason RA, Mariano AN, Mucci A (1991) Causes and emission of luminescence in calcite and dolomite, and their applications for studies of carbonates diagenesis. In: Barker CE, Kopp OC (eds) Luminescence microscopy: quantitative and qualitative aspects. *SEPM* 25: 9–25
- Mahé K, Bellamy E, Lartaud F, de Rafélis M (2010) Calcein and manganese experiments for marking the shell of the common cockle (*Cerastoderma edule*): tidal rhythm validation of increments formation. *Aquat Living Resour* 23(3):239–245
- Mary C, Pien S, Ropert M, Blin JL (2006) Rapport REMONOR, Résultats 2005. Issy-les-Moulineaux, Ifremer, p 67
- Meibom A, Mostefaoui S, Cuif JP, Dauphin Y, Houlbrequé F, Dunbar R, Constantz B (2007) Biological forcing controls the chemistry of reef-building coral skeleton. *Geophys Res Lett* 34(2):1–5
- Mitchell IM, Crawford CM, Rushton MJ (2000) Flat oyster (*Ostrea angasi*) growth and survival rates at Georges Bay, Tasmania (Australia). *Aquaculture* 191(4):309–321
- Mouchi V, de Rafélis M, Lartaud F, Fialin M, 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. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 373:66–74
- Mouchi V, Briard J, Gaillot S, Argant T, Forest V, Emmanuel L (2018) Reconstructing environments of collection site from archaeological bivalve shells: case study from oysters (Lyon, France). *J Archaeol Sci: Reports* 21:1225–1235. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.10.025>
- Nedoncelle K, Lartaud F, de Rafélis M, Boulila S, Le Bris N (2013) A new method for high-resolution bivalve growth rate studies in hydrothermal environments. *Mar Biol* 160(6):1427–1439
- Nedoncelle K, Lartaud F, Contreira Pereira L, Yücel M, Thurnherr AM, Mullineaux L, Le Bris N (2015) *Bathymodiolus* growth dynamics in relation to environmental fluctuations in vent habitats. *Deep Sea Res I Oceanogr Res Pap* 106:183–193
- Ohno T (1989) Palaeotidal characteristics determined by micro-growth patterns in bivalves. *Palaeontology* 32(2):237–263
- Quayle DB (1988) Pacific oyster culture in British Columbia. *Can Bull Fish Aquat Sci* 218:241
- Richardson CA (1989) An analysis of the microgrowth bands in the shell of the common mussel *Mytilus edulis*. *J Mar Biol Assoc UK* 69(2):477–491
- Richardson CA, Collis SA, Ekaratne K, Dare P, Key D (1993) The age determination and growth rate of the European flat oyster, *Ostrea edulis*, in British waters determined from acetate peels of umbo growth lines. *ICES J Mar Sci* 50(4):493–500
- Rodland DL, Schöne BR, Helema S, Nielsen JK, Baier S (2006) A clockwork mollusc: ultradian rhythms in bivalve activity revealed by digital photography. *J Exp Mar Bio Ecol* 334:316–323
- Ropert M, Pien S, Mary C, Bouchaud B (2007) Rapport REMONOR, Résultats 2006. Issy-les-Moulineaux, Ifremer, p 70
- Salvi D, Mariottini P (2017) Molecular taxonomy in 2D: a novel ITS2 rRNA sequence–structure approach guides the description of the oysters’ subfamily Saccostreinae and the genus *Magallana* (Bivalvia: Ostreidae). *Zool J Linn Soc* 179:263–276
- Schöne BR (2008) The curse of physiology—challenges and opportunities in the interpretation of geochemical data from mollusk shells. *Geo-Mar Lett* 28(5):269–285
- Schöne B (2013) *Arctica islandica* (Bivalvia): a unique paleoenvironmental archive of the northern North Atlantic Ocean. *Global Planet Change* 111:199–225
- Schöne BR, 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 Deep Sea Res I Oceanogr Res Pap* 52(10):1896–1910
- Schöne BR, Surge D (2005) Looking back over skeletal diaries -high-resolution environmental reconstructions from accretionary hard parts of aquatic organisms. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 228:1–191
- Schöne BR, Lega J, Flessa KW, Goodwin DH, Dettman DL (2002a) Reconstructing daily temperatures from growth rates of the intertidal bivalve mollusk *Chione cortezi* (northern Gulf of California, Mexico). *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 184(1):131–146
- Schöne BR, Goodwin DH, Flessa KW, Dettman DL, Roopnarine PD (2002b) Sclerochronology and growth of the bivalve molluscs *Chione* (*Chionista*) *fluctifraga* and *Chione* (*Chionista*) *cortezi* in the northern Gulf of California, Mexico. *Veliger* 45:45–54
- Schöne BR, Oschmann W, Rössler J, Freyre Castro AD, Houk SD, Kröncke I, Dreyer W, Janssen R, Rumohr H, Dunca E (2003) North Atlantic oscillation dynamics recorded in shells of a long-lived bivalve mollusk. *Geology* 31:1237–1240
- Schwartzmann C, Durrieu G, Sow M, Ciret P, Lazareth CE, Massabuau JC (2011) In situ clam growth rate behavior in relation to temperature: a one-year coupled study of high-frequency noninvasive volumetry and sclerochronology. *Limnol Oceanogr* 56:1940–1951
- Scourse J, Richardson C, Forsythe G, Harris I, Heinemeier J, Fraser N, Briffa K, Jones P (2006) First cross-matched floating chronology from the marine fossil record: data from growth lines of the long-lived bivalve mollusc *Arctica islandica*. *Holocene* 16:967–974
- Soletchnik P, Geairon P, Razet D, Goulletquer P (1996) Physiologie de la maturation et de la ponte chez l’huître creuse *Crassostrea gigas*. Rapport Ifremer, Issy-les-Moulineaux, pp 2–34
- Surge D, Lohmann KC (2008) Evaluating Mg/Ca ratios as a temperature proxy in the estuarine oyster, *Crassostrea virginica*. *J Geophys Res Biogeosci* 113(G2):1–9
- Surge D, Lohmann KC, Dettman DL (2001) Controls on isotopic chemistry of the American oyster, *Crassostrea virginica*: implications

- for growth patterns. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 172:283–296
- Thomson DJ (1982) Spectrum estimation and harmonic analysis. *Proc IEEE* 70(9):1055–1096
- Tran D, Nadau A, Durrieu G, Ciret P, Parisot JP, Massabuau JC (2011) Field chronobiology of a molluscan bivalve: how the moon and sun cycles interact to drive oyster activity rhythms. *Chronobiol Int* 28(4):307–317
- Tynan S, Dutton A, Eggins S, Opdyke B (2014) Oxygen isotope records of the Australian flat oyster (*Ostrea angasi*) as a potential temperature archive. *Mar Geol* 357:195–209
- Tynan S, Opdyke BN, Walczak M, Eggins S, Dutton A (2017) Assessment of Mg/Ca in *Saccostrea glomerata* (the Sydney rock oyster) shell as a potential temperature record. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 484:79–88
- Ullmann CV, 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):160–166

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

3.2.2. Définition d'un modèle géochimique : le $\delta^{18}\text{O}$

La validation de la croissance à haute résolution des coquilles huîtres atteste du fait qu'il s'agit de porteurs fiables de l'information climatique, à l'échelle saisonnière mais pouvant également descendre à des résolutions encore plus fines.

La question se pose désormais de déterminer si l'enregistrement géochimique est susceptible de restituer fidèlement les paramètres environnementaux enregistrés par les coquilles. Pour cela, nous avons conduit une étude sur des coquilles provenant du même lot et donc élevées dans les mêmes conditions que celles présentées dans l'article ci-dessus. Ces résultats ont fait l'objet d'un article publié dans un volume spécial *Sclerochronology* du journal *Estuarine and Coastal Shelf Science* en 2020, présenté ci-après.



Contents lists available at ScienceDirect

Estuarine, Coastal and Shelf Science

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/ecss>

Oxygen isotope disequilibrium in the juvenile portion of oyster shells biases seawater temperature reconstructions

Damien Huyghe^{a,b,c,*}, Laurent Emmanuel^d, Marc de Rafelis^b, Maurice Renard^d, Michel Ropert^e, Nathalie Labourdette^d, Franck Lartaud^a

^a Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire d'Écogéochimie des Environnements Benthiques, LECOB, F-66650, Banyuls-sur-mer, France

^b Géosciences Environnement Toulouse, CNRS, IRD, Université Paul Sabatier Toulouse 3, 14 Avenue Edouard Belin, 31400, Toulouse, France

^c Now at MINES ParisTech, PSL University, Centre de Géosciences, 35 rue St Honoré, 77305, Fontainebleau Cedex, France

^d Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre Paris, IStEP, F-75005 Paris, France

^e Ifremer, Laboratoire Environnement Ressource de Normandie, Avenue du Général de Gaulle, BP 32, 14520, Port-en-Bessin, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Stable isotopes
Paleoclimatology
Sclerogeochemistry
Sclerochronology
Kinetic isotope effect

ABSTRACT

For decades, bivalve shells have constituted one of the most common supports for paleoclimatic archives based on stable isotope approaches. In this work, we conducted chemical marking and recapture techniques to study the fluctuation of $\delta^{18}\text{O}$ values of oyster shells of the species *Magallana gigas* reared in natural environment in Normandy (France) for two years. The results were compared to the continuous monitoring of temperature and salinity and monthly records of seawater $\delta^{18}\text{O}$. Isotopic measurements were performed on the hinge area that regroups the whole life of the oysters. Here we demonstrate that oysters mineralized their shells with no significant growth breaks during the two-years experiment, even at temperatures below 6 °C. The results confirm that adult oysters (i.e. > 1 yr) mineralized their shells at equilibrium. However, juvenile specimens exhibit a strong isotopic disequilibrium, with a maximum shift of the $\delta^{18}\text{O}$ values of 3‰ in winter, likely due to kinetic isotope effects. This corresponds to a reconstructed temperature up to 13 °C warmer than expected. This work indicates that although these oyster shells can be used as an accurate archive of (paleo)environmental conditions, the shell portion mineralized during the juvenile stage (i.e. < 1 yr) should be avoided for paleotemperature reconstructions. Given the wide use of bivalve shells as environmental archives, similar studies on others species are required.

1. Introduction

Since the precursor works of Urey (1947) and Epstein et al. (1951), measurement of the oxygen stable isotope composition of carbonates, namely $\delta^{18}\text{O}$, has been the most common approach used to reconstruct past seawater temperatures. These works have shown that in calcium carbonate minerals, the $\delta^{18}\text{O}$ value is a function of both the temperature and the $\delta^{18}\text{O}$ composition of seawater ($\delta^{18}\text{O}_w$). In shallow marine environments, this method has been broadly applied to mollusks, as they are potentially long-living organisms and the high-resolution measurement of the $\delta^{18}\text{O}$ value of their shells ($\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$) allows for the reconstruction of present and past seasonal gradients of seawater temperatures (e.g. Jones and Quitmyer, 1996; Purton and Brasier, 1997; Kirby et al., 1998; Surge et al., 2001, 2003; Kobashi et al., 2001; Latal et al., 2004; Schöne et al., 2004; Lartaud et al., 2010a; Harzhauser et al.,

2011; Wanamaker et al., 2012; Mette et al., 2016; Reynolds et al., 2017; Briard et al., 2020).

One of the prerequisites for using $\delta^{18}\text{O}$ values for (paleo)environmental reconstructions is to determine if the organisms mineralize their shell in isotopic equilibrium with seawater. So-called isotopic disequilibrium has been identified for taxa, such as the coccolithophores, foraminifers or corals (McConnaughey et al., 1997; Spero et al., 1997; Adkins et al., 2003; Hermoso et al., 2016). Isotopic disequilibria are on the contrary reputed to be nonexistent or negligible for most marine mollusk species (Wefer and Berger, 1991; Chauvaud et al., 2005; Schöne et al., 2005; Peharda et al., 2019), although exceptions have been reported for some species, such as deep sea oysters of the genus *Pycnodonte* (Wisshak et al., 2009) or the giant scallop, *Pecten maximus* (Owen et al., 2002). Kinetic isotope effects induced by anomalously low or high growth rates have been proposed by these authors, in addition to the

* Corresponding author. Now at MINES ParisTech, PSL University, Centre de Géosciences, 35 rue St Honoré, 77305, Fontainebleau Cedex, France.

E-mail address: damien.huyghe@mines-paristech.fr (D. Huyghe).

<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106777>

Received 29 November 2019; Received in revised form 15 April 2020; Accepted 17 April 2020

Available online 23 April 2020

0272-7714/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

combined effects of environmentally 'stressful' conditions (e.g., low temperature, low salinity), as causes of disruptions in isotopic equilibrium (Owen et al., 2008; Lartaud et al., 2010c). Finally, a recent study demonstrates that most of biogenic carbonates do not unequivocally precipitate at isotopic equilibrium and suggests revising the classic thermodynamic model (Daëron et al., 2019).

In depth work is thus required to characterize the conditions under which mollusks form their shells at isotopic equilibrium. Among the mollusk shells used as environmental archives, shallow-water oysters are considered as important model species, as many studies have shown that their oxygen stable isotope signature can provide reliable information about their living conditions using oxygen stable isotopes geochemistry (Wefer and Berger, 1991; Richardson et al., 1993; Kirby et al., 1998; Surge et al., 2001, 2003; Lécuyer et al., 2004; Lartaud et al., 2010a, 2010b; Ullmann et al., 2010; Tynan et al., 2014), or magnesium-calcium ratios (Surge and Lohmann, 2008; Mouchi et al., 2013; Tynan et al., 2017). Oysters are ubiquitous and abundant organisms found in shallow marine and brackish deposits since the Jurassic and mineralize their shells with calcite materials, making them resistant to diagenesis. Oyster shells are thus commonly used to reconstruct the mean annual and seasonal gradient of paleotemperatures of near shore environments (Kirby et al., 1998; Kirby, 2000, 2001; Brigaud et al., 2008; Lartaud et al., 2010a; Harzhauser et al., 2011; Huyghe et al., 2012; Briard et al., 2020).

To use shell material as a (paleo)environmental parameter archive, a precise growth chronology allowing to properly refer each carbonate micro-sampling to a calendar date must be determined. This type of approach is widely used in bivalve shells such as *Arctica islandica* or *Pecten maximus* that mineralize one increment each year and each day during part of the year respectively (Schöne et al., 2004; Chauvaud et al., 2005; Mette et al., 2016). On the contrary, it was demonstrated that oysters do not precipitate calcitic increments at regular time intervals throughout their life (i.e., several growth anomalies were reported during the juvenile period while growth is strongly tidal related after; Huyghe et al., 2019). Thus, to get around this limit, we used mark and recapture experiments based on regular chemical staining of shells, combined with sclerochronological techniques (Lartaud et al., 2010d; Nedoncelle et al., 2013). The resulting shell growth model revealed under cathodoluminescence (CL) observations, demonstrated the validity of using this type of biogenic material (Langlet et al., 2006; Lartaud et al., 2010d). This growth model, significantly revised by Huyghe et al. (2019) provides a suitable framework to test if mineralization occurs in isotopic equilibrium during the entire specimen lifetime.

2. Materials and methods

2.1. The *Magallana gigas* oyster

This work focuses on the analysis of oysters of the species *Magallana gigas*, which corresponds to the former *Crassostrea gigas* (Salvi and Mariottini, 2017). These oysters are widely raised commercially in shallow water environments. They tolerate large variations of water salinity, temperature and turbidity. *Magallana gigas* oysters are suspension feeders and sequentially hermaphrodites, reaching sexual maturity at 12–18 months in the studied area (Soletchnik et al., 1996). Reproduction occurs during summer on the French Atlantic coast, but in the location of this work, in the English Channel, the temperature generally remains too cold for reproduction (Ropert et al., 2007), which forces shellfish-farmers to import spats from more southern French locations. In the present study, we consider specimens of less than 12 months as juveniles (i.e. before summer 2005) and specimens older than 12 months as sub-adults according to the age when sexual maturity starts for these oysters.

2.2. Breeding site and breeding conditions

Young oysters (<6 months old) were reared for 2 years in an experimental site of the Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER), located on the Normandy coast of the English Channel, at the Baie des Veys (BDV, 49°23.110'N 1°6.050'W), following the protocol described in Lartaud et al. (2010d). The BDV is an open bay characterized by a high intertidal setting and semi-diurnal tide regime (Huyghe et al., 2019). Young (<6 months) and small-sized (<2 cm) specimens of *M. gigas* were collected from wild broodstock at the Arcachon Basin (Gironde, France), at the end of January 2005 and were then transferred to the BDV for growth experiments. The shells were cultivated on oyster tables from the January 28, 2005 to November 28, 2006. Oysters were reared on Table 50 cm above the sediment. Maximum water depth was 6 m above the tables and they were emerged during maximum 3 h per day during periods of low waters spring tides (Huyghe et al., 2019). Hourly measurements of seawater temperature and salinity were directly conducted at the sampled oyster for this study using a multi-parameter probe (YSI data logger, IFREMER) from January 2005 to November 2006 (Huyghe et al., 2019, Fig. 1). The water temperature on the oyster tables ranged from 4.8 to 20 °C and fluctuated seasonally with mean summer (July to September) and winter (January to March) temperatures of 18.7 ± 0.6 and 6.7 ± 1.1 °C respectively (Huyghe et al., 2019, Fig. 1). Salinity remained quite stable over the year (33.3 ± 0.7) and displayed only episodic freshwater inputs, which reduced values to 28.8, following heavy rainfalls (Fig. 1).

To assign a growth calendar and link the isotope records of biogenic calcite material with the fluctuation of the environmental parameters, we used a mark and recapture technique combined with the sclerochronological analysis of shells (Lartaud et al., 2010d; Huyghe et al., 2019). Oyster shells were stained at nearly regular intervals (i.e., 15 times during the whole breeding phase) on site with Mn^{2+} following the protocol of Langlet et al. (2006). For each staining, oysters were immersed for 4 h during low tide in a tank filled with seawater in which 90 mg l^{-1} of manganese chloride tetrahydrate ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) was added. Oysters were sampled in November 2006 and shells were then sectioned and mounted on thin sections for CL observations. Rapid incorporation of Mn^{2+} into the shell calcite appeared as highly luminescent micro-growth bands under CL (Fig. 2; Langlet et al., 2006; Barbin et al., 2008). The identification of the successive Mn^{2+} -markings and the use of tidal CL increments in shell sections allowed for the determination of growth rates over the corresponding time intervals and the identification of a high-resolution calendar growth profile (Fig. 2; Huyghe et al., 2019).

2.3. Shell preparation and isotope analyses

Immediately upon collection, the oysters were carefully opened and the flesh was scrapped and removed from the inner surface of the shell valves. Upon return to the laboratory, the shells were placed in a 6% solution of hydrogen peroxide (H_2O_2) for 6 h to remove any epibionta from the outer shell surfaces, washed in 0.15 N nitric acid for 20 min to dissolve any carbonate based superficial contamination and rinsed in demineralized water. Observations and samplings were made on the hinge area of the oysters that compiles a complete ontogenetic record of both oyster hinge growth and environmental conditions experienced throughout their lives (Lartaud et al., 2010d). The dry left valve of the shell was cut longitudinally along the growth axis at the umbo region, and thin sections were manufactured to expose the preserved internal structures in order to perform CL observation of the foliated low-magnesium calcite of the hinge region. Mn^{2+} markings were revealed under CL microscopy observations (Fig. 2) with a cold cathode (Cathodyne-OPEA, 15–20 kV and $200\text{--}300 \mu\text{Am} \cdot \text{mm}^{-2}$ under a pressure of 0.05 Torr).

Shell calcium carbonate samples for $\delta^{18}O_{\text{shell}}$ analyses were drilled to a depth of 100 μm along each thin section growth profile in the hinge

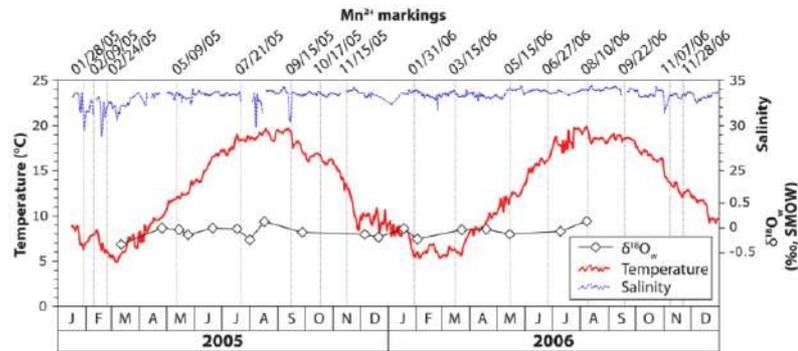


Fig. 1. Fluctuation of seawater temperature, salinity (from Huyghe et al., 2019) and $\delta^{18}\text{O}$ composition of seawater measured above the oyster tables in the Baie des Veys, Normandy, France.

region. We used a 0.3 mm drill bit and a computer assisted micromill. Samplings were performed at low and constant speed. The corresponding dates for each drilled sample were assigned using the CL growth profile previously described (Fig. 2). The collected carbonate powders were acidified in 100% H_3PO_4 at 50 °C under vacuum. The CO_2 produced was collected and analyzed using a VG Instruments Isoprime mass spectrometer. Isotopic data were reported in conventional delta (δ) notation relative to the Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB). The standard used for the analyses was an internal standard calibrated on the NBS-19. Standard deviation for $\delta^{18}\text{O}$ values was $\pm 0.1\%$.

2.4. $\delta^{18}\text{O}$ seawater analyses

Sub-monthly analyses of seawater oxygen isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}_w$) were also performed to determine their seasonal variation. We used the method described in Pierre et al. (1994) for water sampling and analyses. The water samples were collected during high tides, above the oyster tables, in 100 ml glass bottles. CO_2 -water equilibration method of Epstein and Mayeda (1953) was used as the analytical procedure for the CO_2 preparation in order to measure the $\delta^{18}\text{O}_w$ values.

The isotopic compositions were determined using a VG Micromass 602 mass spectrometer. The analytical reproducibility was within the range $1\sigma = 0.1\%$ for $\delta^{18}\text{O}$ values. The δ values correspond to the per mil deviation of the sample relative to the SMOW reference and PDB reference respectively.

3. Results

3.1. Seawater isotopic composition

Measurements of the $\delta^{18}\text{O}_w$ values are reported on Fig. 1. This parameter exhibited little seasonal variation with a mean value of $-0.1 \pm 0.1\%$. The minimum value was observed in March 2005 (-0.3%), whereas the maximum values occurred in August 2005 and 2006 ($+0.1\%$). $\delta^{18}\text{O}_w$ values fluctuations are not correlated with temperature ($r = 0.50$; $p < 0.05$), and reflects salinity values ($r = 0.68$; $p < 0.05$) that also remained constant on the breeding site.

3.2. Comparison of the shell oxygen isotope ratios with the predicted values at isotopic equilibrium

Fig. 3 reports the time distribution of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ values for four oyster shells. They exhibited a large seasonal range but a small inter-shell variability. Except for the high values in February 2005 (-0.2 to -0.5%), values ranged between $+1.5$ and $+2.2\%$ in winter and -0.5% and -1.2% in summer.

Determining whether shells precipitate in oxygen isotope

equilibrium with seawater requires the estimation of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ value expected at equilibrium into the shell carbonate lattice from the temperature and $\delta^{18}\text{O}_w$ values measured in the breeding environment. In the following, we consider isotopic equilibrium in the sense of Kim and O'Neil (1997), which is an apparent equilibrium achieved by most of biogenic carbonates as demonstrated by Daëron et al. (2019). According to temperatures monitored at a subdaily time step (Fig. 2) and $\delta^{18}\text{O}_w$ values measured in the oyster area, $\delta^{18}\text{O}_c$ values expected at equilibrium (i.e., $\delta^{18}\text{O}$ values predicted 1 in Fig. 3) was estimated using the equation of Kim and O'Neil (1997):

$$T = 18030 / (1000 \ln \alpha + 32.17) - 273.15 \quad (1)$$

$$\text{with } \alpha = (1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}) * (1000 + \delta^{18}\text{O}_w) \quad (2)$$

We converted the $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ expressed in SMOW to PDB value according to the equation of Coplen et al. (1983).

$$\delta^{18}\text{O}_c (\text{SMOW}) = (1.03091) * (\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}} (\text{PDB}) - 0.25) + 30.91 \quad (3)$$

The $\delta^{18}\text{O}_w$ values were monitored in the breeding site by discrete, sub-monthly water sampling, which excludes the interpretation of possible high-resolution fluctuations. But, using Lartaud et al. (2010a) relationship between $\delta^{18}\text{O}_w$ values and salinity for various oyster sites from the English Channel and the Atlantic coast of France, including the BDV location, and the subdaily monitoring of salinity in the oyster breeding area, high-resolution $\delta^{18}\text{O}_w$ values were calculated as follows:

$$\delta^{18}\text{O}_w (\text{‰}) = 0.22 \text{ S (‰)} - 7.30 \quad (4)$$

where $\delta^{18}\text{O}_w$ is the $\delta^{18}\text{O}$ value of seawater in SMOW and S the salinity. This approach was used to obtain a second estimation of $\delta^{18}\text{O}$ value expected at equilibrium (i.e., predicted 2 in Fig. 3).

Both models of predicted $\delta^{18}\text{O}$ values were in good agreement ($r = 0.99$; $p < 0.05$) (Fig. 3), showing that the use of an estimation of $\delta^{18}\text{O}_w$ value through salinity measurements is accurate enough for this type of approach in the environmental settings for which the study was conducted.

We observed on Fig. 3 that during the first six months of the experiment, $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ values exhibit a significant shift compared to the predicted values at isotopic equilibrium. First, during January and the beginning of February, $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ values are 0.3–1‰ lower than the predicted $\delta^{18}\text{O}$. During the second half of February, the isotopic shift increases with shell values more negative by 1.7–3‰. Then, from March to June, $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ values remain constant for a given shell, and the shift with the predicted values decreases continuously. Once the organisms reached 1 year old (i.e., during summer 2005), values measured in shells were close to values predicted at isotopic equilibrium.

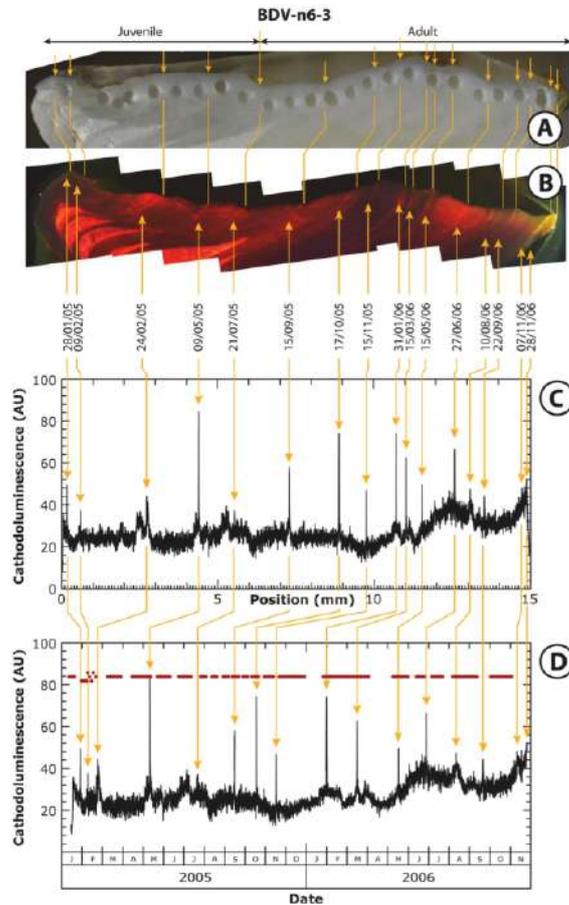


Fig. 2. Illustration of the attribution of an absolute chronological framework to the samplings over the hinge area. A: section of the right part of the hinge area under natural light and illustration of the samplings for stable isotope analyses. The location of the 15 chemical markings are also reported. B: observation of the left section of the hinge under cathodoluminescence allowing for the identification of the Mn²⁺ markings. C: cathodoluminescence profile measured (arbitrary units, AU) along the profile reported in B (white dotted line). High luminescent values correspond to the Mn²⁺ markings. The horizontal axis corresponds to the length measured along the hinge. D: conversion of the length to calendar dates given the dates of the markings and from the counting of the tidal influenced calcitic increments. Horizontal red lines illustrate the fluctuation in the duration of each isotope sample according to the period considered. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

4. Discussion

4.1. A juvenile isotopic disequilibrium

The results observed on Fig. 3 suggest that mineralization occurs out of equilibrium for oxygen isotopes during the younger part of the life of oysters (i.e., <1 year old). To quantify this disequilibrium compared to theoretical values for calcite and biocalcite, we plotted on Fig. 4 the coefficient of fractionation between water and calcite $\alpha_{c/w}$ as a function of the calculated temperature of mineralization. Two distinct equilibria were considered: (i) the empirical relationship of Kim and O’Neil (1997) for synthetic calcites, and (ii) that of Watkins et al. (2014) and Daéron et al. (2019) for natural slow growing calcites. These

relationships yield the same dependency on temperature but the Kim and O’Neil (1997) model has a constant offset of -1.5‰ . The shell portion mineralized during winter and spring 2005 (i.e., during the most juvenile stage of the oysters in the data set), differs greatly from the equilibrium of both the synthetic and slow growing calcites. Various parameters have been proposed to generate isotopic disequilibrium in calcites, such as pH of seawater, solution saturation and crystallization rate (Watkins et al., 2014; Devriendt et al., 2017). As these environmental parameters did not differ significantly between winter and spring 2005 (i.e., juvenile oysters) and winter and spring 2006 (i.e., adult oysters), it is unlikely that pH of the seawater or solution saturation could have changed enough to impact the isotopic equilibrium to such a degree. A recent study, which investigated growth patterns of oyster shells from the same spat as the one used in this experiment revealed that during the juvenile part of the shell, growth is characterized by high growth rates (up to $180\ \mu\text{m}/\text{day}$ in the hinge area), and severe anomalies in the rhythm of deposition of calcite material (Huyghe et al., 2019). Lower $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ values in biogenic material relative to the expected isotopic equilibrium have been suggested to result from kinetic fractionation due to rapid mineralization and the influence of rebalance in the internal fluid pH on the dissolved inorganic carbon species (McConnaughey et al., 1997; Adkins et al., 2003; Dietzel et al., 2009; Uchikawa and Zeebe, 2012). For example, Rollion-Bard et al. (2008) showed that early precipitated calcite is depleted by 3‰ compared to secondary calcite in foraminifera tests, due to elevated pH in the calcification fluid. Owen et al. (2002) also showed that for *P. maximus* shells, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ value is more depleted during fast growth rate intervals and these deviations have been interpreted as resulting from kinetic isotope effects. However, in their work, Owen et al. (2002) described a maximum negative shift in the $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ value of 1‰ whereas here the juvenile oyster shells show a maximum negative shift of 3‰ (Fig. 3), closer to the isotopic disequilibrium described for corals and foraminifera (Devriendt et al., 2017). Reaching equilibrium between dissolved carbonate species and water via hydration and hydroxylation reactions requires a minimum residence time in the calcifying fluid estimated at 1 h for corals (Rollion-Bard et al., 2003). Staining experiments revealed that calcification occurs in less than 30 min for oysters (Lartaud et al., 2010d). Assuming high growth rates (up to $180\ \mu\text{m}/\text{day}$) in a short period of time during the juvenile stage of oysters (Huyghe et al., 2019), conditions for such strong isotopic disequilibrium exist.

The shift observed between measured and predicted $\delta^{18}\text{O}$ values is not constant as the difference between the $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ values of the three shells and the predicted $\delta^{18}\text{O}$ values at equilibrium decreases dramatically until May–June 2005 ($\sim 0.5\text{‰}$) (Fig. 3), leading to an $\alpha_{c/w}$ closer to the Kim and O’Neil (1997) equilibrium (Fig. 4). This is in agreement with strong but highly variable growth rates during the juvenile stages (Huyghe et al., 2019), leading to periods where conditions to reach equilibria are closer. These results support the model of Coplen et al. (2007) and Daéron et al. (2019) for which only carbonates precipitating at very slow rates can precipitate at isotopic equilibrium.

Contrary to the juvenile phase, the shell portion formed in the adult phase (>1 year old) appears consistent with the theoretical isotopic equilibrium of Kim and O’Neil (1997), but still differs substantially from the theoretical and measured equilibrium for slow-growing calcites by Watkins et al. (2014) and Daéron et al. (2019), respectively (Fig. 4). This difference implies that the shells calcify too rapidly to achieve DIC-calcite equilibrium. But as the slopes of the equilibrium regression are the same, we conclude that both the equilibrium limit and the kinetic limit of $\alpha_{c/w}$ do not vary significantly with temperature. Although shells do not reach an exact isotopic equilibrium according to Daéron et al. (2019), temperature can be inferred from the Kim and O’Neil (1997) empirical equation.

4.2. Paleoclimatic implications

After the first year of life, labeled here as the juvenile phase, our

D. Huyghe et al.

Estuarine, Coastal and Shelf Science 240 (2020) 106777

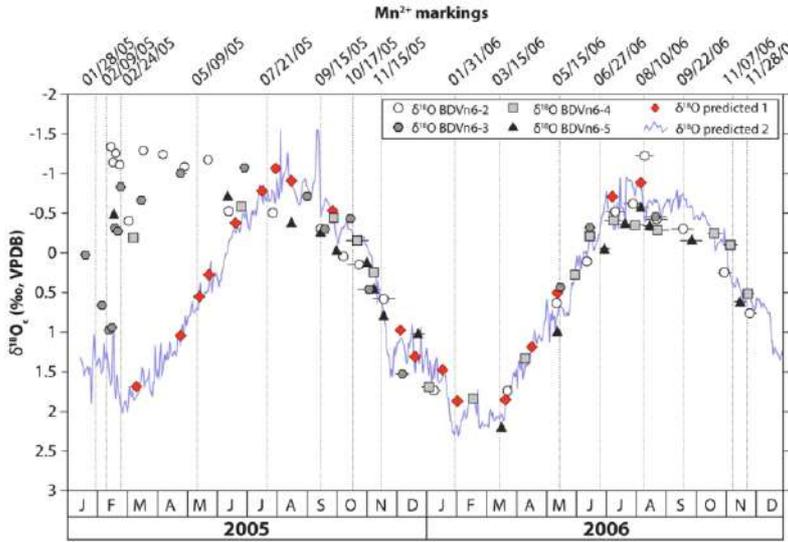


Fig. 3. Variation through time of the $\delta^{18}\text{O}$ of the four shells analyzed. The $\delta^{18}\text{O}$ values at isotopic equilibrium predicted from Kim and O'Neil (1997) and calculated from the $\delta^{18}\text{O}$ of seawater are shown by the red diamonds ($\delta^{18}\text{O}$ predicted 1). The $\delta^{18}\text{O}$ values calculated from salinity values are shown by the grey line ($\delta^{18}\text{O}$ predicted 2). Note that the vertical (y) axis is inverted. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

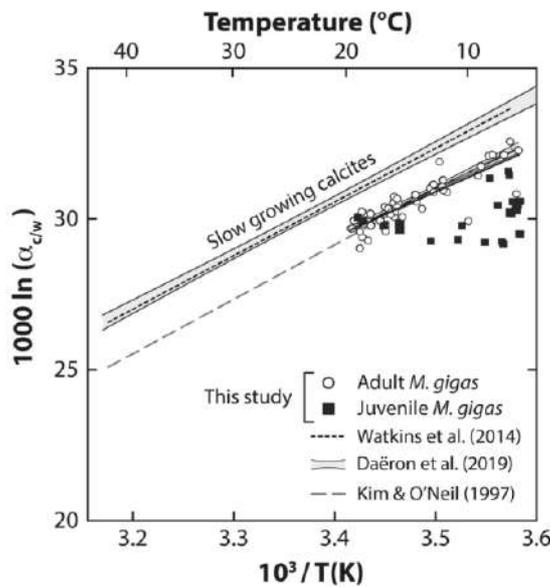


Fig. 4. Correlation between the calculated temperatures from $\delta^{18}\text{O}$ of oysters shells using the equation of Kim and O'Neil (1997) and the fractionation coefficient between calcite and water $\alpha_{c/w}$. Comparison is made with the theoretical isotopic equilibrium of Kim and O'Neil (1997) (dotted line) and the equilibrium of slow growing calcites, calculated by Watkins et al. (2014) and Daëron et al. (2019). This comparison highlights that juvenile oyster samples were mineralized out of equilibrium.

results show that oysters mineralize their shells close to the isotopic equilibrium and thus can accurately reflect the seawater temperatures, assuming an independent estimation of the isotopic composition of seawater. This confirms the use of this type of biogenic material as a promising paleoclimate archive, as revealed by the large bibliography on modern and fossil oysters (Kirby et al., 1998; Surge et al., 2001, 2003; Harding et al., 2010; Lartaud et al., 2010a; Harzhauser et al., 2011; Bougeois et al., 2014; Tynan et al., 2014; Huyghe et al., 2015; Briard

et al., 2020).

The measured seawater temperatures were plotted versus the difference between $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ values of oyster shells and the $\delta^{18}\text{O}_w$ values estimated through salinity monitoring (equation (4)) (Fig. 5). The data for the juvenile phase (February to June 2005) were excluded, as the oysters did not mineralize their shell in isotopic equilibrium during this interval. A negative linear correlation was found between the shell and seawater oxygen isotopes differences ($\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}} - \delta^{18}\text{O}_w$) and the seawater temperatures measured by the probes deployed in situ (least mean squares regression, $R^2 = 0.87$, $p < 0.05$, $n = 60$):

$$T (^{\circ}\text{C}) = 15.26(\pm 0.17) - 4.26(\pm 0.22) (\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}} - \delta^{18}\text{O}_w) \quad (5)$$

With $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ in PDB and $\delta^{18}\text{O}_w$ in SMOW.

Different types of equations to link the $\delta^{18}\text{O}$ values of calcitic bivalve shells to temperatures exist, with the most currently used are those from Friedman and O'Neil (1977) and Kim and O'Neil, (1997), based on synthetic calcite, and Anderson and Arthur (1983), established from various carbonates including mollusk shells. Fig. 6 reports the seawater temperature measured at the BDV over the studied interval compared to the temperatures calculated from the $\delta^{18}\text{O}$ values of the four combined

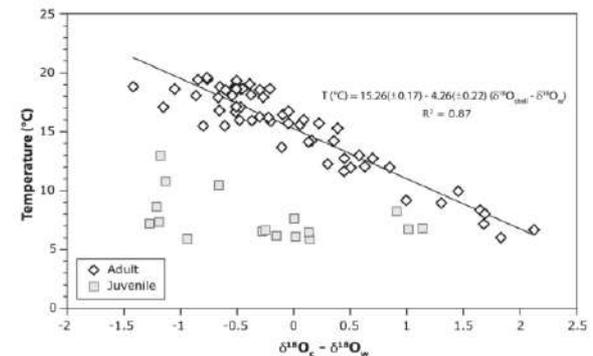


Fig. 5. Temperature equation proposed according to the oxygen isotopes of oyster shells from for the Baie des Veys. Values before July 2005, when shells mineralized out of isotopic equilibrium during the juvenile period, were excluded from the correlation.

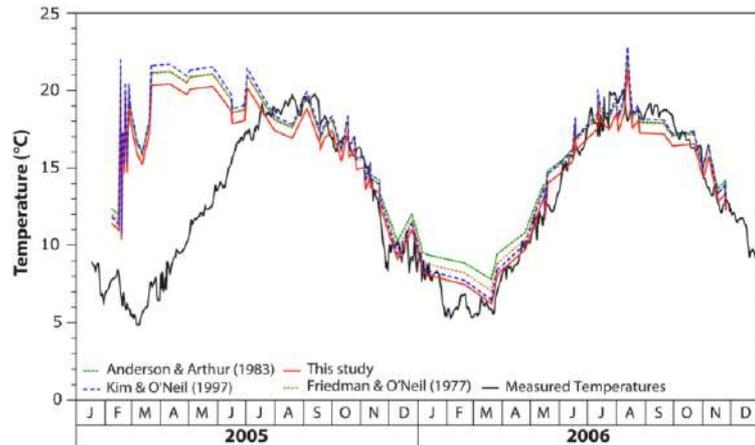


Fig. 6. Fluctuation over time of the measured seawater temperatures (from Huyghe et al., 2019) and the temperatures calculated from the $\delta^{18}\text{O}$ values of oyster shells using the equations of Friedman and O'Neil (1977), Kim and O'Neil (1997), Anderson and Arthur (1983) and the equation determined from this study.

shells according to different equations. Kim and O'Neil (1997) (equation (2)) and the one issued from this study (equation (5)) were used, as well as equation (6) of Friedman and O'Neil (1977) modified from Tarutani et al. (1969):

$$1000 \ln \alpha = (2.78 * 10^6) / T^2 (\text{K}) - 2.89 \quad (6)$$

$$\text{with } \alpha = (\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}} \text{ SMOW} + 1000) / (\delta^{18}\text{O}_w \text{ SMOW} + 1000) \quad (7)$$

and equation (8) resulting from Anderson and Arthur (1983):

$$T (\text{°C}) = 16 + 4.14 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0.13 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2 \quad (8)$$

Temperatures calculated from the four equations during early phase of the juvenile portion of shells, (i.e., from February to March 2005) is up to ~13 °C warmer than the measured ones. Calculated temperatures differ from the measured temperatures until July 2005, due to the isotopic disequilibrium described earlier (Fig. 6). From August 2005, the four equations yield very similar values to measured temperatures, although the Friedman and O'Neil (1977) and Anderson and Arthur (1983) equations exhibit a shift of +2 °C and +2.5 °C in winter 2006 respectively compared to the measured temperatures. This significant positive difference suggests that the Friedman and O'Neil (1977) and Anderson and Arthur (1983) equations are not appropriate enough to reconstruct colder temperatures with oyster shells, at least in temperate climates.

These results are of major importance because they show that the choice of T- $\delta^{18}\text{O}$ values relationship can alter the reconstruction of the seasonal range of seawater temperature from $\delta^{18}\text{O}$ analyses. Although the equations of Kim and O'Neil (1997) and the one from this study can deviate slightly from measured values, they generally fit better with the observed seasonal variations. As the temperatures estimated by these two equations differ on average by only 0.6 °C during winter and 0.9 °C during summer, we suggest using preferentially the equation of Kim and O'Neil (1997) which is already widespread in the literature.

In addition, the reconstructed temperatures based on oxygen isotopes highlight that oyster are able to mineralize their shells during winter in seawater temperatures as cold as 5.7 °C. This value is close to the minimum temperature for oyster biomineralization proposed by Ullmann et al. (2010), deduced from stable isotopes analysis, and by Huyghe et al. (2019) from counting growth increment.

5. Conclusions

Oxygen isotope measurements of oyster shells of the species

Magallana gigas enabled us to identify the parameters controlling the stable isotope composition in their shells. We demonstrate that oysters mineralize their shell at isotopic equilibrium during the adult part of their life (i.e., specimens more than one year old). Oysters shells are thus reliable archives of their living conditions and can be used to accurately reconstruct the seasonal temperature gradient in their environment, even in winter seawater temperatures below 6 °C. The comparison between measured in situ temperatures and the temperatures calculated from equations provided by previous studies indicates that the equation of Kim and O'Neil (1997) yields accurate summer and winter temperatures. On the contrary, the equations of Anderson and Arthur (1983) and Friedman and O'Neil (1977) over-estimates winter temperatures by ~ 2 °C, which does not reliably constrain the seasonal range of temperature.

During the juvenile period, (i.e., during the first year of life), an isotopic fractionation was observed for the $\delta^{18}\text{O}$ values. This shift is maximum during the younger part of the shell observed (corresponding to winter here), and is contemporaneous with anomalous high growth peaks. This deviation can be explained by a kinetic isotope effect due to very high growth rates. We thus recommend avoiding the juvenile interval of oyster shells to reconstruct reliable temperatures. Further works are required to investigate if this kind of isotopic disequilibria associated to the juvenile period can be observed in other species than oysters.

Ethical approval

All applicable international, national, and/or institutional guidelines for the care and use of animals were followed.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

CRediT authorship contribution statement

Damien Huyghe: Writing - original draft, Writing - review & editing, Validation. **Laurent Emmanuel:** Formal analysis, Project administration, Writing - review & editing, Validation. **Marc de Rafelis:** Project administration, Writing - original draft, Validation. **Maurice Renard:** Writing - original draft, Validation. **Michel Ropert:** Project administration, Writing - original draft, Validation. **Nathalie Labourdette:** Formal analysis, Writing - original draft, Validation. **Franck Lartaud:**

Project administration, Writing - original draft, Validation.

Acknowledgments

This work was financially supported by the ANR Amor 'Data Model Reconstruction of the Cenozoic Climate' and the BQR project from Sorbonne Université, 'High frequency to very high frequency recordings of environmental changes to climate by biomineralization.' We thank IFREMER for the use of oyster breeding facilities and for their help with the field work. Special thanks may be due to Brian Mitchell for improving the English of the manuscript.

References

- Adkins, J.F., Boyle, E.A., Curry, W.B., Lutringer, A., 2003. Stable isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for "vital effects". *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1129–1143.
- Anderson, T.F., Arthur, M.A., 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., Land, L.S. (Eds.), *Stable Isotopes in Sedimentary Geology*, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Short Course Notes, vol. 10, pp. 1.1–1.151.
- Barbin, V., Ramseyer, K., Elfm, M., 2008. Biological record of added manganese in seawater: a new efficient tool to mark in vivo growth lines in the oyster species *Crassostrea gigas*. *Int. J. Earth Sci.* 97, 193–199.
- Bougeois, L., De Rafélis, M., Reichert, G.-J., De Nooijer, 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.
- Briard, J., Pucéat, E., Vermin, E., Daéron, M., Chavagnac, V., Jaillet, R., Merle, D., de Rafélis, M., 2020. Seawater paleotemperature and paleosalinity evolution in neritic environments of the Mediterranean margin: insights from isotope analysis of bivalve shells. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 543, 109582.
- Brigaud, B., Pucéat, E., Pellenard, P., Vincent, B., Joachimski, M.M., 2008. Climatic fluctuations and seasonality during the late jurassic (Oxfordian–Early kimmeridgian) inferred from $\delta^{18}\text{O}$ of paris basin oyster shells. *Earth Planet. Sci. Lett.* 273 (1–2), 58–67.
- Coplen, T.B., Kendall, C., Hopple, J., 1983. Comparison of stable isotope reference samples. *Nature* 302 (5905), 236–238.
- Chauvaud, L., Lorrain, A., Dunbar, R.B., Paulet, Y.M., Thouzeau, G., Jean, F., Guarini, J. M., Mucciarone, D., 2005. Shell of the Great Scallop *Pecten maximus* as a high frequency archive of paleoenvironmental change. *Geochim. Geophys. Geosystems* 6, 1–34.
- Coplen, T.B., 2007. Calibration of the calcite–water oxygen–isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3948–3957.
- Daéron, M., Drysdale, R.N., Peral, M., Huyghe, D., Blamart, D., Coplen, T.B., Lartaud, F., Zanchetta, G., 2019. Most Earth-surface calcites precipitate out of isotopic equilibrium. *Nat. Commun.* 10, 429.
- Devriendt, L.S., Watkins, J.M., McGregor, H.V., 2017. Oxygen isotope fractionation in the CaCO_3 -DIC- H_2O system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 214, 115–142.
- Dietzel, M., Tang, J., Leis, A., Köhler, S.J., 2009. Oxygen isotopic fractionation during inorganic calcite precipitation—Effects of temperature, precipitation rate and pH. *Chem. Geol.* 268, 107–115.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H., Urey, H.C., 1951. Carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Am. Bull.* 62, 417–426.
- Epstein, S., Mayeda, T., 1953. Variation of O^{18} content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* 4, 213–224.
- Friedman, I., O'Neil, J.R., 1977. *Compilation of Stable Isotope Fractionation Factors of Geochemical Interest*, vol. 440. US Government Printing Office.
- Harding, J.M., Spero, H.J., Mann, R., Herbert, G.S., Sliko, J.L., 2010. Reconstructing early 17th century estuarine drought conditions from Jamestown oysters. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 107, 10549–10554.
- 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. *Global Planet. Change* 76, 77–84.
- Hermoso, M., Minoletti, F., Aloisi, G., Bonifacie, M., McClelland, H.L.O., Labourdette, N., Renforth, P., Chaduteau, C., Rickaby, R.E., 2016. An explanation for the ^{18}O excess in Noelaerhabdaceae coccolith calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 189, 132–142.
- Huyghe, D., Merle, D., Lartaud, F., Cheyfe, E., Emmanuel, L., 2012. Middle Lutetian climate in the Paris Basin: implications for a marine hotspot of paleobiodiversity. *Facies* 58, 587–604.
- 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, 576–587.
- 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, 48. <https://doi.org/10.1007/s00227-019-3496-2>.
- Jones, D.S., Quittmyer, I.R., 1996. Marking time with bivalve shells: oxygen isotopes and season of annual increment formation. *Palaios* 340–346.
- Kim, S.-T., O'Neil, J.R., 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3461–3475.
- Kirby, M.X., Soniat, T.M., Spero, H.J., 1998. Stable isotope sclerochronology of Pleistocene and Recent oyster shells (*Crassostrea virginica*). *Palaios* 13, 560–569.
- Kirby, M.X., 2000. Paleocological differences between Tertiary and Quaternary *Crassostrea* oysters, as revealed by stable isotope sclerochronology. *Palaios* 15 (2), 132–141.
- Kirby, M.X., 2001. Differences in growth rate and environment between Tertiary and Quaternary *Crassostrea* oysters. *Paleobiology* 27 (1), 84–103.
- Kobashi, T., Grossman, E.L., Yancey, T.E., Dockery III, D.T., 2001. Reevaluation of conflicting Eocene tropical temperature estimates: molluscan oxygen isotope evidence for warm low latitudes. *Geology* 29, 983–986.
- 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.
- Lartaud, F., Emmanuel, L., De Rafélis, M., Ropert, M., Labourdette, N., Richardson, C.A., Renard, M., 2010a. A latitudinal gradient of seasonal temperature variation recorded in oyster shells from the coastal waters of France and The Netherlands. *Facies* 56, 13.
- Lartaud, F., Emmanuel, L., De Rafélis, M., Pouvreau, S., Renard, M., 2010b. Influence of food supply on the $\delta^{13}\text{C}$ signature of mollusk shells: implications for paleoenvironmental reconstructions. *Geo Mar. Lett.* 30, 23–34.
- Lartaud, F., Chauvaud, L., Richard, J., Toulot, A., Bollinger, C., Testut, L., Paulet, Y.-M., 2010c. Experimental growth pattern calibration of Antarctic scallop shells (*Adamussium colbecki*, Smith 1902) to provide a biogenic archive of high-resolution records of environmental and climatic changes. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 393, 158–167.
- Lartaud, F., de Rafélis, M., Ropert, M., Emmanuel, L., Geairon, P., Renard, M., 2010d. 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, 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2009.12.018>.
- Latal, C., Piller, W., Harzhauser, M., 2004. Palaeoenvironmental reconstructions by stable isotopes of middle miocene gastropods of the central paratethys. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 211, 157–169. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(04\)00260-3](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(04)00260-3).
- Lécuyer, C., Reynard, B., Martineau, F., 2004. Stable isotope fractionation between mollusk shells and marine waters from Martinique Island. *Chem. Geol.* 213, 293–305.
- McConnaughey, T.A., Burdett, J., Whelan, J.F., Paull, C.K., 1997. Carbon isotopes in biological carbonates: respiration and photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 611–622. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00361-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00361-4).
- Metz, M.J., Wanamaker Jr., A.D., Carroll, M.L., Ambrose Jr., W.G., Retelle, M.J., 2016. Linking large-scale climate variability with Arctic Isandica shell growth and geochemistry in northern Norway. *Limnol. Oceanogr.* 61, 748–764.
- Mouchi, V., De Rafélis, M., Lartaud, F., Fjällin, M., 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. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 373, 66–74.
- Nedoncelle, K., Lartaud, F., de Rafélis, M., Boullia, S., Le Bris, N., 2013. A new method for high-resolution bivalve growth rate studies in hydrothermal environments. *Mar. Biol.* 160, 1427–1439. <https://doi.org/10.1007/s00227-013-2195-7>.
- Owen, R., Kennedy, H., Richardson, C., 2002. Isotope partitioning between scallop shell calcite and seawater: effect of shell growth rate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1727–1737. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00882-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00882-1).
- Owen, E.F., Wanamaker, A.D., Feindel, S.C., Schöne, B.R., Rawson, P.D., 2008. Stable carbon and oxygen isotope fractionation in bivalve (*Placopecten magellanicus*) larval aragonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4687–4698. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.06.029>.
- Pehard, M., Thébault, J., Markulin, K., Schöne, B.R., Janeković, I., Chauvaud, L., 2019. Contrasting shell growth strategies in two Mediterranean bivalves revealed by oxygen-isotope ratio geochemistry: the case of *Pecten jacobaeus* and *Glycymeris pilsosa*. *Chem. Geol.* 526, 23–35.
- Pierre, C., Vangriesheim, A., Laube-Lenfant, E., 1994. Variability of water masses and of organic production-regeneration systems as related to eutrophic, mesotrophic and oligotrophic conditions in the northeast Atlantic Ocean. *J. Mar. Syst.* 5, 159–170. [https://doi.org/10.1016/0924-7963\(94\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0924-7963(94)90029-9).
- Purton, L., Brasier, M., 1997. Gastropod carbonate $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values record strong seasonal productivity and stratification shifts during the late Eocene in England. *Geology* 871–874.
- Richardson, C.A., Collis, S.A., Ekaratne, K., Dare, P., Key, D., 1993. The age determination and growth rate of the European flat oyster, *Ostrea edulis*, in British waters determined from acetate peels of umbo growth lines. *ICES J. Mar. Sci.* 50 (4), 493–500.
- Rollion-Bard, C., Chaussidon, M., France-Lanord, C., 2003. pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 215, 265–273.
- Rollion-Bard, C., Erez, J., Zilberman, T., 2008. Intra-shell oxygen isotope ratios in the benthic foraminifera genus *Amphistegina* and the influence of seawater carbonate chemistry and temperature on this ratio. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 6006–6014.
- Ropert, M., Pien, S., Mary, C., Bouchaud, B., 2007. Rapport REMONOR, Résultats 2006. Reynolds, D.J., Hall, I.R., Slater, S.M., Scourse, J.D., Halloran, P.R., Sayer, M.D.J., 2017. Reconstructing past seasonal to multidecadal-scale variability in the NE Atlantic ocean using the long-lived marine bivalve mollusk *Glycymeris glycymeris*. *Paleoceanography* 32, 1153–1173.
- Salvi, D., Mariottini, P., 2017. Molecular taxonomy in 2D: a novel ITS2 rRNA sequence-structure approach guides the description of the oysters' subfamily Saccostreinae

- and the genus *Magallana* (Bivalvia: *ostreidae*). Zool. J. Linn. Soc. 179, 263–276. <https://doi.org/10.1111/zooj.12455>.
- Schöne, B.R., Castro, A.D.F., Fiebig, J., Houk, S.D., Oschmann, W., Kröncke, I., 2004. Sea surface water temperatures over the period 1884–1983 reconstructed from oxygen isotope ratios of a bivalve mollusk shell (*Arctica islandica*, southern North Sea). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 212 (3–4), 215–232.
- Schöne, B.R., Fiebig, J., Pfeiffer, M., Giefl, R., Hickson, J., Johnson, A.L.A., Dreyer, W., Oschmann, W., 2005. Climate records from a bivalved *Methuselah* (*Arctica islandica*, Mollusca; Iceland). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 228, 130–148.
- Soletchnik, P., Geairon, P., Razet, D., Gouletquer, P., 1996. Physiologie de la maturation et de la ponte chez l'huître creuse *Crassostrea gigas* (Rapport Ifremer).
- Spero, H.J., Bijma, J., Lea, D.W., Bemis, B.E., 1997. Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature* 390, 497–500. <https://doi.org/10.1038/37333>.
- Surge, D., Lohmann, K.C., Dettman, D.L., 2001. Controls on isotopic chemistry of the American oyster, *Crassostrea virginica*: implications for growth patterns. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 172, 283–296. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(01\)00303-0](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(01)00303-0).
- Surge, D.M., Lohmann, K.C., Goodfriend, G.A., 2003. Reconstructing estuarine conditions: oyster shells as recorders of environmental change, Southwest Florida. *Estuar. Coast Shelf Sci.* 57 (5–6), 737–756.
- Surge, D., Lohmann, K.C., 2008. Evaluating Mg/Ca ratios as a temperature proxy in the estuarine oyster, *Crassostrea virginica*. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 113 (G2).
- Tarutani, T., Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1969. The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochem. Cosmochim. Acta* 33 (8), 987–996.
- Tynan, S., Dutton, A., Eggins, S., Opdyke, B., 2014. Oxygen isotope records of the Australian flat oyster (*Ostrea angasi*) as a potential temperature archive. *Mar. Geol.* 357, 195–209. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2014.07.009>.
- Tynan, S., Opdyke, B.N., Walczak, M., Eggins, S., Dutton, A., 2017. Assessment of Mg/Ca in *Saccostrea giomerata* (the Sydney rock oyster) shell as a potential temperature record. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 484, 79–88.
- Uchikawa, J., Zeebe, R.E., 2012. The effect of carbonic anhydrase on the kinetics and equilibrium of the oxygen isotope exchange in the CO₂-H₂O system: implications for δ¹⁸O vital effects in biogenic carbonates. *Geochem. Cosmochim. Acta* 95, 15–34. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.022>.
- 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, 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.07.019>.
- Urey, H.C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc. Resumed* 562–581. <https://doi.org/10.1039/JR9470000562>.
- Wanamaker Jr., A.D., Butler, P.G., Scourse, J.D., Heinemeier, J., Eiriksson, J., Knudsen, K.L., Richardson, C.A., 2012. Surface changes in the North Atlantic meridional overturning circulation during the last millennium. *Nat. Commun.* 3, 899.
- Watkins, J.M., Hunt, J.D., Ryerson, F.J., DePaolo, D.J., 2014. The influence of temperature, pH, and growth rate on the δ¹⁸O composition of inorganically precipitated calcite. *Earth Planet Sci. Lett.* 404, 332–343. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.07.036>.
- Wefer, G., Berger, W.H., 1991. Isotope paleontology: growth and composition of extant calcareous species. *Mar. Geol., Anoxic Basins and Sapropel Deposition in the Eastern Mediterranean: Past Present* 100, 207–248. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(91\)90234-U](https://doi.org/10.1016/0025-3227(91)90234-U).
- Wisshak, M., López Correa, M., Gofas, S., Salas, C., Taviani, M., Jakobsen, J., Freiwald, A., 2009. Shell architecture, element composition, and stable isotope signature of the giant deep-sea oyster *Neopycnodonte sibrowii* sp. n. from the NE Atlantic. *Deep-Sea Res. Part A Oceanogr. Res. Pap.* 56, 374–407. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2008.10.002>.

3.2.3. Calibration d'un nouveau proxy géochimique : le Δ_{47}

Les résultats de cette étude confirment clairement que les coquilles d'huîtres peuvent permettre de restituer le gradient saisonnier de température, en exceptant la première année de croissance durant laquelle les très forts taux de croissance induisent un fractionnement isotopique lié à un effet cinétique.

Toutefois, la principale limitation de l'utilisation du $\delta^{18}\text{O}$ comme proxy pour estimer des paléotempératures reste l'influence de la composition isotopique de la solution parente ($\delta^{18}\text{O}_w$) sur la valeur isotopique des coquilles. Récemment, une nouvelle méthode géochimique a été développée, le Δ_{47} (Ghosh et al., 2006 ; Eiler, 2007). Ce marqueur semble être uniquement thermodépendant et permet donc de s'affranchir de l'influence du $\delta^{18}\text{O}_w$.

Plusieurs calibrations de ce paléothermomètre ont été proposées pour différents type de carbonates, inorganiques ou organiques. Ainsi, le Δ_{47} s'est révélé être un bon marqueur des températures pour des groupes tels que les foraminifères (Tripathi et al., 2010 ; Peral et al., 2018 ; Meinicke et al., 2020), les cocolithes (Tripathi et al., 2010 ; Katz et al., 2017), les coraux (Thiagarajan et al., 2011 ; Spooner et al., 2016) ou les brachiopodes (Henkes et al., 2013 ; Came et al., 2014 ; Bajnai et al., 2018).

Trois groupes de chercheurs ont également proposé des calibrations pour les mollusques marins (Eagle et al., 2013 ; Henkes et al., 2013 ; Petrizzo et al., 2014) démontrant que les coquilles de ces organismes pouvaient être utilisés pour reconstruire des paléotempératures. Toutefois, les résultats de ces calibrations considérées indépendamment les unes des autres fournissaient des résultats très différents d'une équipe à l'autre. En effet, ces travaux précurseurs comportaient plusieurs limitations qu'il convient de synthétiser ci-après :

- Tout d'abord, ces travaux ont été réalisés à une époque où subsistaient des problèmes majeurs d'intercalibration entre les laboratoires du fait notamment de l'absence d'utilisation de standards internationaux (Dennis et al., 2011 ; Daëron et al., 2016 ; Bernasconi et al., 2018). De ce fait, les calibrations présentaient des résultats différents d'un laboratoire à un autre et les calibrations établies n'étaient pas transposables sur une autre machine. La méthode du Δ_{47} est en effet une méthode relativement récente (Ghosh et al., 2006) et a requis des ajustements méthodologiques avant de pouvoir être pleinement fiable.
- Au-delà de ces incertitudes méthodologiques, nous pouvons également noter le fait que ces travaux précurseurs sur les mollusques portaient pour la plupart sur des organismes

échantillonnés après leur mort, impliquant une incertitude sur la corrélation avec les paramètres environnementaux et notamment la température de leur milieu de vie.

- Enfin, ces analyses ont été réalisées sur du bulk coquille, c'est-à-dire qu'elles ne visaient pas à tester la faisabilité d'une reconstruction du gradient saisonnier de température, notamment du fait de l'absence d'approche sclérochronologique. Or l'avantage majeur d'utiliser les coquilles de mollusques est de potentiellement pouvoir atteindre à une résolution infra-saisonnière du signal environnemental.

Pour tester l'utilisation du Δ_{47} sur les mollusques marins, j'ai donc conduit une étude sur quatre espèces de coquilles de bivalves provenant d'environnements variés depuis les hautes latitudes (Antarctique, *Adamusium colbecki*) aux basses latitudes (Kenya, *Saccostrea cucullata*) (Fig. 3-3 ; Huyghe et al., 2022). Pour les moyennes latitudes, des coquilles d'huîtres (*M. gigas*) provenant du site précédemment étudié (BDV) et d'un autre site dans la baie d'Arcachon (TES) ont également été analysées. Enfin, des coquilles provenant d'environnements profonds (-300 m, Canyon Lacaze-Duthiers, *Neopycnodonte cochlear*) ont également été étudiées.

Cette étude présente l'avantage de mélanger des coquilles vivant dans des environnements où les variations saisonnières de température sont très contrastées (BDV, TES) et d'autres où la température reste constante toute l'année, en Antarctique, dans le Canyon Lacaze-Duthiers et au Kenya à des températures de -2 °C, 13°C et 27 °C respectivement (Fig. 3-3). Ainsi, aucune incertitude n'est à envisager quant à la température de minéralisation de ces trois derniers groupes d'échantillons. Pour les bivalves vivant dans des milieux à saisonnalité contrastée, des prélèvements sont effectués sur la période hivernale et la période estivale, identifiées précisément grâce aux marquages au Mn^{2+} (Fig. 3-4). Des prélèvements ont également été effectués sur la période juvénile, qui présente un fort déséquilibre isotopique pour le $\delta^{18}O$ (Huyghe et al., 2020b), afin de tester si celui-ci est également marqué pour le Δ_{47} ou non ?

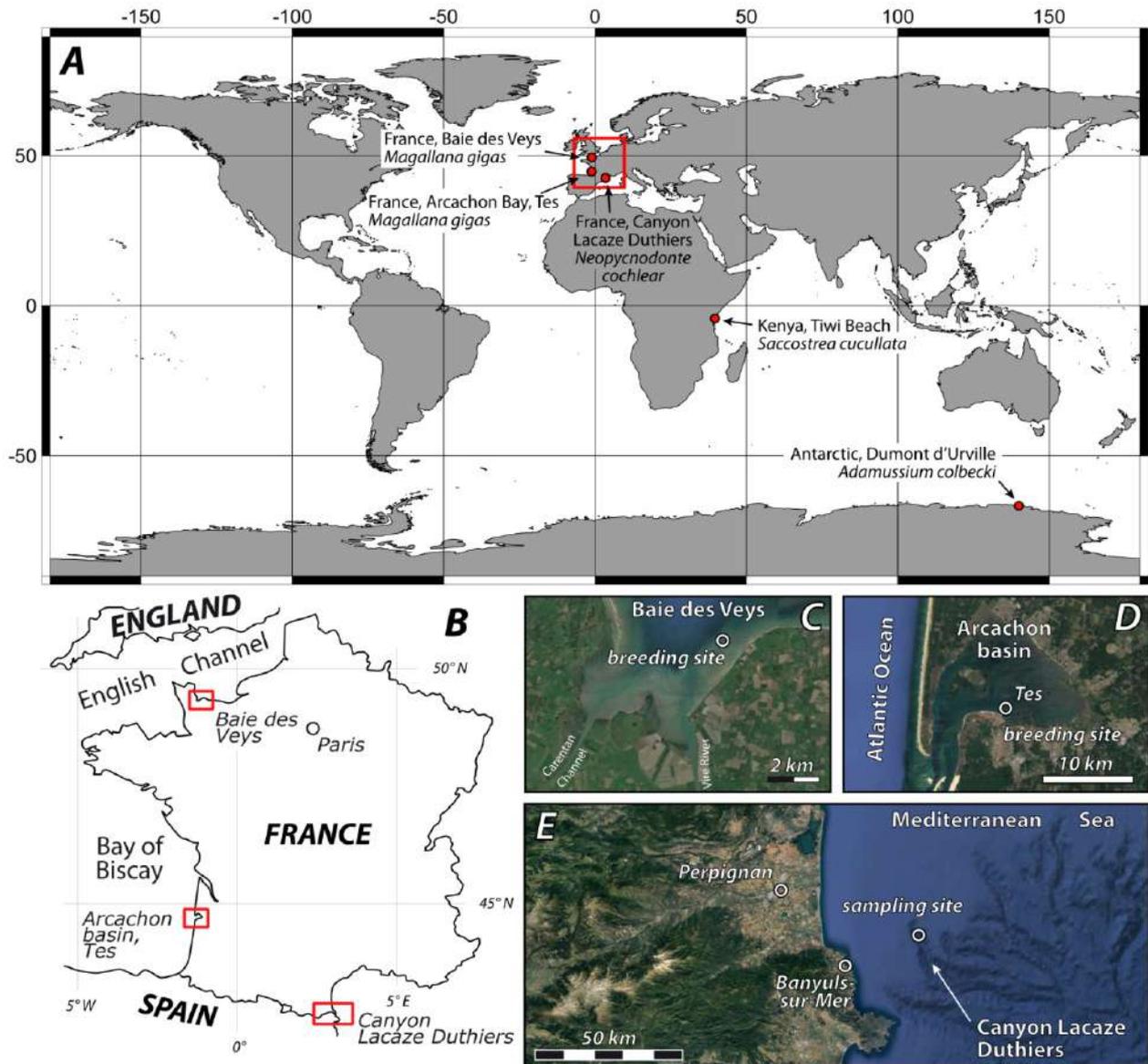


Figure 3-3 : A : Localisation des sites d'échantillonnage des coquilles de bivalve analysées pour la calibration du Δ_{47} . B : Localisation des sites d'échantillonnage sur la côte française, correspondant à C : la Baie des Veys en Normandie, D : Tes dans le Bassin d'Arcachon et E : le Canyon Lacaze-Duthiers dans le nord-ouest de la Mer Méditerranée (Huyghe et al., 2022).

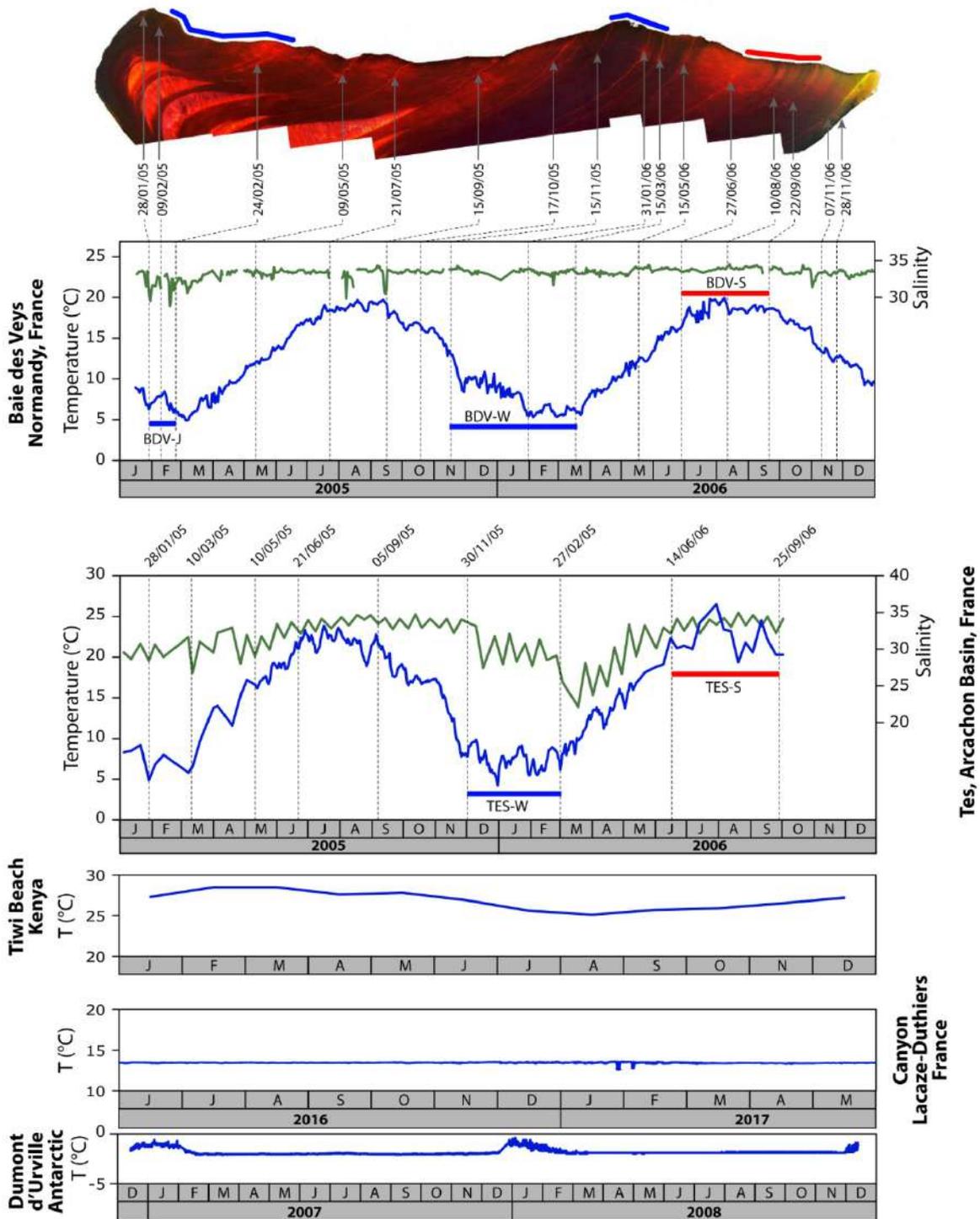


Figure 3-4 : Température et salinité des sites sur lesquels ont été prélevés les mollusques, au niveau de la station antarctique Dumont d’Urville (Lartaud et al., 2010b) ; dans le Canyon Lacaze-Duthiers (Chapron et al., 2020) ; au sur la plage de Tiwi Beach au Kenya (McClanahan et al., 2007) et pour la Baie des Veys (Huyghe et al., 2020b). Pour les huîtres de l’espèce *Maganalla gigas*, les échantillonnages correspondant aux périodes hivernales (en bleu) et estivales (en rouge) sont reportées. Pour la Baie des Veys, un exemple de crochet imagé en cathodoluminescence est reporté, illustrant la localisation des marquages chimiques au Mn^{2+} permettant l’attribution d’un âge absolu à chaque prélèvement. La même chose a été réalisé pour les huîtres de Tes (Huyghe et al., 2022).

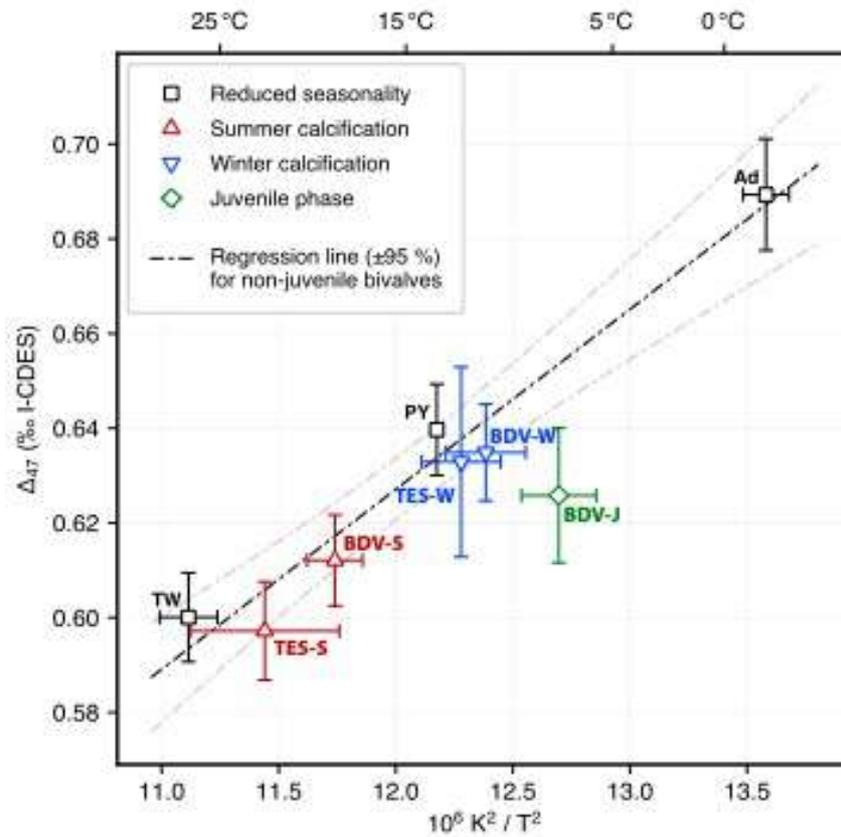


Figure 3-5 : Relation Δ_{47} / Température de minéralisation pour les bivalves actuels (Huyghe et al., 2022).

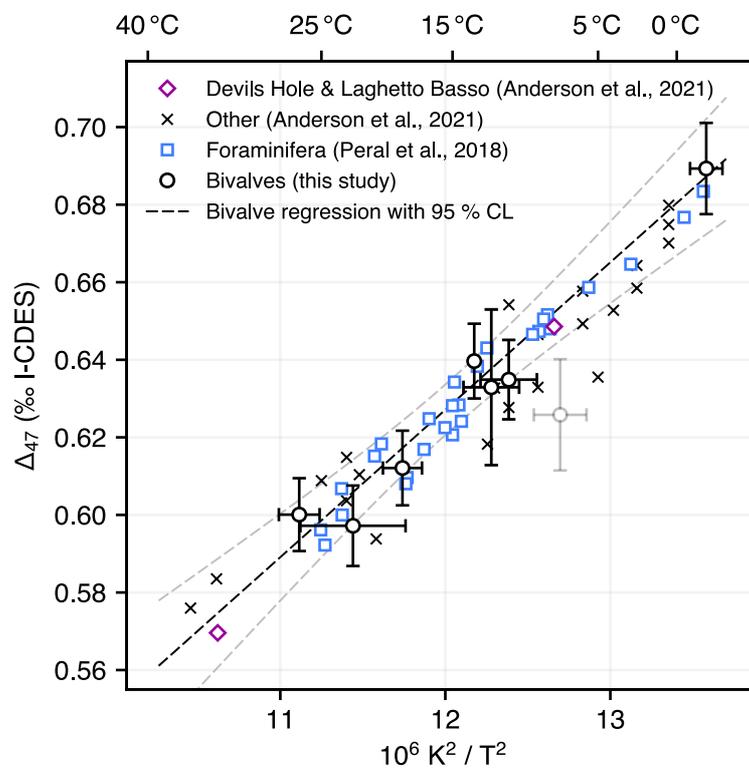


Figure 3-6 : Comparaison entre la calibration du Δ_{47} pour les foraminifères (Péral et al., 2018) et les bivalves marins (Huyghe et al., 2022).

Les résultats obtenus démontrent qu'il existe une bonne corrélation entre les températures environnementales et les valeurs de Δ_{47} correspondantes, aussi bien pour les échantillons vivant dans des milieux à saisonnalité faiblement contrastée que pour les individus où des prélèvements saisonniers ont été effectués (Fig. 3-5). Toutefois, deux exceptions sont à noter. Tout d'abord pour les prélèvements hivernaux des huîtres du bassin d'Arcachon. Cependant, il s'agit de la localité sur laquelle le plus faible nombre d'analyses a été effectué (4), ce qui rend cette mesure statistiquement non représentative. De plus il s'agit du site sur lequel le plus d'incertitude existe quant à la valeur des températures du milieu. Toutefois, un fractionnement isotopique par rapport au milieu de vie n'est pas à exclure. En revanche, en ce qui concerne les échantillons juvéniles des huîtres de Normandie, il semble bien qu'un réel fractionnement isotopique lié à un effet cinétique existe pour le Δ_{47} tout comme cela avait été mis en évidence sur les mêmes individus sur le $\delta^{18}\text{O}$ (Huyghe et al., 2020b). Ces deux échantillons ont donc été exclus de la calibration pour les mollusques.

Il est également important de noter que les calibrations établies pour les bivalves actuels (Huyghe et al., 2022) et les foraminifères (Peral et al., 2018), dans le même laboratoire et avec les mêmes protocoles donnent des relations identiques (Fig. 3-6). Ceci atteste qu'il existe bien une relation unique entre le Δ_{47} et la température de minéralisation pour plusieurs types de biominéralisations. Les divergences entre les différentes calibrations existantes notamment pour les mollusques peuvent donc bien être imputées à des problèmes d'intercalibration entre laboratoire et non pas à des effets biologiquement induits. Cela rend donc cette méthode géochimique très robuste pour améliorer les reconstitutions paléoclimatiques dans les domaines littoraux.

Il faut toutefois prendre en compte les limitations de cette méthode concernant possibilité de reconstruire les gradients saisonniers de température à partir des coquilles de mollusques. Les analyses Δ_{47} requièrent de grandes quantités de carbonates ($5 \times \sim 2 \text{ mg}$) à l'inverse des analyses $\delta^{18}\text{O}$ ($\sim 100 \mu\text{g}$). Les mesures sont également beaucoup plus rapides pour le $\delta^{18}\text{O}$. Il est donc difficile d'effectuer uniquement des mesures du Δ_{47} sur les coquilles et ces analyses doivent donc à l'inverse être couplées avec des mesures de $\delta^{18}\text{O}$ afin de contraindre le $\delta^{18}\text{O}_w$ pour un affleurement donné. Il existe de plus des limitations portant sur l'estimation des températures hivernales chez mollusques. En effet, la majorité de ces organismes réduisent considérablement leurs taux de croissance durant l'hiver. De ce fait, il est difficile d'avoir accès aux minimaux hivernaux de températures réels là encore du fait de la grande quantité de

carbonate requise pour les analyses. Dans ce cas, ces analyses doivent être combinées avec des mesures du $\delta^{18}\text{O}$ sur des échantillons ciblés.

2.4. Application au fossile

La validation de l'utilisation des coquilles de mollusques comme porteur du signal climatique permet leur utilisation pour contraindre les températures dans le passé. La période choisie pour appliquer les méthodes développées ci-dessus est le Cénozoïque, qui constitue une transition climatique majeure dans l'histoire de la Terre. En effet, cette période marque le passage d'un stade greenhouse caractérisé par une absence de glace en position polaire, vers un stade icehouse de plus en plus marqué (Shakleton et Kennett, 1975 ; Miller et al., 1987 ; Zachos et al., 2001). Ce refroidissement ne s'est pas effectué de manière linéaire mais a été interrompu par des événements climatiques brefs, communément qualifiés d'aberrations climatiques (Zachos et al., 2001). Il s'agit de périodes de réchauffement anormales, arrêtant la tendance long terme, tel que le maximum thermique de la limite Paléocène – Eocène (PETM, ~ 55 Ma), l'optimum climatique de l'Eocène Moyen (MECO, ~ 40 Ma) ou l'optimum climatique du Miocène Moyen (MMCO, ~16 Ma). A l'inverse, des périodes de refroidissement brutales ont marquées des accélérations dans le refroidissement long terme et correspondent à la glaciation de la limite Eocène – Oligocène (EOT, 34 Ma), la transition du Miocène Moyen (~15 Ma), et le refroidissement du Pliocène-Pléistocène (~3 Ma) (Fig. 1-1). L'origine de ces événements climatiques est variée et souvent complexe avec des rétroactions entre de nombreux paramètres, tels que la quantité de gaz à effet de serre, la paléogéographie et la paléocourantologie. Le Cénozoïque est donc une période tout à fait indiquée pour tester l'utilisation des coquilles de mollusques pour en reconstruire l'histoire climatique du fait de son histoire très contrastée.

Jusqu'à présent, seules quelques études ont porté sur la reconstitution long-terme des variations de température en domaine littoral pour cet intervalle de temps (e.g. Tivolier et Létolle, 1968 ; Buchardt, 1978 ; Kobashi et al., 2001 ; Ivany et al., 2008), du fait notamment de l'absence de séries suffisamment continues. Parmi les bassins potentiellement étudiables, le Bassin de Paris est un exemple tout indiqué pour ce genre d'investigation. Il présente un enregistrement sédimentaire représentatif depuis le Paléocène jusqu'à l'Oligocène en domaine littoral (Pomerol, 1973, Mégnien, 1980 ; Aubry, 1985 ; Gély et Lorenz, 1991 ; Guillocheau et al., 2000 ; Briais, 2015 ; Gély, 2016 ; Fig. 3-7).

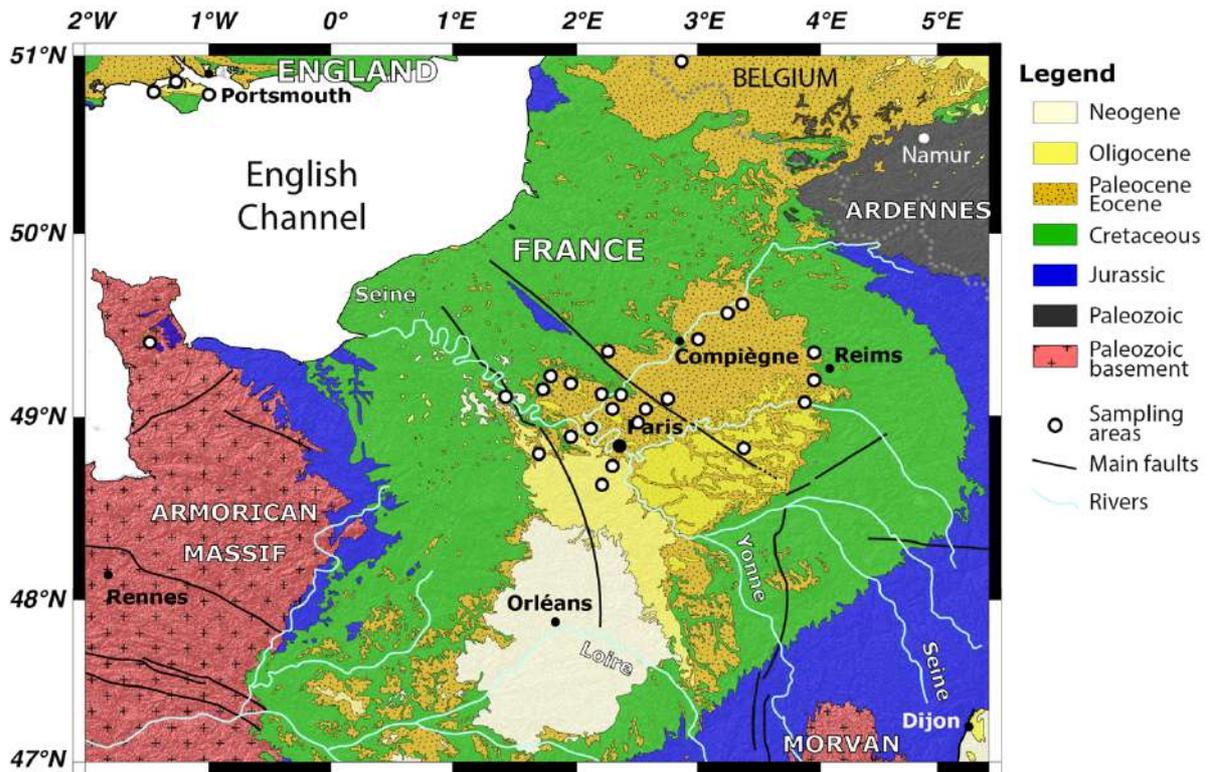


Figure 3-7 : Carte géologique du Bassin de Paris et localisation des sites d'échantillonnage des mollusques marins (Huyghe et al., 2015a).

Il s'agit d'un lieu historique de la géologie sédimentaire où de nombreux concepts ont été développés (De Wever et al., 2002 ; Merle, 2008). Mais surtout, le Bassin de Paris est caractérisé par un contenu paléontologique exceptionnel, notamment pour les mollusques (Merle, 2008 ; Lozouet, 2012), concentrant le maximum de biodiversité fossile connue pour ce taxon au Lutétien. Des cas de gigantisme sont également enregistrés comme chez des groupes de mollusque tel que le gastéropode *Campanile giganteum* dont certains spécimens peuvent atteindre jusqu'à 1 m de long, ou les nummulites de l'espèce *Nummulites millecaput* dont certains individus mesurent jusqu'à 10 cm de diamètre, ce qui offre des perspectives intéressantes pour des analyses géochimiques à haute résolution (Fig. 3-8). De ce fait, les porteurs du signal paléoclimatique sont extrêmement nombreux et diversifiés, offrant de nombreuses perspectives. Plusieurs travaux basés sur l'étude de mollusques de ce bassin sur de courtes périodes ont démontré la faisabilité de ce genre d'approche, même si les débats sur l'interprétation des résultats notamment à cause des incertitudes liées au $\delta^{18}O_w$ demeurent importants (Andreasson et Schmitz, 1996, 1997, 2000 ; Klein et Fricke, 1997 ; Purton et Brasier, 1997, 1999 ; Grimes et al., 2003, 2005).

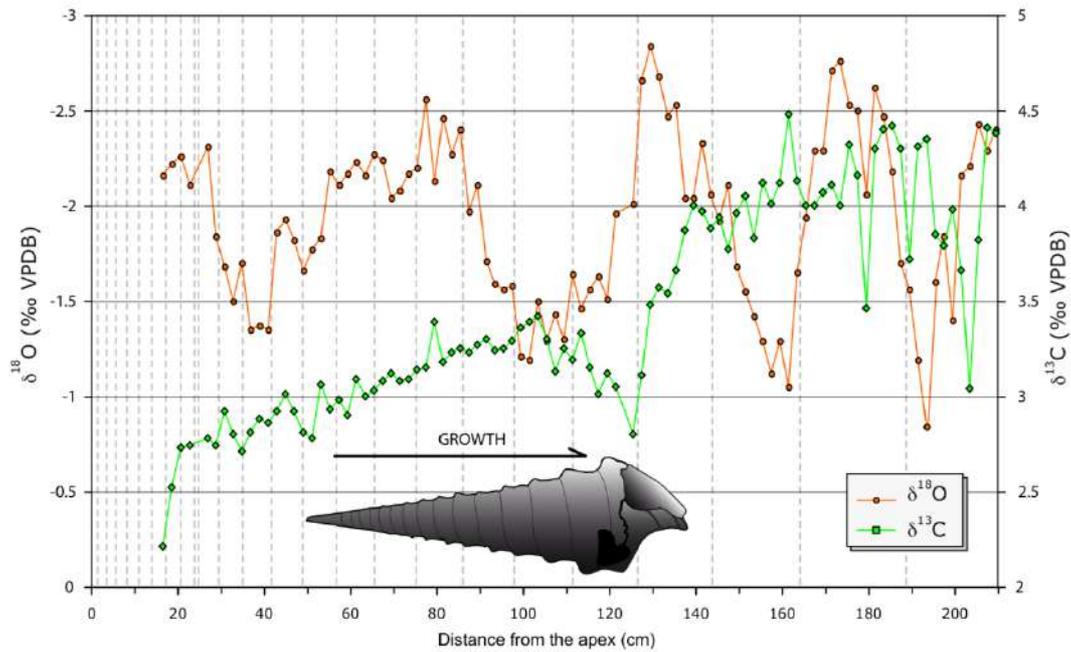


Figure 3-8 : Analyse géochimique d'un spécimen de *Campanile giganteum* (Lutétien, Fleury la Rivière, Bassin de Paris) (Huyghe, 2010).

2.4.1. Le court-terme

Une première étude portant sur la falunière de Grignon (78) a été menée afin de tester l'approche. Cet affleurement est connu pour sa valeur historique et patrimoniale, puisqu'il concentre la plus grande biodiversité de mollusques fossiles connu au monde, avec environ 800 espèces connues pour ce seul site (Merle, 2008), et qu'il a été étudié depuis plusieurs siècles notamment par des naturalistes tels que Lamarck et Cuvier.

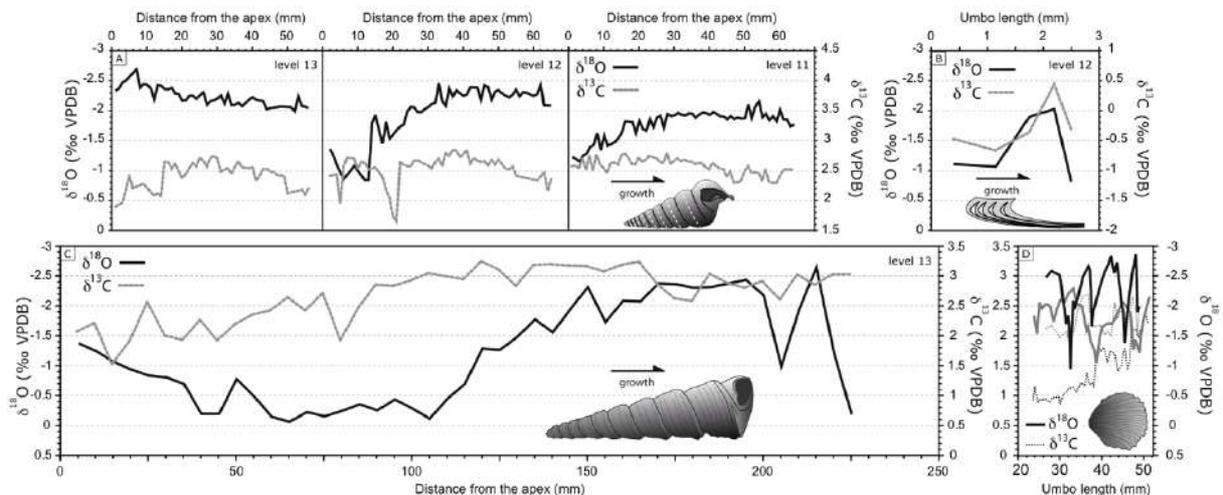


Figure 3-9 : Analyse à haute résolution du $\delta^{18}\text{O}$ et du $\delta^{13}\text{C}$ des coquilles de mollusques de la falunière de Grignon

Quatre espèces différentes ont pu être échantillonnées sur la coupe : 2 espèces de bivalves (*Cubitostrea plicata*, et *Venericardia imbricata*) et deux espèces de gastéropodes (*Haustator imbricatarius* et *Sigmesalia multisulcata*) (Fig. 3-9). Celles-ci ont été sélectionnées car il était possible de les suivre sur un grand intervalle tout au long de la coupe.

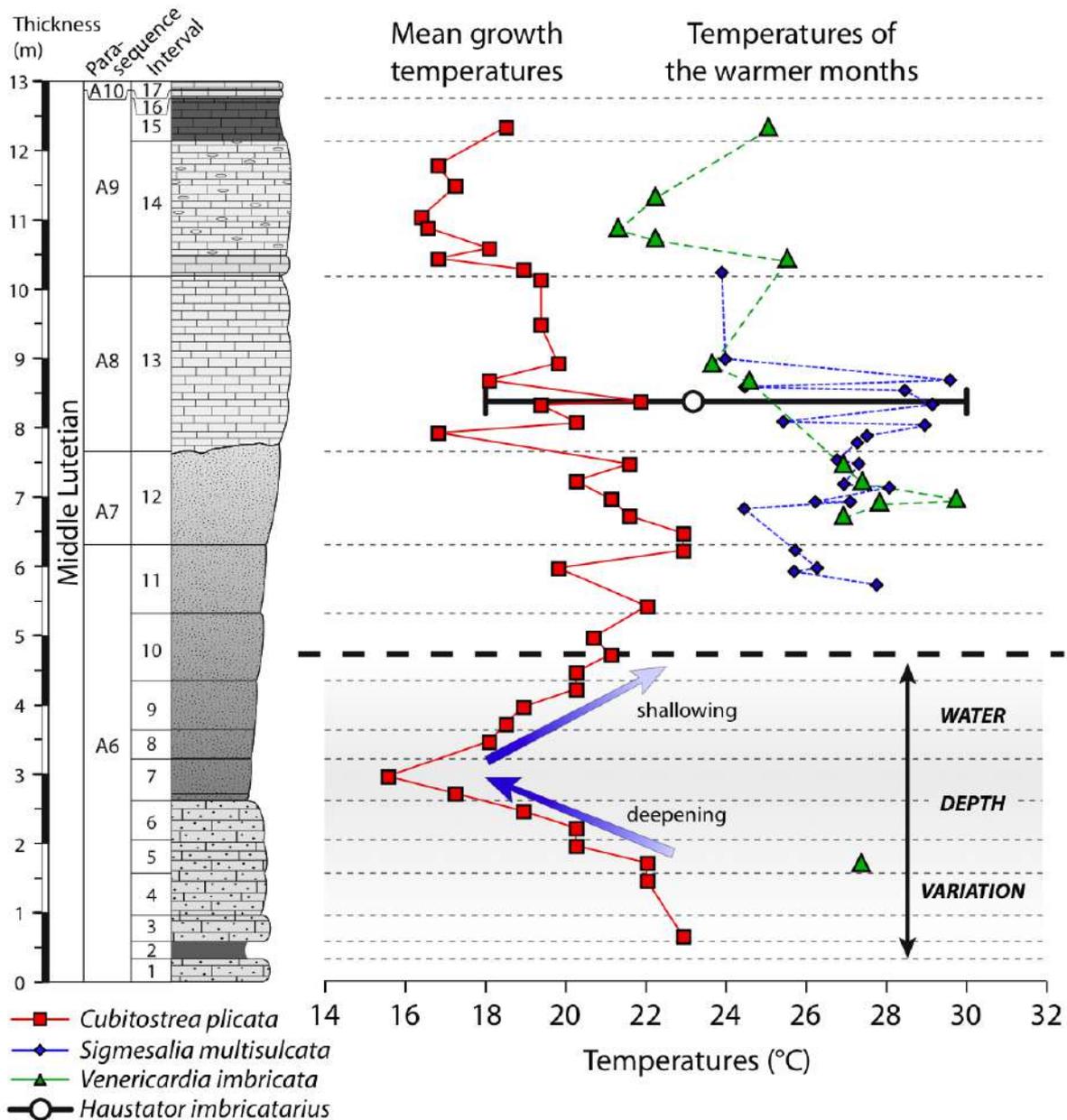


Figure 3-10 : Évolution des températures moyennes annuelles, des températures des mois chauds de l'année et du gradient saisonnier de températures déduites de l'analyse géochimique ($\delta^{18}\text{O}$) des coquilles de mollusques de la falunière de Grignon (Huyghe et al., 2012b).

Les analyses géochimiques des coquilles de ces mollusques ont permis de montrer que *C. plicata* et *H. imbricatarius* minéralisent leurs coquilles tout au long de l'année alors que *V.*

imbricata et *S. multisulcata* ont une période de croissance de leur coquille restreinte aux mois chauds de l'année (Fig. 3-9).

Il ressort de l'étude à l'échelle de l'affleurement que les températures étaient bien plus chaudes au Lutétien qu'à l'actuel dans le Bassin de Paris, avec des températures moyennes annuelles oscillant entre 18 et 22 °C. Les températures des mois chauds de l'années pouvaient quant à elles atteindre 30 °C et le gradient saisonnier annuel de température était de 12 °C d'après l'analyse des coquilles de turritelles (Fig. 3-10).

2.4.2. Le long-terme

J'ai également conduit des travaux afin de contraindre l'évolution paléoclimatique sur le plus long terme. Le Bassin de Paris étant une zone géologique où les affleurements ont très fortement disparu avec le temps, j'ai principalement utilisé des échantillons provenant de collections (Collection Cavelier, BRGM et collection des invertébrés au MNHN).

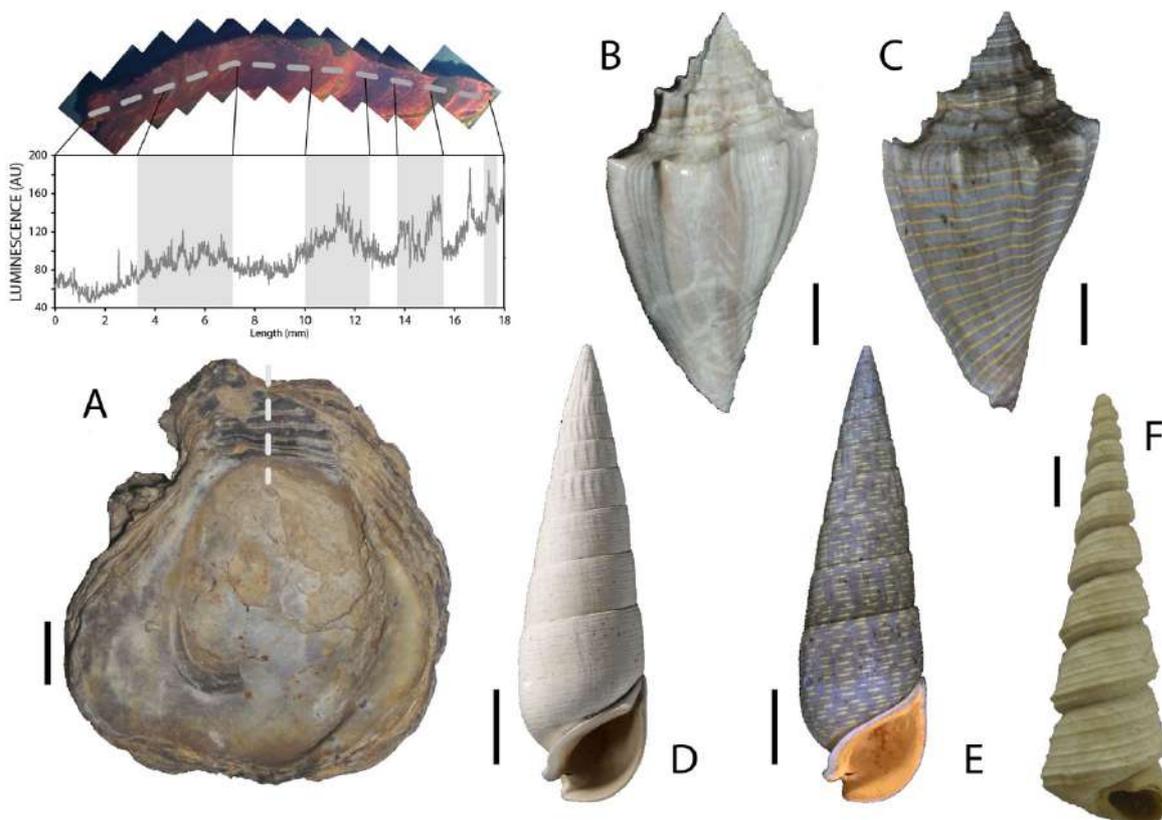


Figure 3-11 : Illustration de fossiles analysés dans les séries littorales du Paléogène du Bassin de Paris. A : coquille d'*Ostrea bellovacina* et observation du crochet en cathodoluminescence révélant les patterns de croissance préservés ; B : *Athleta spinosus* en lumière naturelle ; C : *Athleta spinosus* observé sous lumière UV ; D : *Rhinoclavis striatus* en lumière naturelle ; E : *Rhinoclavis striatus* observé sous lumière UV ; F : *Haustator imbricarius*. Échelle = 1 cm.

J'ai donc utilisé 4 lignées de mollusques largement représentées dans le temps dans le bassin : les huîtres ainsi que trois espèces de gastéropodes (turritelles, cérithes et volutes) (Huyghe et al., 2015a ; Fig. 3-11). L'analyse de différentes espèces a pour but (1) de densifier la résolution des analyses géochimiques et (2) de s'affranchir de possibles biais liés à des fractionnements biologiquement induits. Ce travail a utilisé uniquement le $\delta^{18}\text{O}$ afin de tester la potentialité de réaliser ce genre d'étude. Les conditions paléoenvironnementales ont été contraintes à partir des associations paléontologiques, dans le but d'estimer notamment des valeurs de paléosalinité.

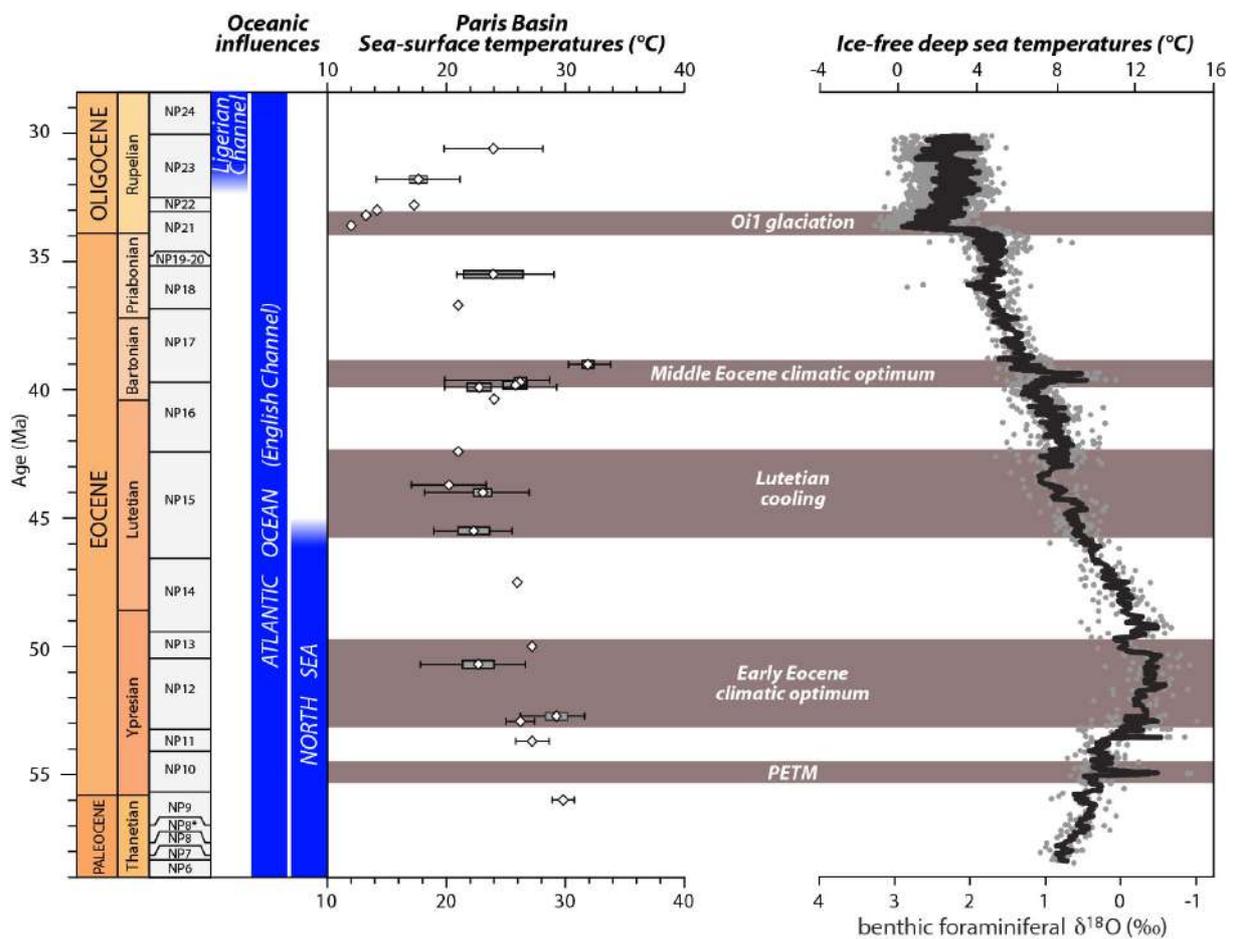


Figure 3-12 : Fluctuation des températures en domaine littoral dans le Bassin de Paris à partir de l'analyse des coquilles de mollusques marins, comparée à l'évolution des température océaniques (Zachos et al., 2008).

Les valeurs isotopiques converties en valeurs de températures indiquent que les grandes tendances climatiques ainsi que les événements plus court-termes ont bien été enregistrés par les biominéralisations du Bassin de Paris (Fig. 3-12). Les températures en domaine littoral étaient très chaudes durant l'intervalle Paléocène terminal – Éocène inférieur (jusqu'à 30 °C),

coïncidant avec l'optimum climatique de l'Éocène inférieur. S'en est suivi un refroidissement relatif jusqu'au Lutétien, avant une période de réchauffement au début du Bartonien, correspondant à l'optimum climatique de l'Éocène moyen, atteignant des températures supérieures à 30 °C. Par la suite, le refroidissement long-terme s'est poursuivi jusqu'à la glaciation de la limite Éocène – Oligocène, avant un dernier réchauffement à l'Oligocène inférieur.

2.4.3. Ouverture vers d'autres lignées

Les séries sédimentaires du domaine littoral étant caractérisées par des hiatus et des fluctuations environnementales récurrentes, la présence de coquilles de mollusques n'est pas toujours garantie pour une période donnée. C'est pourquoi il est indispensable de multiplier le nombre de lignées analysées afin de densifier le plus possible le signal climatique dans le cas des études sur le long-terme. De même, en comparaison du domaine littoral, le domaine continental reste très peu étudié via des approches géochimiques, notamment du fait du manque de porteur de signal et de la difficulté d'interpréter le signal géochimique à cause des fluctuations du $\delta^{18}\text{O}$ dans le temps.

Pour contrebalancer ces limitations, je me suis intéressé à deux lignées d'algues biominéralisant du carbonate, les dasycladales et les charophytes (Fig. 3-13 ; Huyghe et al., 2017). Les dasycladales sont des algues vertes caractéristiques du domaine littoral et minéralisant des petits articles carbonatés sur de courtes périodes lors des mois chauds de l'année (Génot, 1991). Les charophytes sont quant à elles des algues vertes vivant en eau douce (lacs, marres) et produisent des petites sphères calcitiques, les oogones, également durant les mois chauds de l'année (Jones et al., 1996). L'analyse géochimique de ces deux groupes d'algues peut donc potentiellement permettre d'obtenir des données paléoclimatiques sur les températures estivales en domaine littoral et continental. Les dasycladales et les charophytes présentent l'avantage d'être très abondantes dans les séries du Paléogène du Bassin de Paris pour mettre en œuvre ce genre d'étude (Riveline, 1984 ; Génot, 1987). Le but de cette étude était de déterminer ce qu'enregistrent ces algues dans leurs biominéraux, et plus particulièrement de déconvoluer l'influence relative du forçage climatique et/ou paléoenvironnemental local (i.e. $\delta^{18}\text{O}_w$) sur leur signal géochimique. Dans ce but, j'ai donc conduit une étude visant à comparer leurs compositions isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$ uniquement) avec

celle de mollusques précédemment analysés dans des gisements contemporains (Huyghe et al., 2017).

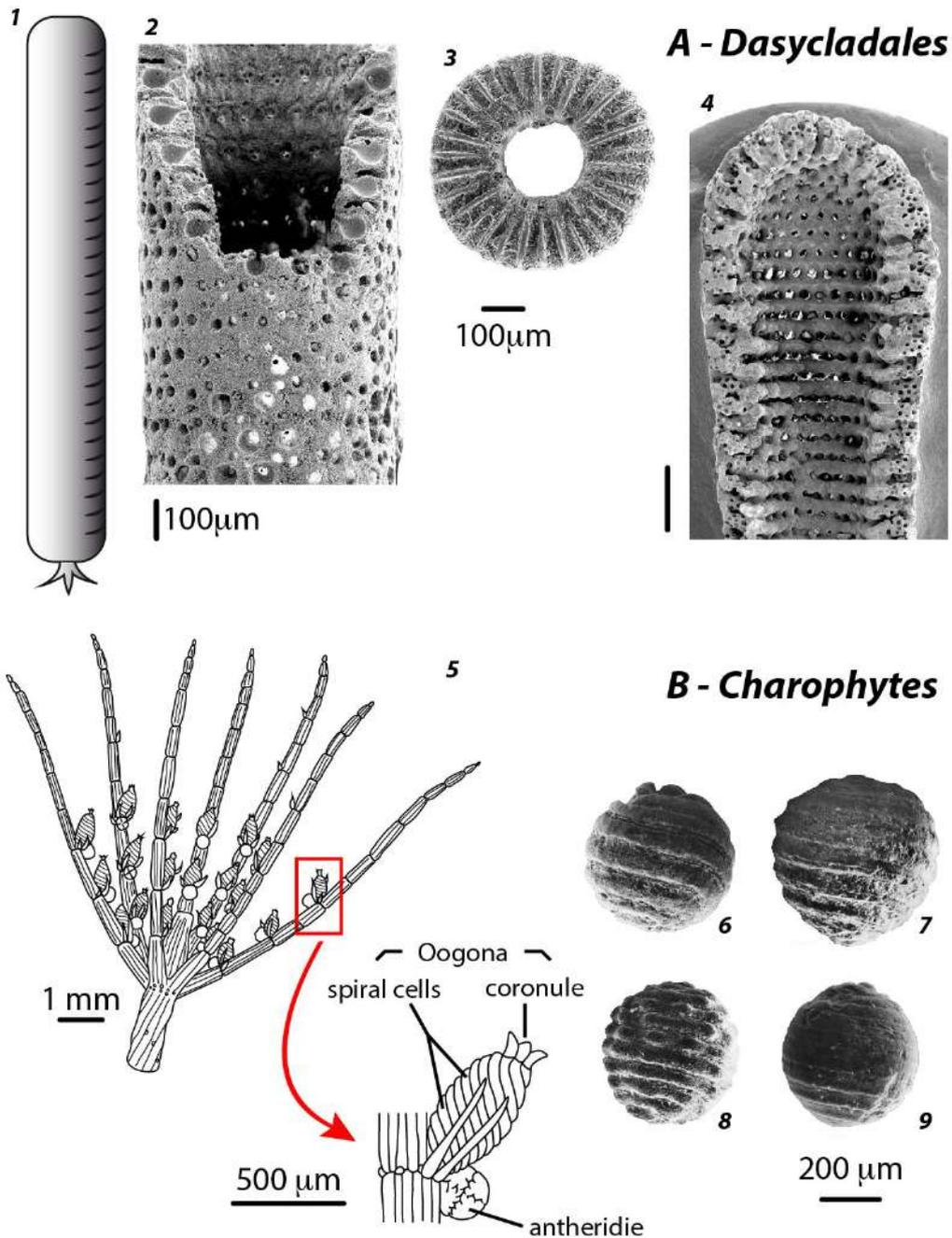


Figure 3-13 : Illustration de fossiles de dasycladales et de charophytes du Paléogène du Bassin de Paris (Huyghe et al., 2017).

La comparaison des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ montre une bonne corrélation entre les valeurs des dasycladales et des mollusques d'une part et des charophytes et des mollusques marins d'autre part (Figure 3-14). Or, il a été montré que le $\delta^{18}\text{O}$ des mollusques est avant tout contrôlé par un

forçage climatique. Ceci prouve que c'est également le cas pour les dasycladales et également les charophytes, malgré les différences d'environnement dans lesquels ils se trouvent.

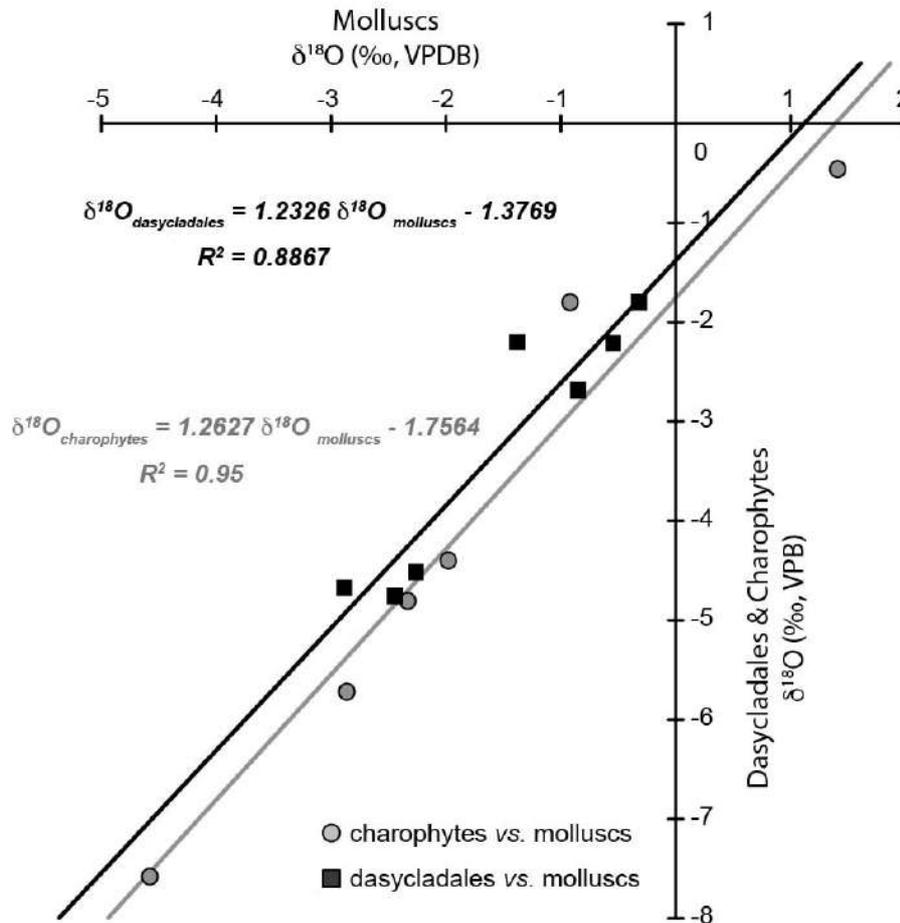


Figure 3-14 : Comparaison des valeurs des dasycladales et des oogones de charophytes du Paléogène du Bassin de Paris avec celles de mollusques contemporains.

Un shift d'environ 1.5 ‰ est observé entre les mollusques et les algues. Celui-ci témoigne de la différence de période de minéralisation entre les mollusques, qui précipitent leur carbonate de manière saisonnière, et les algues, qui ont une période de précipitation restreinte aux périodes chaudes de l'année.

2.5. Synthèse et perspectives

Les résultats de ce travail démontrent qu'il est possible de réaliser une étude paléoclimatique sur le long-terme en utilisant les coquilles de mollusques, malgré des fluctuations environnementales et notamment de salinité pouvant être importantes. Les tendances restituées par les biominéralisations du Bassin de Paris se corrèlent bien avec le signal du $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques océaniques (Zachos et al., 2008). Ainsi les

principaux événements climatiques globaux sont bien restitués par les mollusques du Bassin de Paris. Il convient toutefois d'avoir conscience des limites de la méthode utilisée. En effet, s'il est raisonnable d'avoir confiance dans les tendances restituées par les mollusques analysés, la valeur absolue des températures est elle sujette à discussion du fait des incertitudes liées à l'estimation des paléosalinités. C'est pourquoi, l'utilisation d'un marqueur géochimique indépendant tel que le Δ_{47} est indispensable à l'avenir pour obtenir des données de température réellement fiables.

La thèse de Loïc Marlot, débutée en 2019 dans le cadre du projet RGF Bassin de Paris porté par le BRGM s'inscrit dans cette volonté d'améliorer la fiabilité des analyses isotopiques des minéralisations fossiles, en couplant analyses $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} sur des fossiles de mollusques. Ce sujet est une perspective en cours de développement de ce chapitre.

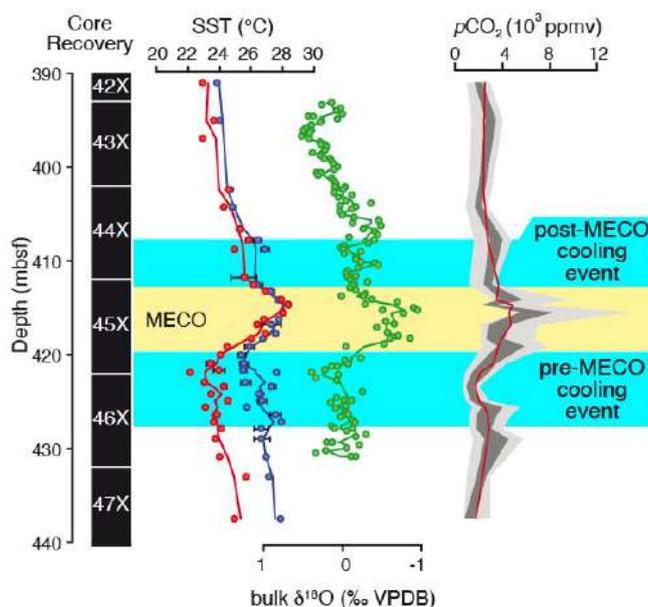


Figure 3-15 : Documentation de l'évolution des températures moyennes océaniques et de la $p\text{CO}_2$ au cours de l'événement MECO (Bijl et al., 2010).

La thèse de Loïc Marlot se focalise plus particulièrement sur un événement hyperthermique du début du Cénozoïque, le MECO (Middle Eocene Climatic Optimum, Bohaty et Zachos, 2003, Fig. 3-15). Ce réchauffement, qui s'est produit il y a environ 40 Ma, lors de la transition climatique entre la période greenhouse et la période icehouse (Bohaty & Zachos., 2003) demeure mal contraint par rapport à d'autres événements tels que le PETM, localisé à la limite Paléocène – Éocène (55 Ma). En effet, le MECO est avant tout bien identifié et documenté en milieu océanique et est caractérisé par une augmentation rapide (50 ka) et globale des températures des eaux de fond et de surface en domaine océaniques de l'ordre de 4

à 6 °C (Fig. 3-15 ; Bohaty & Zachos., 2003, Bijl 2010). Son origine, qui reste largement discutée, serait liée à une perturbation du cycle du carbone (Bijl et al., 2010 ; Sluijs et al., 2013 ; Henehan et al., 2020). L'ensemble de ces caractéristiques en font un analogue du réchauffement climatique actuel (Sluijs et al., 2013). Pourtant, de nombreuses inconnues subsistent quant à ce réchauffement. Notamment, sa documentation en domaine continental et surtout littoral reste très parcellaire (Mulch et al., 2015 ; Huyghe et al., 2015a). De plus, des paramètres importants du climat tel que l'évolution du gradient saisonnier de température autour de ce réchauffement demeurent inconnus. Comblant ces zones d'ombre permettrait pourtant de mieux comprendre les rétroactions entre les différents paramètres du climat au cours d'un événement hyperthermique.

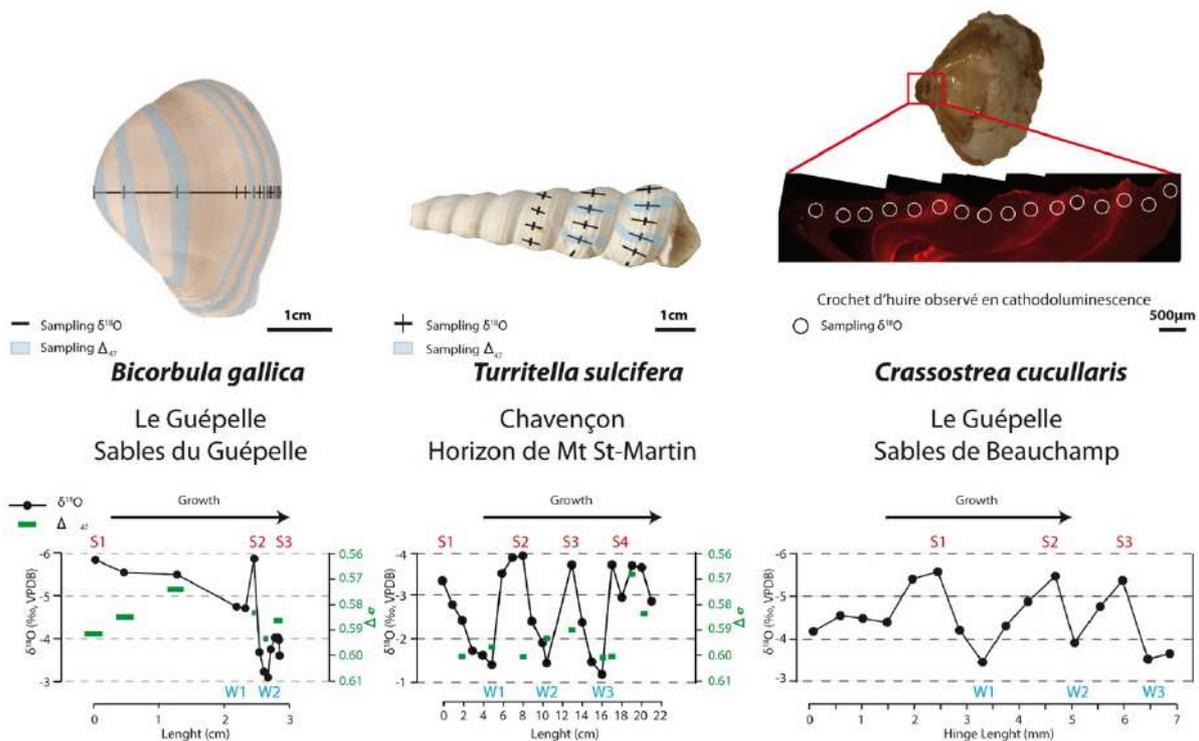


Figure 3-16 : Évolution du gradient saisonnier de température déduit des mesures à haute résolution de coquilles de bicorbula, de turritelles et d'huîtres fossiles du Bartonien, Bassin de Paris (Marlot et al., 2021).

Des coquilles de mollusques de différents affleurements datant de l'Éocène moyen (Lutétien et Bartonien) ont donc été analysées pour contraindre l'évolution paléoclimatique à cette époque, en couplant analyses $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} (Fig. 3-16). La quantité de poudre nécessaire pour une analyses étant plus importante pour le Δ_{47} (10 mg) que pour le $\delta^{18}\text{O}$ (100 μg), il est nécessaire de coupler ces deux types d'analyses. Les mesures du Δ_{47} sont utilisées pour contraindre le $\delta^{18}\text{O}_w$, qui sont ensuite utilisées pour calculer des températures précises à partir des mesures à très haute résolution du $\delta^{18}\text{O}$.

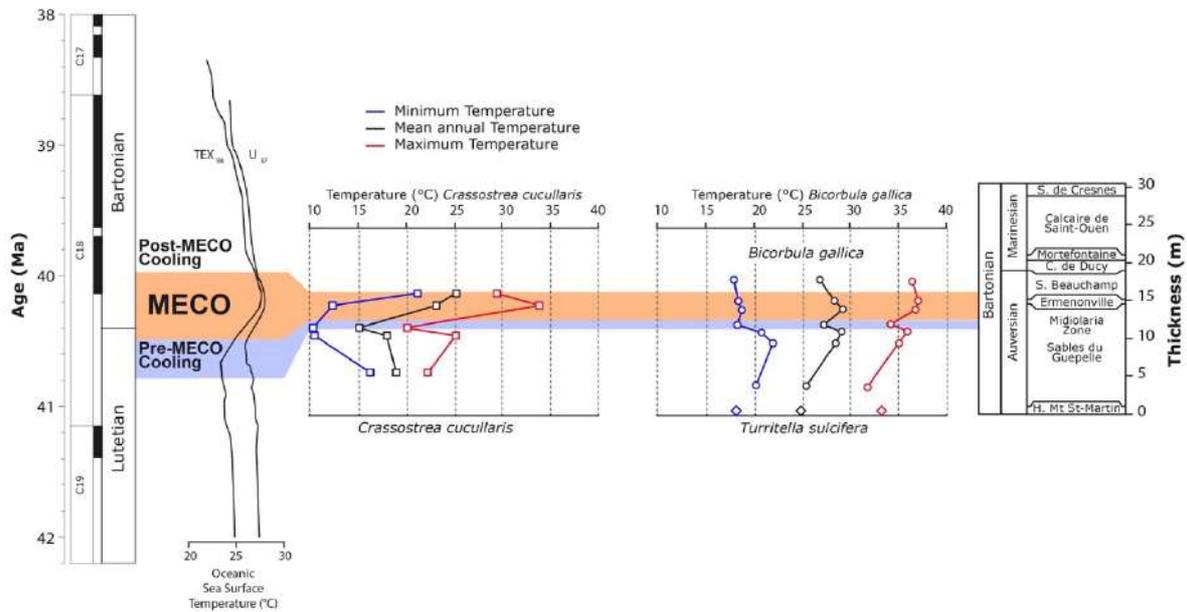


Figure 3-17 : Évolution du gradient saisonnier de température déduit des mesures à haute résolution de coquilles de bicorbula et d’huîtres fossiles de la coupe du Guépelle (Bartonien, Bassin de Paris) (Marlot et al., 2021), comparée à l’évolution des températures océaniques de l’Atlantique sud (Bijl et al., 2010).

Ce travail en cours a permis de déterminer que le MECO s’était produit au sommet de l’Auversien, correspondant au sommet des sables du Guépelle dans le Bassin de Paris (Fig. 3-17). Les premiers résultats permettent d’illustrer un réchauffement des températures moyennes de l’ordre de 7-8 °C au cours de ce réchauffement en domaine littoral. Le gradient saisonnier de températures a quant à lui tendance à augmenter pendant le maximum de réchauffement, passant de 15 °C à 20 °C pour les bicorbula. Concernant les coquilles d’huîtres, les résultats sont plus contrastés, mais ces fossiles sont de plus petite taille, ce qui implique que nous avons probablement une sous-estimation des extrêmes de températures dû à un biais d’échantillonnage.

De plus, le MECO étant un événement global, il s’agit donc d’un marqueur chemostratigraphique fort. Les dépôts de l’Éocène du Bassin de Paris demeurent difficiles à corréler entre eux du fait de la grande variabilité des environnements de dépôt et de la difficulté d’obtenir des âges par des méthodes telles que la magnétostratigraphie, ou des âges radiochronologiques. La corrélation des coupes du Bartonien du Bassin de Paris est donc rendue possible grâce à la corrélation du MECO au travers du bassin (Fig. 3-18).

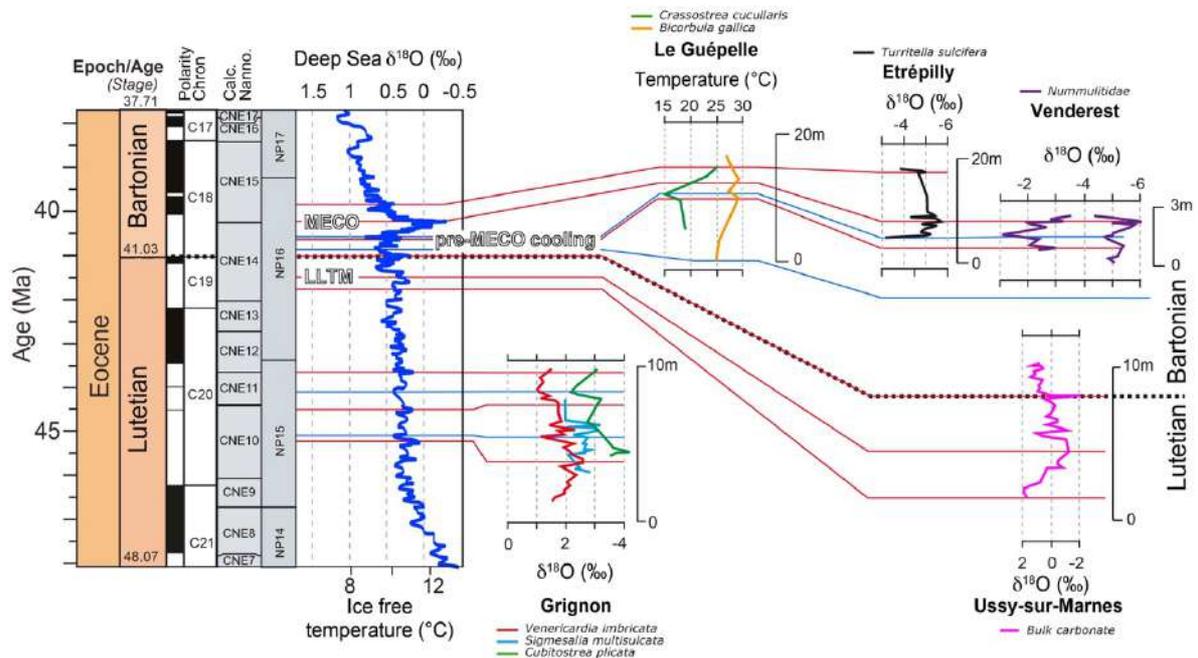


Figure 3-18 : Corrélations chémostratigraphique ($\delta^{18}\text{O}$) entre les affleurements de l’Eocène moyen du Bassin de Paris et la synthèse océanique globale provenant de l’analyse des foraminifères benthiques (Gradstein et al., 2020, Westerhold et al., 2020).

Ces résultats prometteurs montrent donc l’intérêt de coupler différentes approches pour préciser le contexte climatique autour de périodes clés. Ils illustrent également les incertitudes très fortes de la contrainte du $\delta^{18}\text{O}_w$ et de la paléosalinité à partir des associations de faunes.

4 – Évolution sédimentaire dans les environnements anciens

4.1. Introduction

La finalité de ce chapitre est de discuter de l'évolution du remplissage sédimentaire dans des bassins caractérisés par des contextes variés, en domaines compressifs, dans les Andes, les Pyrénées et les Alpes, et en domaine cratonique, en Afrique de l'Ouest et dans le Bassin de Paris (Fig. 4-1) et de déterminer la contribution relative des facteurs ayant contrôlé leur mise en place. Les domaines orogéniques sont notamment des zones où s'exercent de fortes rétroactions entre les processus tectoniques, à différentes échelles spatio-temporelles, et les processus de surface. Cette question des relations ayant pu exister entre les processus tectoniques et climatiques et la manière dont ils ont influencé l'érosion et la sédimentation a été abordées dans de très nombreux exemples et nourrit de très larges débats, en étant abordée soit via des synthèses sur le long-terme (Molnar et England 1990, Raymo et Ruddiman, 1992, Peizhen et al., 2001 ; Molnar, 2004 ; Champagnac et al., 200), soit pour les périodes récentes (Champagnac et al., 2007 ; Valla et al., 2011 ; Herman et Champagnac, 2016 ; Willenbring et Jerolmack, 2016).

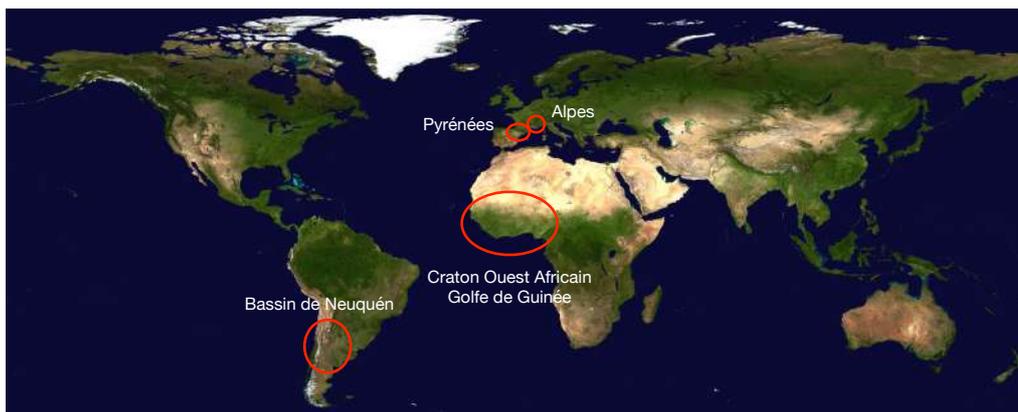


Figure 4-1 : Localisation des différentes zones d'étude abordées dans ce chapitre.

Les domaines cratoniques présentent également un regain d'intérêt dans la compréhension de leur contribution au flux sédimentaire global (Grimaud et al., 2018 ; Baby et al., 2020 ; Stanley et al., 2021). En effet, ces zones sont caractérisées par des taux d'érosion limités du fait de leur faible relief, mais la surface qu'ils recouvrent est largement plus

importante que les zones convergentes et le budget sédimentaire qui en découle s'avère être significatif sur le long-terme.

4.2. Contexte compressif

4.2.1. Les Andes

J'ai pu travailler dans les Andes, au travers de l'exemple du Bassin de Neuquén lors de mon post-doc à l'Université de Pau (Fig. 4-1). La cordillère des Andes est une chaîne montagne qui s'étend sur plus de 8000 km le long de la marge occidentale d'Amérique du Sud, depuis le Venezuela au nord jusqu'à la Terre de Feu, au sud. Cette chaîne relativement linéaire n'est en réalité pas une entité géologique continue mais peut être divisée en trois tronçons majeurs mettant en jeu la subduction de différentes plaques océaniques sous la plaque continentale Sud-Américaine, avec du nord au sud (1) les Andes septentrionales, liées à la subduction de la plaque Caraïbes, (2) les Andes Centrales, où sont atteintes les plus fortes altitudes au niveau de l'Altiplano et du Plateau de Puna, liées à la subduction de la plaque Nazca et (3) les Andes méridionales au sud de 40°S liées à la subduction du sud de la plaque Nazca et à la plaque Antarctique.

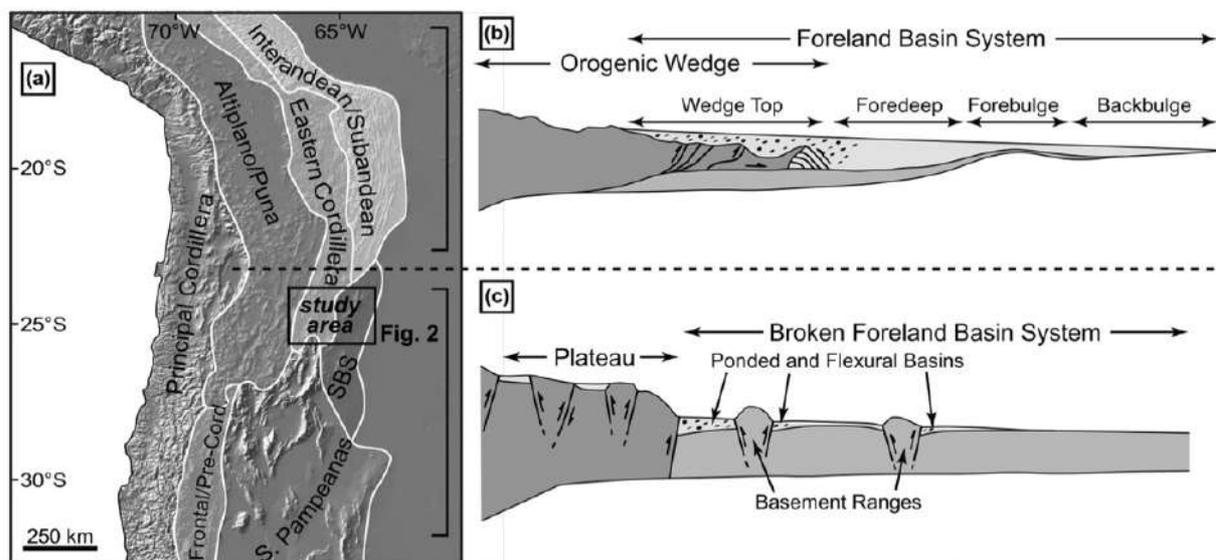


Figure 4-2 : Illustration des deux principales géométries de bassin d'avant-pays dans les Andes : b foreland système classique avec une déformation principalement localisée dans la couverture et c : broken foreland avec une déformation impliquant le socle, caractérisée par de faibles raccourcissements (Hain et al., 2011).

Cette compartimentation structurale induit des géométries de bassin très différentes en fonction du tronçon considéré (Fig. 4-2). Tout d'abord, au niveau de l'orocline Bolivien et

jusqu'à 23 °S, le rétro-foreland présente une morphologie « classique », avec une tectonique impliquant majoritairement la couverture et où les dépocentres correspondent à des zones de foredeep au sens de DeCelles et Giles (1996). A l'inverse, dans les Andes Centrales méridionales, de 23 °S à 40 °S, les retro-forelands correspondent à des « broken foreland », dans lesquels la déformation implique fortement le socle et où les sédiments syn-orogéniques sont accumulés dans des bassins intramontagneux (Hain et al., 2011, Fig. 4-2). Dans ces bassins, la déformation est généralement faible et les quantités de raccourcissement très réduites. De plus, ces bassins peuvent avoir été totalement excavés après avoir subi une phase de remplissage et d'endoréisme suite à l'exhumation de barrières topographiques. Il n'est donc pas toujours évident au premier abord d'identifier l'existence de ces dépocentres.

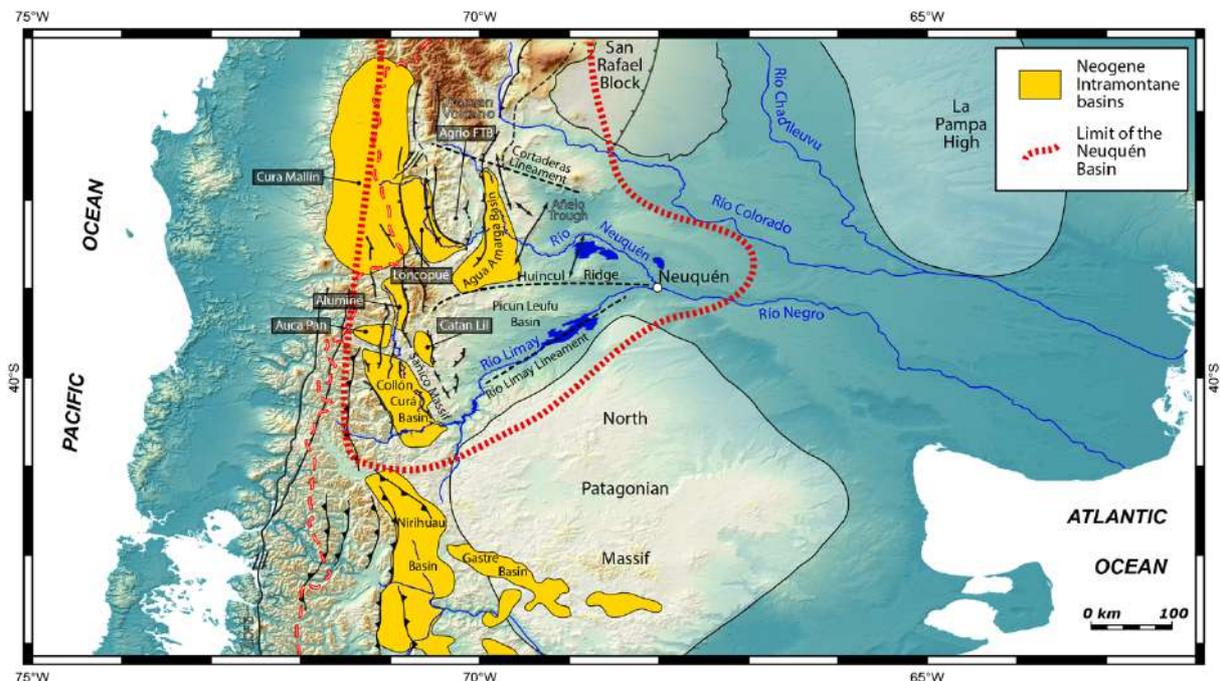


Figure 4-3 : Localisation des bassins intramontagneux dans le nord des Andes Patagoniennes (Nivière et al., 2018).

Le Bassin de Neuquén, situé entre 30°S et 40°S, est le retroforeland qui marque la transition entre les Andes Centrales et Méridionales (Fig. 4-3). Ce bassin est caractérisé par une dernière phase compressive initiée depuis le Miocène moyen, voire depuis la fin de l'Oligocène, mais très peu de sédiments syn-orogéniques y sont préservés. De plus, ce bassin subit actuellement une phase d'érosion intense avec des surfaces d'aggradation possiblement attribuée au Plio-Quaternaire situées 1000 m au-dessus du réseau de drainage actuel. Le dépocentre actuel est, quant à lui, localisé en mer, au niveau du cône sous-marin du Colorado. Enfin, un intense débat existe entre différentes équipes quant au régime tectonique actuel de

cette partie des Andes, certains estimant que la verticalisation du panneau plongeant induit un basculement vers un régime extensif (Folguera et al., 2006), alors que pour les autres le bassin est toujours soumis à un régime compressif (Messenger et al., 2010 ; Huyghe et al., 2015b, 2015c).

Ainsi, mes travaux de recherche à l'Université de Pau, ont porté sur le Bassin de Neuquén, situé sur le versant argentin des Andes entre 32°S et 41°S de latitude. L'objectif était d'étudier l'histoire géologique du Bassin de Neuquén au Néogène pour (1) identifier de possibles bassins intramontagneux et caractériser leurs processus de remplissage et de vidange et (2) proposer un scénario d'évolution cinématique du front de déformation (mécanisme, calendrier). Cette étude repose sur la détermination de la séquence de remplissage de la partie Sud du bassin durant le Cénozoïque, l'identification des dépo-centres et de leurs migrations au cours du temps. Ce bassin, qui présente un très fort intérêt pétrolier, a été abondamment étudié pour son histoire mésozoïque, mais son histoire récente (Miocène à actuel), qui coïncide à la dernière phase compressive subie par cette partie des Andes, demeure mal documentée.

Ces travaux ont permis de montrer que le bassin de Neuquén avait subi une phase de compression à partir de la fin de l'Oligocène – début du Miocène. Cela a entraîné la création de plusieurs bassins intramontagneux au sein du bassin de Neuquén : le bassin de Collon Cura au sud et le bassin d'Agua Amarga au nord. Ces deux bassins, remplis par du matériel volcano-sédimentaire, se sont partiellement déconnectés du reste du foreland pendant plusieurs millions d'années. Le bassin de Collon Cura a été partiellement vidangé, puisqu'il a préservé une grande épaisseur de sédiments syn-orogéniques (~500 m ; Huyghe et al., 2015b). A l'inverse, le bassin de l'Agua Amarga a été quasi entièrement vidangé et seules quelques reliques sédimentaires d'âge Mio-Pliocène y affleurent (Huyghe et al., in prep.). Le contexte climatique étant le même dans les deux bassins intramontagneux, ce paramètre ne peut expliquer ni la différence dans le timing de la phase d'endoréisme, ni dans la différence du mode de vidange. Ceci est plutôt à mettre en relation avec le mode structural. Dans le cas du bassin de Collon Cura, la déformation implique majoritairement le socle, et le bassin intramontagneux est subsident par rapport à la cordillère andine et à la barrière topographique aval, le Massif Sañico. A l'inverse, au nord, la couverture mésozoïque est impliquée, et la barrière topographique isolant le bassin est créée par le soulèvement de l'anticlinal des Chihuidos. Le bassin d'Agua Amarga n'est donc pas subsident par rapport au reste du foreland. Le positionnement du niveau de base des rivières principales drainant les bassins intramontagneux une fois la reconnexion effectuée contrôle donc l'intensité de leur vidange.

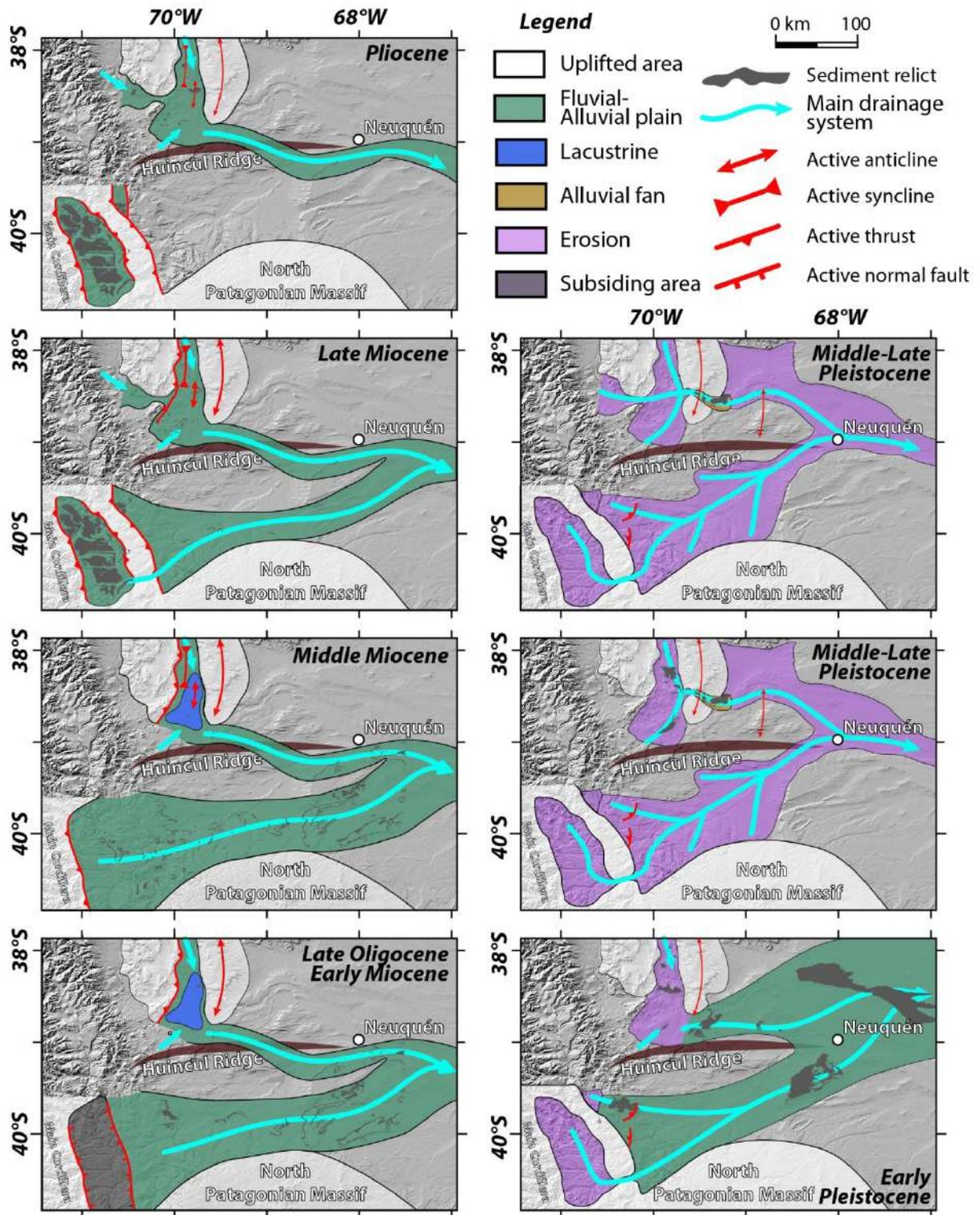


Figure 4-4 : Évolution paléogéographique des Andes de Neuquén au Néogène (Huyghe et al., in prep.)

4.2.2. Les Pyrénées

L'histoire tectono-stratigraphique des bassins d'avant-pays est caractérisée par des transitions sédimentaires majeures. L'origine de ces changements de faciès reste souvent le sujet de débats nourris. Je me suis intéressé à cette question dans le cas du bassin d'avant-pays sud-pyrénéen.

Les sédiments déposés dans les bassins d'avant-pays sont d'un intérêt majeur puisqu'ils enregistrent l'histoire tectonique du système orogénique. Ce sont donc des témoins privilégiés des interactions entre la croissance du prisme orogénique, le réajustement isostatique de la lithosphère, les variations du niveau marin, les processus de surface et les changements climatiques globaux (e.g., Covey, 1986 ; Dorobek, 1995 ; Sinclair, 1997 ; Sinclair et al., 1998 ; Allen et al., 2001 ; Huyghe et al., 2012c). Selon le modèle tectono-stratigraphique général défini par Sinclair (1997) dans le cas du bassin péri-alpin (Fig. 4-5), la sédimentation syn-orogénique s'initie – pour la bordure opposée au front actif de l'orogène – par le dépôt de carbonates, en discordance sur les niveaux anté-orogéniques. Le dépôt de ces carbonates est diachrone et l'âge de la plateforme est de plus en plus jeune vers la bordure opposée à la chaîne (Dorobek, 1995). Ces carbonates sont contemporains de marnes hémipélagiques et de turbidites, qui constituent respectivement l'unité inférieure, moyenne et supérieure du stade sous-alimenté d'un bassin d'avant-pays (Sinclair, 1997). Le bassin bascule ensuite dans un stade sur-alimenté, caractérisé par le dépôt de dépôts marins à continentaux grossiers, (molasse), à partir du moment où la topographie croît et que l'érosion des reliefs augmente.

Dans cette vision, le remplacement des plateformes carbonatées par des sédiments détritiques est expliquée par l'ennoiement de la zone de production de ces carbonates en réponse à une augmentation de la charge tectonique et l'augmentation de la subsidence dans le bassin (Dorobek, 1995 ; Sinclair, 1997 ; Allen et al., 2001). Les approches par modélisation numérique ont réussi à reproduire avec succès le scénario de l'ennoiement des plateformes carbonatées dans les bassins d'avant-pays, démontrant la sensibilité de ces dépôts aux changements des paramètres environnementaux, comme la luminosité dans l'eau, mais également à des facteurs tectoniques comme le taux de convergence et la rigidité flexurale (Crampton et Allen, 1995 ; Allen et al., 2001). Toutefois, il subsiste dans ces travaux un manque de prise en compte du contexte paléoenvironnemental, du calendrier précis et du contexte climatique dans lequel le remplacement des carbonates par des sédiments détritiques s'opère.

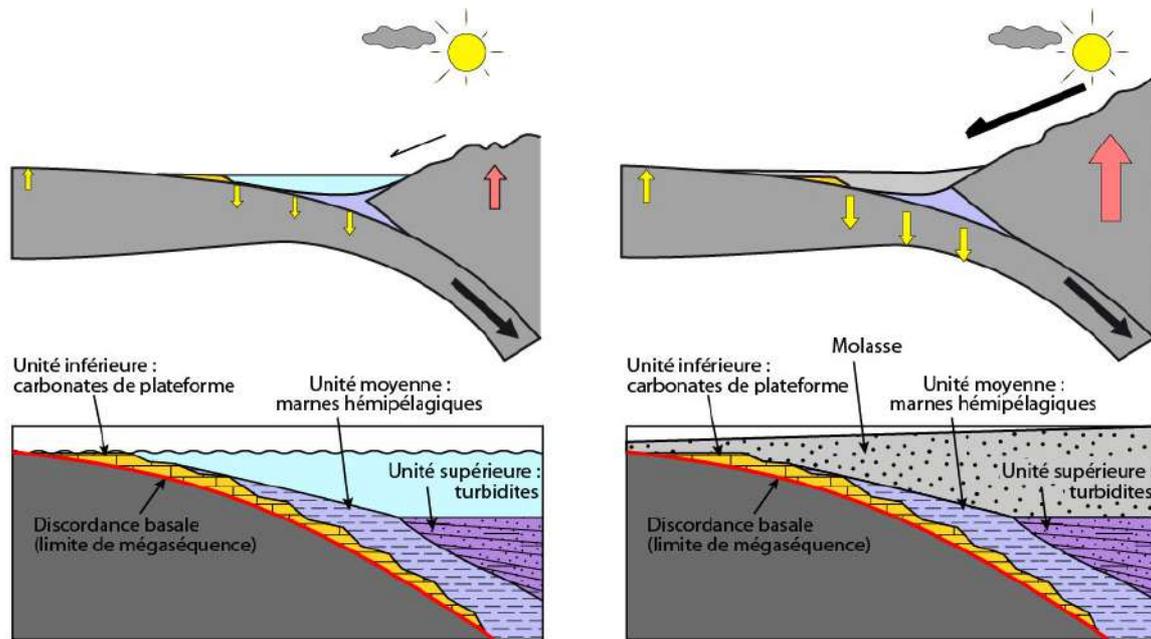


Figure 4-5 : Evolution tectonostratigraphique des bassins d'avant-pays (d'après Sinclair, 1997).

Le cas des Pyrénées est tout à fait indiqué pour aborder ce genre de question. Cette chaîne de montagne, dont la collision a été active entre le Santonien (~80 Ma) et le Miocène (~20 Ma), présente l'avantage d'être très étudiée depuis de nombreuses années pour des aspects liés à la tectonique, la stratigraphie, la sédimentologie ou la paléontologie, ce qui en fait un endroit privilégié pour étudier les relations tectonique – climat – sédimentation (Muñoz, 1992 ; Vergés et al., 2002 ; Mouthereau et al., 2014). De ce fait, l'histoire tecto-stratigraphique des bassins périphériques ainsi que la séquence d'exhumation dans la chaîne y sont très bien documentées, ce qui a permis de montrer que la collision avait induit entre 100 et 150 km de raccourcissement dans la partie centrale (Muñoz, 1992 ; Beaumont, 2000 ; Mouthereau et al., 2014). La séquence de remplissage est également bien contrainte, avec un passage du stade sous-alimenté vers le stade sur-alimenté à l'Éocène moyen (Sinclair, 1997). La trilogie du stade sous-alimenté est constituée d'une plateforme carbonatée (Calcaires de Guara) construite par l'accumulation de macro-foraminifères benthiques sous la morphologie d'une rampe ouverte vers le cœur du bassin où l'on retrouve des dépôts turbiditiques (Formation d'Hecho) (Puigdefabregas et Souquet, 1986 ; Huyghe et al., 2012c).

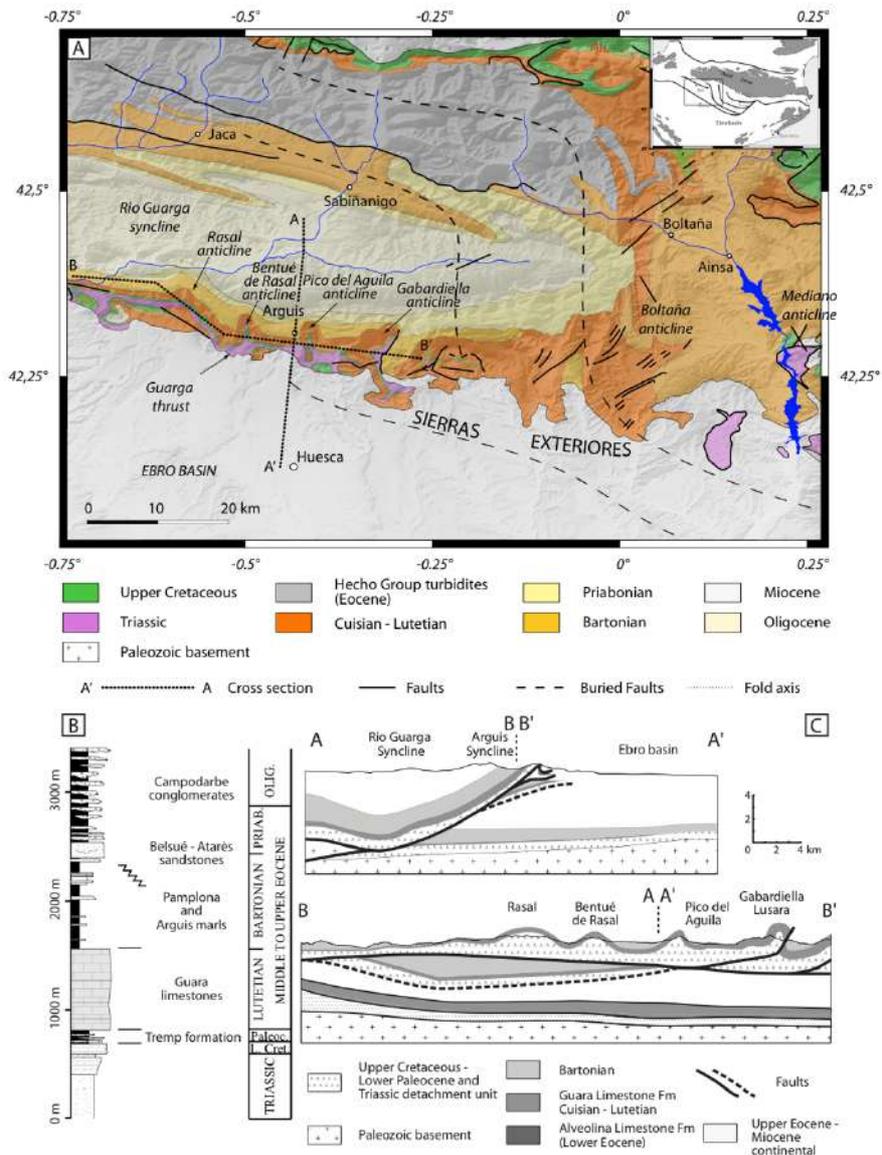


Figure 4-6 : A : Carte géologique du bassin sud-pyrénéen. B : colonne stratigraphique synthétique au niveau des Sierras Exteriores. C : Coupes géologiques N-S et E-W au niveau du front sud pyrénéens (Sierras Exteriores). (Huyghe et al., 2012c)

L'âge de la disparition définitive des plateformes carbonatées et la transition vers des dépôts détritiques a été daté au début du Bartonien par des méthodes magnétostratigraphiques (Hogan and Burbank, 1996 ; Rodríguez-Pinto et al., 2006, 2012) et biostratigraphiques (Canudo et al., 1988 ; Molina et al., 1988 ; Sztrákos and Castellort, 2001 ; Huyghe et al., 2012c ; Rodríguez-Pinto et al., 2012) (Fig. 4-7). Cette transition sédimentaire s'est effectuée de manière diachrone depuis l'est vers l'ouest (Puigdefàbregas and Souquet, 1986 ; Dreyer et al., 1999 ; Mochales et al., 2012 ; Rodríguez-Pinto et al., 2012). De nombreux travaux ont porté sur les dépôts deltaïques (Puigdefàbregas and Souquet, 1986 ; Millán et al., 1994 ; Dreyer et al., 1999 ; Castellort et al., 2003), mais très peu se sont focalisés sur la sédimentologie des carbonates

(Canudo et al., 1988 ; Molina et al., 1988 ; Huyghe et al., 2012c ; Rodriguez-Pinto et al., 2012) et encore moins sur la caractérisation de la transition en faciès en elle-même.

La disparition de ces plateformes est traditionnellement expliquée par une augmentation de la vitesse de subsidence de la marge opposée (Fig. 4-5 ; Sinclair, 1997). Or dans le cas des Pyrénées, les plateformes sont constituées de macro-foraminifères benthiques, qui peuvent réagir rapidement aux variations bathymétriques et migrer sur la plateforme si besoin, contrairement à des plateformes bioconstruites par des organismes fixes tels que les coraux ou les rudistes.

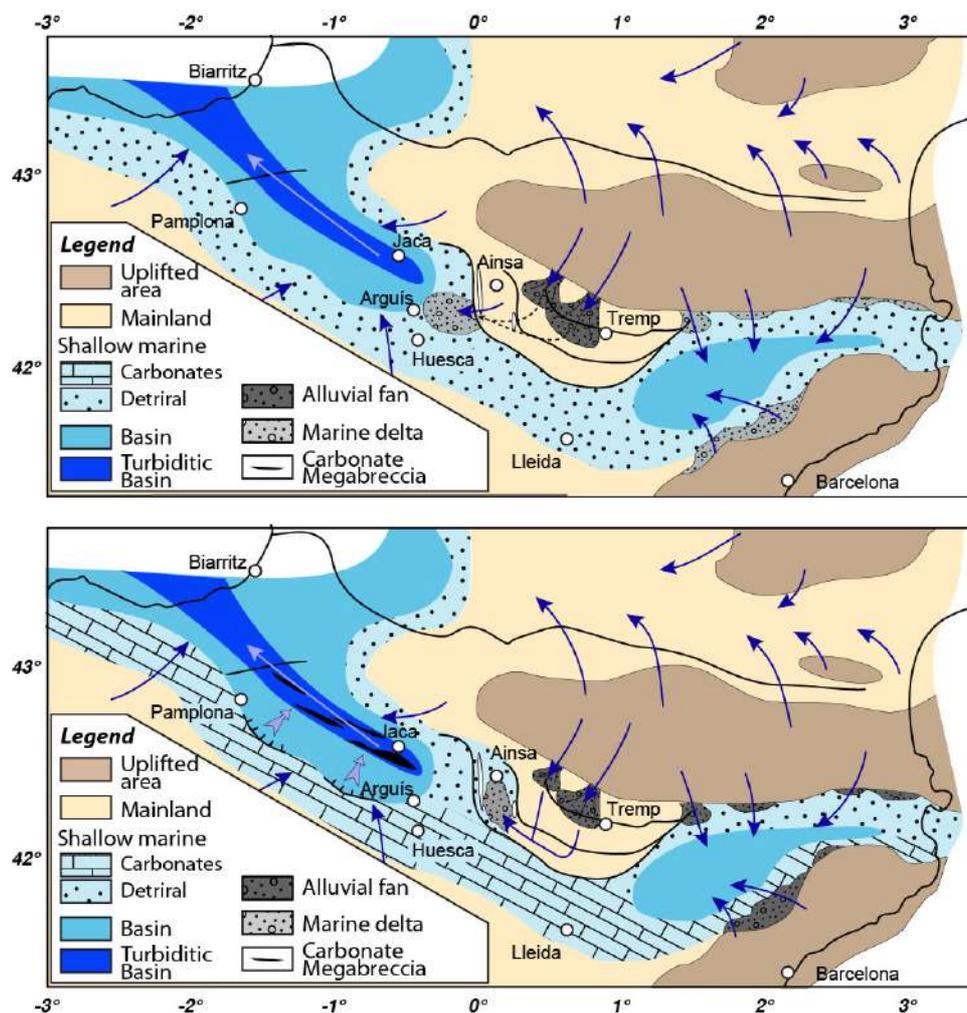


Figure 4-7 : Cartes paléogéographiques des Pyrénées au Lutétien et au Bartonien.

Au cours de mes travaux sur les Pyrénées, je me suis intéressé à la documentation et à la compréhension des causes de la disparition des plateformes carbonatées dans le bassin sud-pyrénéen au Paléogène. Je me suis essentiellement focalisé sur la zone des Sierras Exteriores, au niveau du front sud-pyrénéen où l'ensemble de la série est décollé (Fig. 4-6). J'ai donc pu

mettre en évidence que la disparition définitive des plateformes carbonatées à la limite Lutétien – Bartonien, après leur dépôt diachronique d’est en ouest et du nord au sud, s’était produite dans des environnements s’étalant de la rampe interne à la rampe externe selon la zone considérée.

L’hypothèse d’un forçage de la tectonique sur l’évolution des faciès a été testée à plusieurs échelles. Dans un premier temps à l’échelle de la chaîne. Les reconstitutions paléoaltitudinales pour cette époque montrent que les Pyrénées étaient une chaîne avec une altitude importante et constante tout au long de l’Éocène moyen, culminant en moyenne à ~2200 m (Huyghe et al., 2012a ; Curry et al., 2019 ; Honegger et al., soumis). Il existait donc durant tout cet intervalle une topographie potentiellement disponible pour être soumise aux processus d’érosion et pour alimenter les bassins flexuraux. A l’échelle du bassin, l’étude de la subsidence au niveau du front sud-pyrénéen montre une subsidence forte dès le Lutétien, c’est-à-dire durant le dépôt des calcaires de Guara, sans qu’aucune accélération ne soit observée au moment de la transition de faciès. Enfin, à l’échelle du pli, au niveau de l’anticlinal du Pico del Aguila dans les Sierras Exteriores (Fig. 4-6), où il a été possible d’illustrer, comme l’avaient déjà démontré de nombreux travaux (Millan et al., 1994 ; Castellort et al., 2003), une influence sur les épaisseurs sédimentaires et la distribution des faciès, mais pas sur l’âge de la transition sédimentaire.

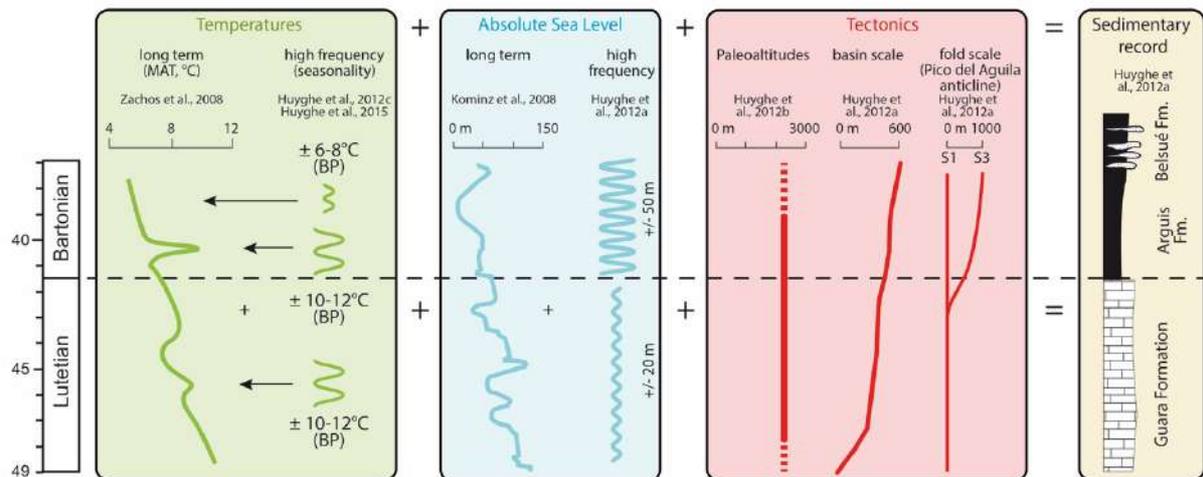


Figure 4-8 : Synthèse des paramètres locaux et globaux influençant la sédimentation à l’Éocène moyen dans les Pyrénées espagnoles.

La tectonique seule ne suffit donc pas à expliquer à elle seule le changement de faciès. La limite Lutétien Bartonien correspond à une période de changements climatiques, avec la succession d’un premier refroidissement, interprété comme lié à l’apparition supposée des

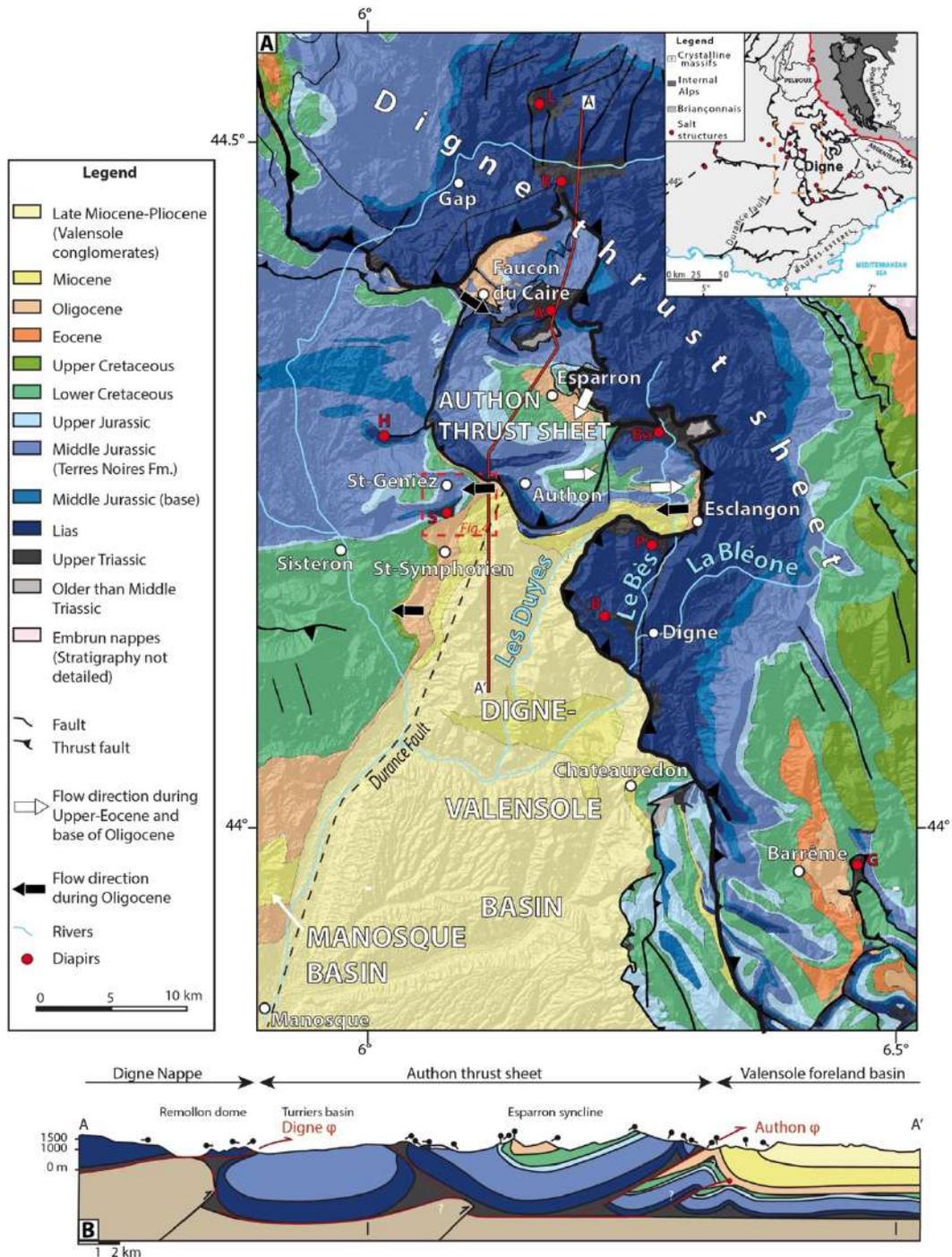
premières calottes polaires éphémères en Antarctique (Tripathi et al., 2005) ; puis suivi par un événement hyperthermique, le MECO, avant un nouveau refroidissement brutal (Bohaty et Zachos, 2003 ; Bohaty et al., 2012).

Le scénario proposé pour expliquer la disparition des plateformes carbonatées intègre donc l'ensemble de l'histoire sédimentologique, tectonique, et climatique, à différentes échelles d'espace et de temps dans les Pyrénées à l'Éocène. Les processus tectoniques auraient exercé un rôle sur le long-terme, via tout d'abord la construction d'une topographie pyrénéenne significative. Ceci a eu pour conséquence de générer une subsidence forte dans le bassin sud-pyrénéen tout au long de l'Éocène moyen, sans qu'il y ait pour autant d'accélération de ce paramètre. Le climat a quant à lui joué un rôle à plus court terme, induisant indirectement un contrôle négatif sur les producteurs carbonatés. En effet, la succession de ces deux refroidissements encadrant un réchauffement et l'apparition d'un glacioeustatisme modéré ont eu pour conséquence de déstabiliser le profil d'équilibre des rivières et d'augmenter l'érosion continentale. Ainsi, la chimie et la luminosité de l'eau du bassin sud-pyrénéen ont été modifiées, passant de conditions oligotrophes à eutrophes, néfastes pour les producteurs carbonatés des plateformes pyrénéennes, les macro-foraminifères benthiques. Par conséquence, la rampe carbonatée a été définitivement remplacée par une rampe silicoclastique au Bartonien.

Il existe donc un facteur forçant sur le long-terme qui est la tectonique, via la construction d'une topographie et une subsidence forte mais constante, mais ce qui localise dans le temps la disparition de la plateforme, c'est le climat global ainsi que les variations eustatiques associées, à court et long-terme, qui interviennent à beaucoup plus court terme (Fig. 4-8).

4.2.3. Les Alpes

Depuis mon arrivée à l'École des Mines, je me suis intéressé au cas des relations tectonique – climat – sédimentation dans le cas de la chaîne alpine. Les Alpes sont une des chaînes de montagnes parmi les plus étudiées au monde mais cette question est majoritairement abordée dans le cas du très récent (Plio-Quaternaire) (Champagnac et al., 2009 ; Willett, 2010 ; Valla et al., 2011 ; Nocquet et al., 2016) ou pour des synthèses long-terme. La thèse d'Alexandre Hamon que je co-encadre avec Caroline Mehl (Mines) et Jean-Paul Callot (UPPA) vise à aborder cette question dans le cas des premiers stades de l'orogénèse alpine, au Paléogène.



Cet intervalle constitue une période charnière dans l’histoire des bassins alpins, puisqu’il marque le début véritable de l’inversion suite à l’océanisation du Mésozoïque et a vu plusieurs phases tectoniques distinctes se succéder. Tout d’abord, une première phase de compression correspondant à la phase pyrénéo-provençale jusqu’à la fin de l’Eocène (Fournier et al., 2008). Par la suite, le bassin du sud-est a été le sujet d’une phase d’extension majeure

entre la fin de l'Eocène et le début de l'Oligocène correspondant au rifting ouest-européen (Bergerat, 1987).

Dans la zone des Baronnies orientales et du Dignois (Fig. 4-9), la sédimentation syn-orogénique débute entre la fin de l'Eocène et le début de l'Oligocène après un hiatus de plusieurs dizaines de millions d'années depuis le Crétacé inférieur. Au Paléogène, la sédimentation non marine s'initie à l'échelle régionale par le dépôt d'une brèche sédimentaire couramment appelée « brèche basale » ou « molasse rouge bréchique ». (Haccard et al., 1989) couverte par la molasse rouge fluviatile. Cette brèche est communément considérée comme résultant de l'érosion de paléoreliefs avoisinants, avec des éléments anguleux témoignant d'un transport très réduit (Haccard et al., 1989). Contrairement aux systèmes chenalisés oligocènes de la formation de la molasse rouge, la brèche basale n'a que très peu été étudiée et de nombreuses questions restent en suspens. Son extension, sa géométrie exacte, sa relation à l'encaissant mésozoïque, sa (ses) source(s) potentielle(s), son âge et les processus impliqués dans sa mise en place n'ont jamais été caractérisés dans le détail. De plus, la ou les cause(s) de la reprise de la sédimentation vers la fin du Paléogène après un si long hiatus de dépôt demeure non-résolu à l'heure actuelle.

Ainsi, le dépôt de la brèche basale s'effectue à la transition entre la phase compressive pyrénéo-provençale et l'extension ouest-européenne. En particulier, le domaine considéré se situe à l'aplomb d'une importante limite paléogéographique et structurale : d'une part il s'agit de la transition plateforme bassin du seuil durancien (Gidon et Pairis, 1992) mais également au niveau de la zone de relais transformant reliant le segment Mont Blanc-Belledone-Pelvoux du système de l'Argentera, et qui se traduit par le développement de l'Arc de Digne Castellane. Cette localisation particulière, associée au changement de régime tectonique, pourrait être à l'origine d'une modification du relief local et aurait pu générer une source potentielle d'apport des clastes, comme une modification des systèmes de transit de ceux-ci.

Une contribution climatique peut être également envisagée, puisque la brèche s'est déposée autour de la limite Eocène / Oligocène, qui est la plus grande rupture climatique du Cénozoïque avec l'établissement de calottes polaires pérennes en Antarctique (Fig. 1-1 ; Zachos et al., 2001). Or, il est avéré que cette glaciation a exercé une influence majeure sur les processus d'érosion à cette période (Séranne, 1999 ; Zachos et al., 1999 ; Huyghe et al., 2009).

Enfin, des processus halocinétiques sont également à prendre en compte. Le bassin du sud-est a été caractérisé par le dépôt d'une importante épaisseur d'évaporites au Trias, qui a notamment servi de niveau de décollement pour plusieurs chevauchements majeurs tels que la nappe de Digne. De nombreux travaux ont montré que ces dépôts évaporitiques ont été suivi

d'une activité halocinétique significative durant une grande partie du Jurassique et du Crétacé inférieur (de Graciansky et al., 1989 ; Célini et al., 2021), comme en témoignent les pointements diapiriques actuels de Sorinne (Gigot et Haccar, 1970) et d'Astoin (Gidon, 1997) et le développement du megaflap de la barre de Chine (Graham et al., 2012 ; Callot et al., 2016). De telles déformations induites par une activité diapirique n'ont jamais été mises en évidence au Cénozoïque. Pourtant, une contribution halocinétique ne peut pas être écartée et il est important de revisiter l'histoire géologique de la région d'étude avec des méthodes analytiques novatrices. Par exemple, des quartz bipyramidés d'origine triasique ont été retrouvés dans des dépôts d'âge Priabonien au sud du bassin de Valréas, ouvrant la possibilité d'une contribution de la tectonique salifère à cette époque dans le bassin du sud-est (Debrand-Passard et al., 1984).

Les travaux de la thèse de Alexandre Hamon se sont pour l'instant essentiellement focalisés sur la région de St-Geniez, située entre Digne et Sisteron, au pied du chevauchement d'Authon et à quelques kilomètres au nord du diapir de Sorinne (Hamon et al., soumis ; Fig. 4-9). Dans cette zone, nous avons pu démontrer par une approche chemostratigraphique que la sédimentation syn-orogénique reprend juste après la limite Eocène – Oligocène par le dépôt de brèches remaniant des éléments de calcaires locaux, surmontées par une épaisse (~100 m) série de calcaires et de marnes lacustres. La partie supérieure est quant-à-elle constituée de niveaux de paléosols auxquels succèdent des dépôts fluviaux. Il est à noter que 3 niveaux de gypse stratiformes s'intercalent dans la partie supérieure de la série.

Nous avons adopté une approche multi-proxys pour étudier cette zone, en couplant géologie de terrain (sédimentologie et microtectonique) et analyses en laboratoire ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, [Sr]). Les mesures du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ont permis de montrer que le gypse ne s'était pas déposé à l'Oligocène à partir d'une eau marine, mais était issu du lessivage d'évaporites du Trias. La teneur en strontium ([Sr]) a été mesurée par analyse XRF dans les carbonates lacustres afin de tester l'influence de fluides salins durant le dépôt de la série de St Geniez. Celui-ci augmente fortement après le dépôt de la brèche basale, atteignant des valeurs comprises entre 1000 et 2000 ppm, impliquant des teneurs en sel importantes (Renard, 1975, 1986 ; Huyghe et al., 1999). L'analyse microstructurale a quant à elle permis de montrer que l'extension ouest-européenne (ECRIS, Bergerat, 1985) s'était initiée à la fin de l'Eocène.

S

N

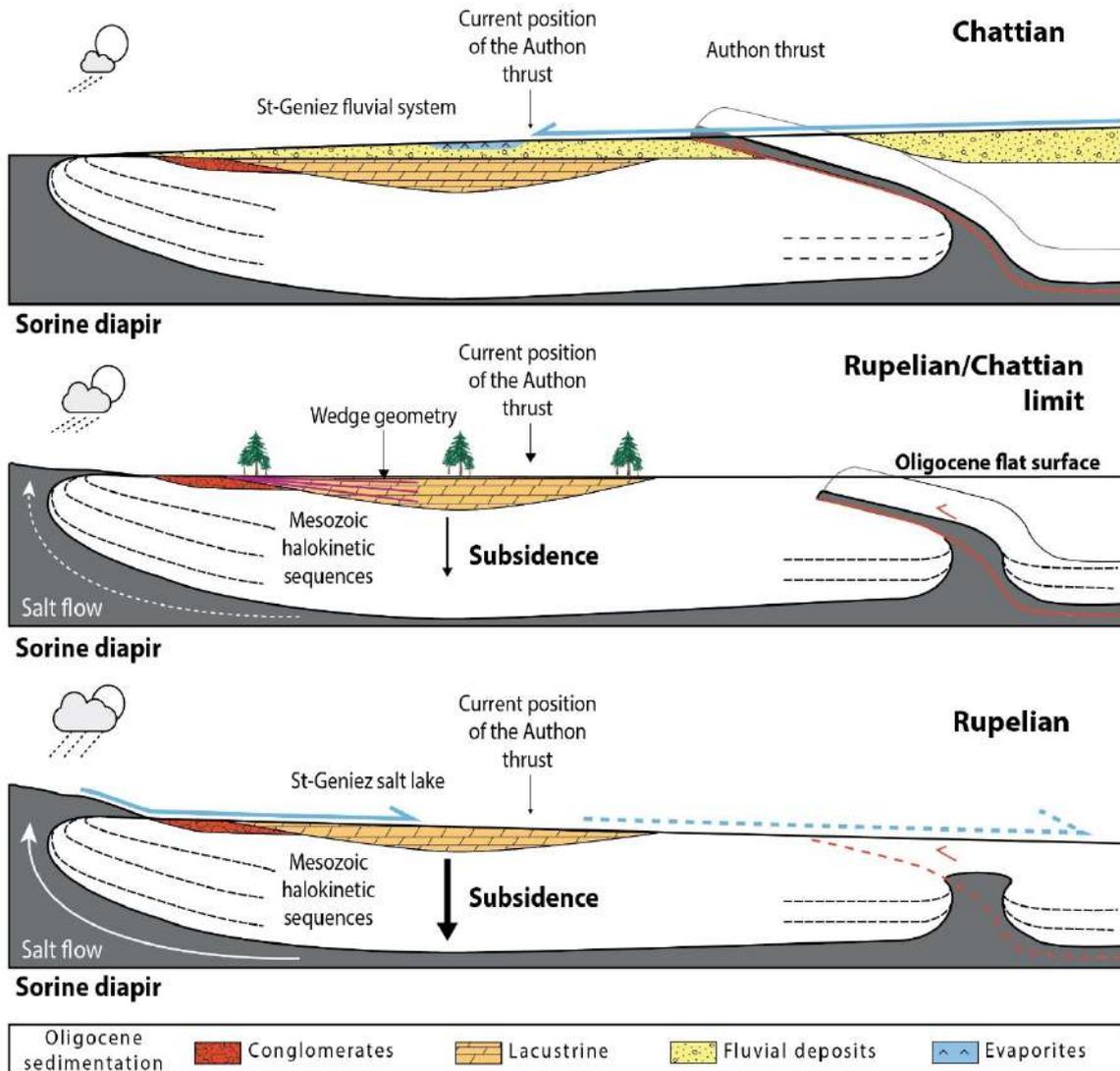


Figure 4-10 : Coupes schématiques représentant les évolutions structurales, sédimentologiques et climatiques à l'Oligocène dans la région de Saint-Géniez (Hamon et al., soumis).

Là encore, le scénario proposé intègre l'ensemble des données sédimentologiques, tectoniques et climatiques à différentes échelles spatio-temporelles, même si la dimension paléoaltitudinale est ici manquante par rapport au cas des Pyrénées. Et à nouveau, ce travail intégré montre que l'ensemble de ces processus est à prendre en compte pour expliquer l'évolution sédimentologique.

Ainsi, nous proposons que la remontée des évaporites du diapir de Sorine a été initiée par la phase extensive de l'ECRIS à partir de la fin de l'Eocène. L'érosion de la carapace du diapir a également été favorisée par le changement climatique de la limite Eocène – Oligocène, qui a induit le dépôt des brèches à la base de la série. Le diapir de Sorine était donc affleurant à partir de la base de l'Oligocène, comme en témoignent les fortes teneurs en Sr des calcaires lacustres. L'exhumation du sel a quant à elle induit une forte subsidence au niveau de St-Geniez,

permettant l'accumulation d'une série continentale de près de 300 m d'épaisseur et une sédimentation lacustre pérenne durant l'ensemble de l'Oligocène inférieur. Par la suite, un autre diapir est arrivé à l'affleurement au nord, au niveau de la zone actuelle du chevauchement de la nappe d'Authon, comme en témoignent les directions de paléocourant - venant désormais du nord - observées dans la série fluviale du sommet de la série (Fig. 4-10).

Cette étude a également permis de démontrer l'importance du contexte climatique dans le comportement des évaporites re-sédimentées. En effet, nous avons pu démontrer l'existence du lessivage du diapir de Sorine et une influence saline durant toute la base de la série sans que des niveaux de gypse in-situ soient observés. En revanche, le sommet de la série comporte 3 niveaux pluri-métriques de gypse. Ceci est à mettre en relation avec le fait que le bassin du sud-est est caractérisé par un climat humide au Rupélien, alors que le Chattien était soumis à un climat plus aride mais sans pour autant être désertique (Kocsis et al., 2014), permettant le lessivage des évaporites et leur redéposition dans des environnements type salar (Fig. 4-11).

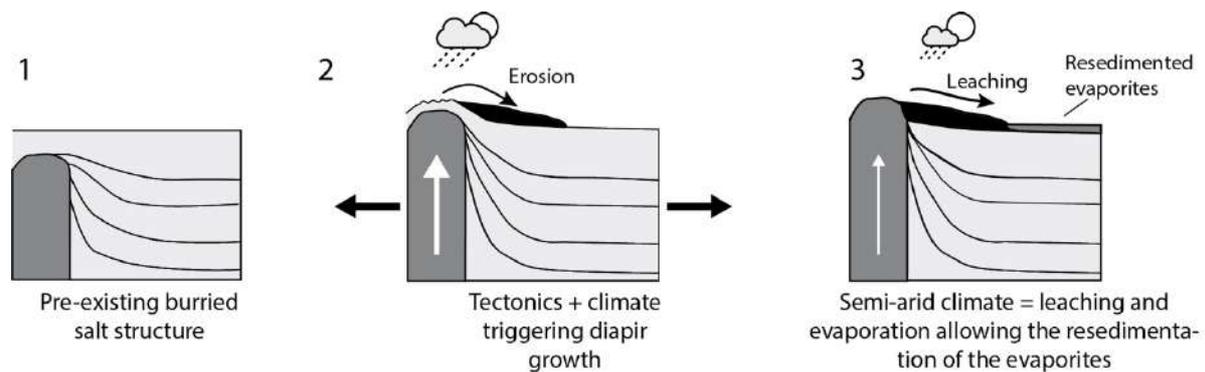


Figure 4-11 : Illustration des processus ayant permis la percée du diapir de Sorine dans les Alpes externes au Paléogène et le redépôt d'évaporites.

4.3. Domaine cratonique

4.3.1. L'Afrique de l'Ouest

La question de la quantification des volumes exportés depuis les continents vers le domaine océanique est un sujet qui demeure très débattu (Garrels et McKenzie, 1971 ; Hay, 1988 ; Molnar et England, 1990 ; Raymo et Ruddiman, 1992 ; Peizhen et al., 2001). A l'heure actuelle, les synthèses globales considèrent comme source principale de l'érosion les domaines

orogéniques, caractérisés par des fortes altitudes et un fort relief, un fort gradient de pente des rivières et une prééminence des processus tectoniques par rapport aux processus climatiques. Dans ce contexte, l'érosion est limitée par la capacité du substrat à s'éroder pour évacuer les sédiments (Whipple et Tucker, 1999). A l'inverse, les domaines cratoniques comme ceux de l'Afrique présentent des altitudes et un relief beaucoup plus modéré et la capacité des rivières à exporter du matériel est limitée. Les volumes exportés seront donc beaucoup moins importants que dans les orogènes. Cette question est fondamentale pour contraindre les forçages exercés par la dynamique des surfaces continentales sur l'enregistrement sédimentaire, ainsi que l'évolution des marges passives et les ressources en hydrocarbures associées.

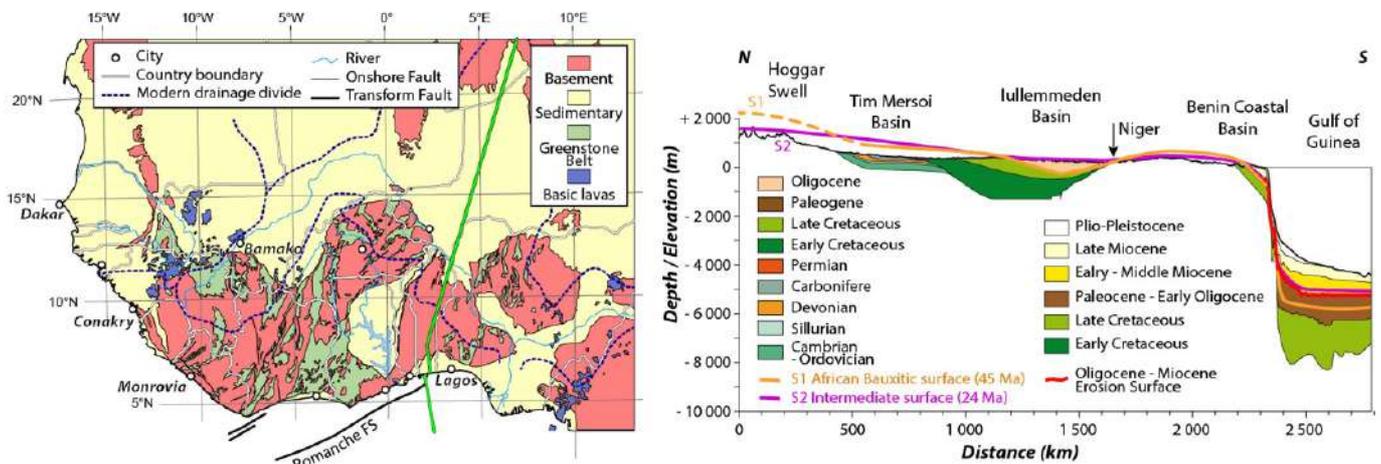


Figure 4-12 : A : Carte lithologique de l'Afrique de l'Ouest. B : profil terre-mer entre le Hoggar et le Golfe de Guinée (Huyghe et al., in prep. ; Wildman et al., 2018).

Le continent africain, et plus particulièrement l'Afrique de l'Ouest, est un bon candidat pour étudier l'évolution long terme de l'érosion en contexte non orogénique. De par son contexte climatique particulier, localisé depuis 140 Ma dans la zone intertropicale, le substrat à l'affleurement est principalement constitué de produits d'altération (régolithes), plus faciles à éroder et exporter que la roche saine. Au cours du Cénozoïque, cinq surfaces d'altération distinctes et corrélables régionalement, cuirassées à l'Éocène moyen (S1, 45 Ma), à l'Oligocène (S2, 24 Ma) et au Mio-Pliocène (S3, 11, S4, 6 et S5, 3 Ma) (Beauvais et Chardon, 2013) se sont développées constituant des repères géomorphologiques forts. A partir de ces datations et de ces corrélations, des études ont permis de quantifier les volumes érodés à l'échelle du million d'année entre chacune de ces surfaces à l'échelle du craton Ouest africain (Beauvais et Chardon, 2013 ; Grimaud et al., 2014, 2015). Les vitesses d'érosion sont restées stables, de l'ordre de 5 m/Ma en moyenne. Si ces vitesses d'érosion sont lentes, elles sont non négligeables rapportées aux immenses aires drainées par les grands fleuves africains et contribuent donc potentiellement

à l'érosion globale. L'établissement de cartes de dénudation pour plusieurs périodes clés du Cénozoïque permettent de quantifier les volumes exportés par le craton vers les marges du Golfe de Guinée, avec une comparaison volumétrique calibrée au premier ordre entre le matériel exporté depuis le bassin versant du fleuve Niger et son delta (Grimaud et al., 2018). Néanmoins des questions demeurent en suspens concernant notamment la nature, les rythmes des exports et leurs modes d'expression dans les architectures stratigraphiques de la marge.

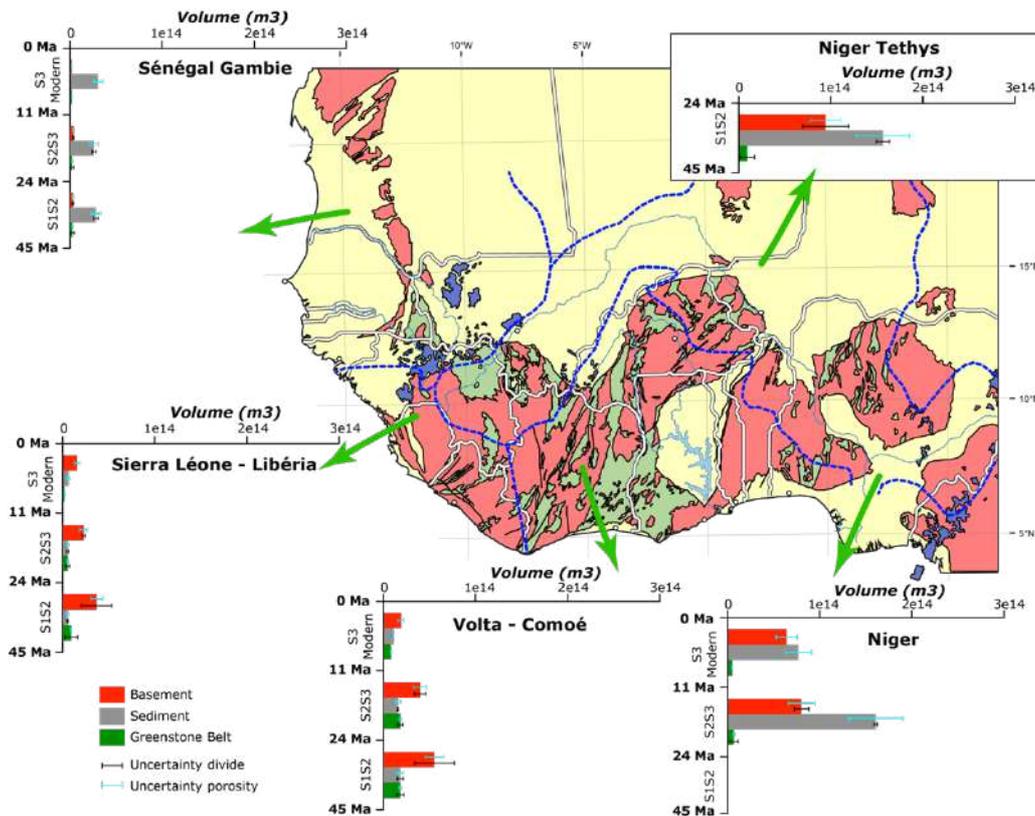


Figure 4-13 : Volumes de matériel régolithique rendus disponible à l'exportation vers l'océan par sous bassin versant en Afrique de l'Ouest au cours de trois intervalles de temps (Huyghe et al., in prep.).

Mes travaux sur l'Afrique de l'Ouest visaient à quantifier les bilans d'érosion terre – mer au Cénozoïque entre le craton ouest africain et le Golfe de Guinée, via une approche combinant l'histoire de la dénudation onshore et l'histoire de la sédimentation offshore (Fig. 4-12). Le but était d'identifier les facteurs influençant les processus d'érosion et de transport sur le craton ouest africain afin d'évaluer leur impact sur l'évolution du relief à terre et sur les séquences sédimentaires offshore. L'enregistrement sédimentaire en mer a été analysé via des profils sismiques et des données de puits, afin de reconstituer les géométries sédimentaires et de quantifier des volumes sédimentaires le long de la marge. Les résultats montrent que la marge entre le Bénin et la Côte d'Ivoire, est dominée par les processus de recyclage sédimentaires

(slumps et Mass Transport Deposits) du fait du caractère abrupt de celle-ci, avec une augmentation de la sédimentation au Néogène par rapport au Paléogène (Huyghe et al., in prep).

Pour la partie onshore, les volumes érodés ont été calculés à partir de l'interpolation de la répartition altitudinale des reliques de trois surfaces d'altération formées à l'Eocène moyen (S1 : 45Ma), à l'Oligocène (S2 : 24Ma) et au Miocène (S3 : 13Ma) (Beauvais et Chardon, 2013). Des cartes de dénudation ont été obtenues en déduisant le volume érodé entre chacune de ces surfaces, interpolées à l'échelle de l'Afrique de l'Ouest, jusqu'à la topographie actuelle (Grimaud, 2014). Le matériel exporté correspond à du régolithe, dont la composition est essentiellement fonction de la roche mère. Le volume et la nature du matériel clastique exporté (minéralogie, granulométrie) ont été contraints en combinant les cartes de dénudation avec des cartes de lithologie sur le craton et des données pétrophysiques des régolithes. Les résultats montrent une grande variabilité des volumes exportés en fonction du bassin versant, mais une grande stabilité dans le temps depuis l'Eocène (Fig. 4-13).

Ces travaux ont permis de montrer que malgré des taux de dénudation faiblement élevés en regard des zones orogéniques, les domaines cratoniques fournissent des quantités non-négligeables de matériel vers les océans.

5 - Projet de recherche

Le projet de recherche que je souhaite mener à bien sur les prochaines années s'intègre dans la continuité des travaux entrepris au cours des précédentes années et de l'application des méthodologies développées sur l'actuel. Je souhaite à la fois poursuivre certains aspects que j'ai développé précédemment, et notamment la thématique portant sur les paléoaltitudes et les reconstitutions paléoclimatiques à haute résolution, et m'orienter vers de nouvelles questions, appliquées à des problématiques sociétales autour des thématiques risques et climat.

5.1. Reconstitutions paléoaltitudinales

5.1.1. Les Pyrénées

Cette partie de mon projet de recherche s'inscrit dans la continuité de mes travaux passés. Les travaux entrepris sur les reconstitutions des paléoaltitudes dans les Pyrénées ont montré que les chaînes de montagnes de petite taille exercent bien un contrôle sur la composition isotopique des précipitations. Il est donc possible d'y contraindre des valeurs de paléoaltitude. Dans la suite de ces résultats prometteurs, je projette de m'intéresser à la fois à d'autres zones géographiques que les Pyrénées Orientales et à des périodes plus anciennes que le Miocène supérieur. Pour cela, il sera nécessaire de développer une autre approche que celle mise en œuvre pour les Pyrénées Orientales. En effet, il n'existe pas de bassins sédimentaires plus anciens que le Miocène préservant un contenu paléontologique significatif dans la chaîne pyrénéenne. C'est pourquoi, je souhaite utiliser une autre approche, visant à mesurer la composition isotopique (δD) de minéraux néoformés dans les zones de failles à partir de fluides météoriques, tel que cela a pu être fait dans d'autres chaînes de montagnes (Campani et al., 2012 ; Gébelin et al., 2013 ; Mulch et al., 2016). Ces minéraux présentent de plus l'avantage d'être datables par des méthodes radiochronologiques.

Les valeurs isotopiques obtenues sur ces failles localisées en altitude pourront ensuite être comparées aux valeurs isotopiques de minéralisations d'origine biogène prélevées dans différents sites fossilifères du versant nord des Pyrénées.

Pour le Miocène, le bassin de Prüedo, situé dans le Massif de la Maladeta, a préservé des dépôts s'étendant du Miocène moyen au Miocène supérieur. Des investigations y seront

menées pour y échantillonner des dents de petits mammifères afin d'appliquer la même démarche que pour les Pyrénées Orientales.

Ainsi les périodes et les zones ciblées seront :

- **L'Éocène**, en comparant le chevauchement de Gavarnie et le gisement de Saint Papoul, situé au nord de Carcassonne.
- **Le Miocène moyen**, à partir d'analyses dans le Massif de la Maladeta (bassin de Prüedo) et le gisement de Sansan (Montreal du Gers).

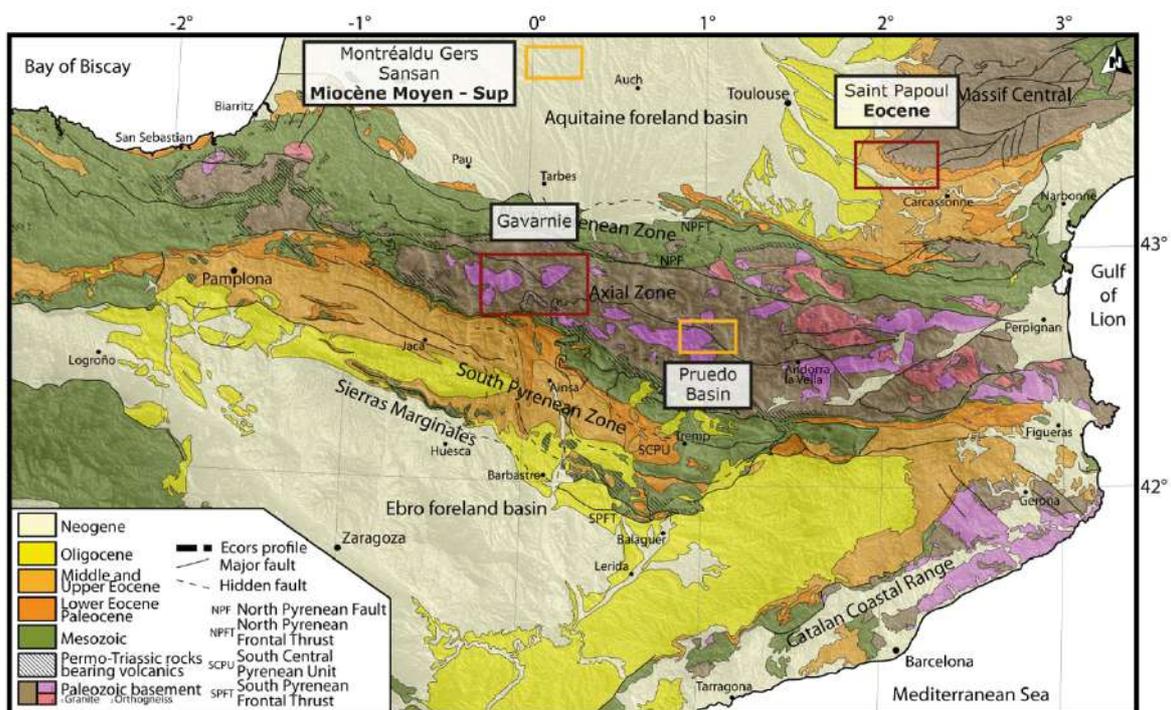


Figure 5-1 : Sites ciblés pour contraindre l'altitude des Pyrénées à l'Eocène et au Miocène moyen et supérieur dans les Pyrénées centrales.

L'acquisition de toutes ces nouvelles données permettra d'avoir une vision spatiotemporelle bien plus complète de l'évolution paléoaltitudinale des Pyrénées. Cela permettra notamment de tester l'hypothèse d'un soulèvement ou non des Pyrénées en contexte post-orogénique, tel que cela a été observé dans les Pyrénées Orientales ou si cet événement est strictement local.

5.1.2. Les Alpes

Suivant la même philosophie et pour compléter les travaux entrepris depuis mon arrivée au Centre de Géosciences de l'École des Mines, je souhaite également m'intéresser à l'évolution paléoaltitudinale des Alpes. Concernant cette chaîne de montagne, ces travaux sont actuellement entrepris en collaboration avec l'université de Frankfort dans le cadre de la thèse de Armelle Ballian, encadrée par Maud Meijers et Andreas Mulch.

Dans le cas de cet orogène, je contribue à l'analyse de nodules carbonatés échantillonnés dans des paléosols de la région de Digne dont l'âge s'étend de l'Oligocène supérieur au Miocène Moyen. Ces échantillons serviront de référentiel géochimique stable pour les Alpes occidentales, étant donné qu'ils sont restés à basse altitude depuis leur formation. Pour ces nodules, déjà analysés en $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ (Bialkowski et al., 2006 ; Cojan et al., 2013), des mesures du Δ_{47} seront effectuées afin de contraindre précisément leur température de formation. Ces valeurs seront comparées avec des mesures effectuées sur des minéralisations dans des zones de failles contemporaines du Massif du Mont-Blanc.

5.2. Étude des évènements extrêmes

Le cœur du projet que je souhaite développer concerne l'identification, la caractérisation et l'étude de l'impact des événements extrêmes sur les systèmes naturels et/ou anthropisés. La finalité de ce projet est d'utiliser des analogues anciens pour mieux anticiper l'impact de ces événements extrêmes sur l'environnement, en lien avec le réchauffement climatique. Ce projet sera conduit en collaboration avec des collègues de Mines ParisTech et extérieurs.

5.2.1. En domaine littoral

Ce volet s'inscrit dans la continuité des travaux entrepris sur les reconstitutions paléoclimatiques au cours du Cénozoïque. Je souhaite poursuivre ces travaux sur les reconstitutions paléoclimatiques en domaine littoral à partir de l'analyse géochimique de coquilles de mollusques, en couplant $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} . Cette question sera abordée, comme dans le cas de la thèse de Loïc Marlot, dans un contexte plus large pour mettre en relation les fluctuations climatiques et la réponse sédimentaire locale associée.

Une ouverture de cette thématique que j'aimerais développer en collaboration serait d'intégrer les données climatiques acquises à partir de l'analyse géochimique des coquilles de mollusques dans des modèles climatiques.

5.2.2. Dynamique des plaines alluviales

Le cœur du projet d'équipe que je souhaite développer dans l'équipe Géologie porte sur la dynamique des plaines alluviales. Il s'agit d'un projet fédérateur permettant de regrouper autour d'une même question les compétences de l'équipe et du centre de Géosciences. La question générale abordée dans ce projet est de documenter, à partir d'analogues passés, l'évolution du système hydrographique au sein de l'objet plaine alluviale face à un forçage climatique de type événement hyperthermique.

La mise en œuvre de ce projet repose sur la démarche suivante. Il s'agira dans un premier temps d'étudier des analogues anciens de systèmes fluviaux, dans différents contextes (orogènes, bassins intracratoniques) déposés dans des périodes où des événements climatiques extrêmes (événements hyperthermaux) se sont produits tels que le MECO, le PETM ou bien des réchauffements plus récents mais moins intenses tels que les périodes interglaciaires du Quaternaire. Plusieurs travaux ont en effet pu démontrer l'impact du maximum thermique du PETM sur la dynamique des rivières, aussi bien en domaine orogénique (Schmitz et Pujalte, 2007 ; Chen et al., 2018) que dans un domaine de bassin intracratonique comme le Bassin parisien (Storme et al., 2012 ; Garel et al., 2013, 2014). Il est donc d'un intérêt majeur de diversifier les études sur les relations entre climat et sédimentation en documentant à la fois les fluctuations des paramètres hydrologiques et les conditions climatiques associées dans un même bassin.

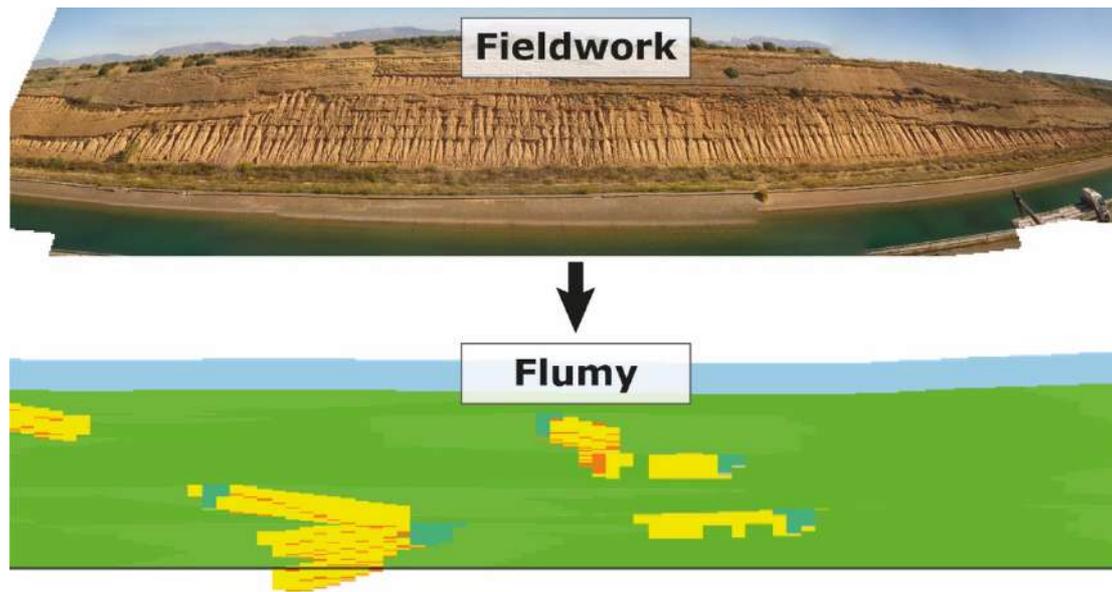


Figure 5-2 : Illustration de la démarche adoptée dans l'étude des plaines alluviales.

Ainsi, dans un premier temps, les paramètres hydrologiques seront mesurés sur les chenaux avant, pendant et après les épisodes de réchauffement. Dans un second temps, les conditions climatiques seront caractérisées à partir d'une approche géochimique ($\delta^{18}\text{O}$, Δ_{47}) sur différents types de minéralisations (biogènes ou non).

Dans un troisième temps, ces paramètres quantifiés à partir des données de terrain et de laboratoire seront utilisés dans le logiciel FLUMY, développé au Centre de Géosciences (Fig. 5-2 & 5-3 ; Lopez, 2003). Ce modèle permet de modéliser les systèmes fluviaux, en termes de géométrie et de distribution de faciès (sable, silt et argile). Ce logiciel est à l'heure actuelle principalement utilisé pour la modélisation des réservoirs. Une des finalités du projet que je souhaite développer est d'intégrer le facteur climatique dans FLUMY. Les modèles seront, dans un premier temps, testés pour reproduire les géométries observées dans le fossile. Puis, des modèles prédictifs seront produits, en application à des bassins versants cibles. Le chantier naturel sur lequel la démarche sera testée est la plaine de la Bassée, correspondant à la vallée de la Seine entre Troyes (confluence avec l'Aube) et Montereau (confluence avec l'Yonne). Cette zone est déjà fortement étudiée par différentes équipes du Centre de Géosciences sur des aspects concernant l'hydrologie, l'hydrogéologie, le transfert de polluants ou encore la paléohydrologie.

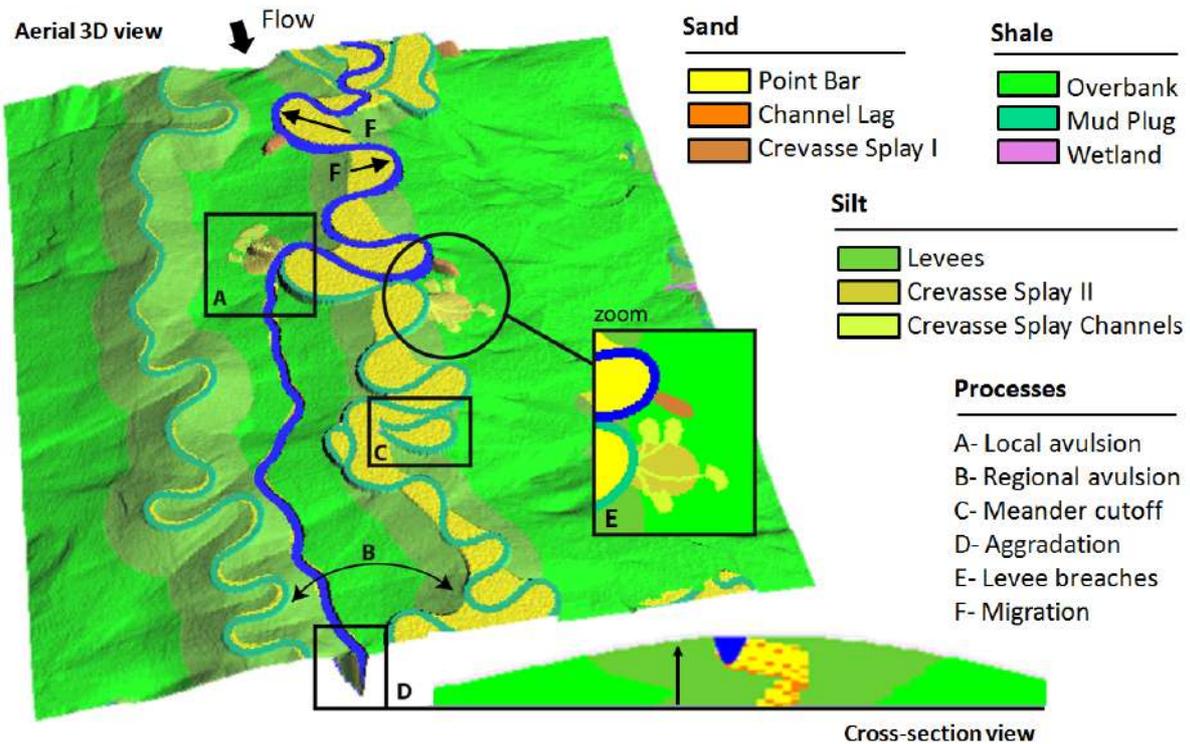


Figure 5-3 : Illustration de la démarche du modèle FLUMY.

Ce projet sera donc mis en œuvre en collaboration avec les membres de l'équipe géologie et les membres de l'équipe géostatistiques qui cogèrent le développement de FLUMY. Quant à moi, je m'occuperai directement du volet portant sur les reconstitutions paléoclimatiques et je contribuerai à l'étude sédimentologique des analogues anciens et au développement de FLUMY.

Afin de financer ce projet d'envergure, je vise la construction d'une chaire de mécénat, dont les cibles seront les fondations de compagnies d'assurances telles que la Fondation AXA ou la Fondation BNP.

Bibliographie

- Allen, P.A., Burgess, P.M., Galewsky, J., Sinclair, H.D., 2001. Flexural-eustatic numerical model for drowning of the Eocene perialpine carbonate ramp and implications for Alpine geodynamics. *GSA Bulletin* 113, 1053-1066.
- Anderson, T.F., Arthur, M.A., 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their applications to sedimentological and paleoenvironmental problems. Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., Land, L.S. (Eds.), *Stable Isotopes in Sedimentary Geology*. Soc. Econ. Paleontol. Miner. Short Course 10, 1-151.
- Andreasson, F.P., Schmitz, B., 1996. Winter and summer temperatures of the early middle Eocene of France from *Turritella* $\delta^{18}\text{O}$ profiles. *Geology* 24, 1067-1070.
- Andreasson, F.P., Schmitz, B., 1997. Winter and summer temperatures of the early middle Eocene of France from *Turritella* $\delta^{18}\text{O}$ profiles: Reply. *Geology* 25, 958-960.
- Andreasson, F.P., Schmitz, B., 2000. Temperature seasonality in the early middle Eocene North Atlantic region: Evidence from stable isotope profiles of marine gastropod shells. *GSA Bulletin* 112, 628-640.
- Aubry, M-P., 1985. Northwestern European Paleogene magnetostratigraphy: calcareous nannofossil evidence. *Geology* 13, 198-202.
- Axelrod, D.J., 1965. A method for determining the latitudes of Tertiary floras. *Paleobotanist* 14, 144-171.
- Babault, J., Van Den Driessche, J., Bonnet, S., Castelltort, S., Crave, A., 2005a. Origin of the highly elevated Pyrenean peneplain. *Tectonics* 24, doi:10.1029/2004TC001697.
- Babault, J., Bonnet, S., Crave, A., Van Den Driessche, J., 2005. Influence of piedmont sedimentation on erosion dynamics of an uplifting landscape: An experimental approach. *Geology* 33(4), 301-304.
- Babault, J., Bonnet, S., Ruiz, G., Van Den Driessche, J., 2009. A comment on 'Late-to post-orogenic exhumation of the Central Pyrenees revealed through combined thermochronological data and modelling' by M. Gibson, HD Sinclair, GJ Lynn and FM Stuart. *Basin Research* 21(1), 139.
- Baby, G., Guillocheau, F., Braun, J., Robin, C., Dall'Asta, M., 2020. Solid sedimentation rates history of the Southern African continental margins: Implications for the uplift history of the South African Plateau. *Terra Nova*, 32(1), 53-65.
- Bache, F., Olivet, J.L., Gorini, C., Aslanian, D., Labails, C., Rabineau, M., 2010. Evolution of rifted continental margins: the case of the Gulf of Lions (Western Mediterranean Basin). *Earth and Planetary Science Letters* 292(3-4), 345-356.
- Bajnai, D., Fiebig, J., Tomašových, A., Garcia, S.M., Rollion-Bard, C., Raddatz, J., Löffler, N., Primo-Ramos, C., Brand, U., 2018. Assessing kinetic fractionation in brachiopod calcite using clumped isotopes. *Scientific Reports* 8(1), 533.
- Beaumont, C., Muñoz, J. A., Hamilton, J., Fullsack, P., 2000. Factors controlling the Alpine evolution of the central Pyrenees inferred from a comparison of observations and geodynamical models, *Journal of Geophysical Research* 105, 8121-8145.

- Beauvais, A., Chardon, D., 2013. Modes, tempo, and spatial variability of Cenozoic cratonic denudation: The West African example. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14(5), 1590-1608.
- Bergerat F., 1985. Déformations cassantes et champs de contrainte tertiaires dans la plateforme européenne. *Tectonique*. Université Pierre et Marie Curie, Paris VI
- 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.
- Bershaw, J., Saylor, J.E., Garzione, C.N., Leier, A., Sundell, K.E., 2016. Stable isotope variations ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) in modern waters across the Andean Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 194, 310-324.
- Bialkowski, A., Châteauneuf, J.-J., Cojan, I., Renard, M., 2006. Integrated stratigraphy and paleoenvironmental reconstruction of the Miocene series of the Châteauredon Dome, S.E. France. *Eclogae Geologicae Helvetiae* 99, 1-16.
- Bijl, P.K., Schouten, S., Sluijs, A., Reichart, G.J., Zachos, J.C., Brinkhuis, H., 2009. Early Palaeogene temperature evolution of the southwest Pacific Ocean. *Nature* 461(7265), 776-779.
- Bijl, P.K., Houben, A.J.P., Schouten, S., Bohaty, S.M., Sluijs, A., Reichart, G.J., Damsté, S., Brinkhuis, H., 2010. Transient Middle Eocene atmospheric CO_2 and temperature variations. *Science*, 330, 819-821.
- Bohaty, S.M., Zachos, J.C., 2003. Significant Southern Ocean warming event in the late middle Eocene. *Geology* 31, 1017-1020.
- Bohaty, S.M., Zachos, J.C., 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.
- Bosch, G.V., Teixell, A., Jolivet, M., Labaume, P., Stockli, D., Domènech, M., Monié, P., 2016. Timing of Eocene–Miocene thrust activity in the Western Axial Zone and Chaînons Béarnais (west-central Pyrenees) revealed by multi-method thermochronology. *Comptes Rendus Geoscience* 348(3-4), 246-256.
- Botsyun, S., Ehlers, T.A., Mutz, S.G., Methner, K., Krsnik, E., Mulch, A., 2020. Opportunities and challenges for paleoaltimetry in “small” orogens: Insights from the European Alps. *Geophysical Research Letters* 47(4), e2019GL086046.
- Bougeois, L., De Rafélis, M., Reichart, G.-J., De Nooijer, 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. *Chemical Geology* 363, 200–212.
- Brasier, M.D., 1995. Fossil indicators of nutrient levels. 1: Eutrophication and climate change. Geological Society, London, Special Publications 83(1), 113-132.
- Briais, J., 2015. Le Cénozoïque du Bassin de Paris : un enregistrement sédimentaire haute résolution des déformations lithosphériques en régime de faible subsidence. Thèse de doctorat. Université Rennes 1, 450 pp.
- 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.
- Brigaud, B., Pucéat, E., Pellenard, P., Vincent, B., Joachimski, M., 2008. Climatic fluctuations and seasonality during the Late Jurassic (Oxfordian-Early Kimmeridgian) inferred from $\delta^{18}\text{O}$ of Paris Basin oyster shells. *Earth and Planetary Science Letters* 273, 58–67.
- Buchardt, B., 1978. Oxygen isotope palaeotemperatures from the Tertiary period in the North Sea area. *Nature* 275, 121-123.
- Callot, J.P., Salel, J.F., Letouzey, J., Daniel, J.M., Ringenbach, J.C., 2016. Three-dimensional evolution of salt-controlled minibasins: Interactions, folding, and megaflex development. *AAPG Bulletin* 100(9), 1419–1442. <https://doi.org/10.1306/03101614087>
- Calvet, M., Gunnell, Y., 2008. Planar landforms as markers of denudation chronology: an inversion of East Pyrenean tectonics based on landscape and sedimentary basin analysis. *Geological Society, London, Special Publications* 296(1), 147-166.
- Calvet, M., Gunnell, Y., Laumonier, B., 2020. Denudation history and palaeogeography of the Pyrenees and their peripheral basins: an 84-million-year geomorphological perspective. *Earth-Science Reviews* 103436.
- Canudo, J.I., Molina, E., Rivelino, J., Serra-Kiel, J., Sucunza, M., 1988. Les événements biostratigraphiques de la zone prépyrénéenne d'Aragon (Espagne), de l'Eocène Moyen à l'Oligocène Inférieur. *Revue de Micropaléontologie* 31 (1), 15-29.
- Came R.E., Brand U., Affek H.P., 2014. Clumped isotope signatures in modern brachiopod carbonate. *Chemical Geology* 377, 20-30.
- Campani, M., Mulch, A., Kempf, O., Schlunegger, F., Mancktelow, N., 2012. Miocene paleotopography of the Central Alps. *Earth and Planetary Science Letters* 337-338, 174-185.
- Castelltort, S., Guillocheau, F., Robin, C., Rouby, D., Nalpas, T., Lafont, F., Eschard, R., 2003. Fold control on the stratigraphic record: a quantified sequence stratigraphic study of the Pico del Aguila anticline in the south-western Pyrenees (Spain). *Basin Research* 15, 527-551.
- Caves, J., Winnick, M.J., Graham, S.A., Sjöström, D.J., Mulch, A., Chamberlain, C.P., 2015. Role of the westerlies in Central Asia climate over the Cenozoic. *Earth and Planetary Science Letters* 428, 33-43.
- Champagnac, J.D., Molnar, P., Anderson, R.S., Sue, C., Delacou, B., 2007. Quaternary erosion-induced isostatic rebound in the western Alps. *Geology* 35(3), 195-198.
- Célini, N., Callot, J.P., Ringenbach, J.C., Graham, R., 2021. Anatomy and evolution of the Astoin diapiric complex, sub-Alpine fold-and-thrust belt (France). *Bulletin de la Société Géologique de France* 192(1), 29.
- Chen, F.-H., Yu, Z., Yang, M., Ito, E., Wang, S., Madsen, D.B., Huang, X., Zhao, Y., Sato, T., Birks, H.J.B., Boomer, I., Chen, J., An, C., Wünnemann, B., 2008. Holocene moisture evolution in arid central Asia and its out-of-phase relationship with Asian monsoon history. *Quaternary Science Reviews* 27, 351–364.
- Chen, C., Guerit, L., Foreman, B. Z., Hassenruck-Gudipati, H. J., Adatte, T., Honegger, L., Perret, M., Sluijs, A., Castelltort, S., 2018. Estimating regional flood discharge during Palaeocene-Eocene global warming. *Scientific reports* 8(1), 13391.

- Choukroune, P., and team, E., 1989. The ECORS Pyrenean deep seismic profile reflection data and the overall structure of an orogenic belt. *Tectonics* 8, 23-39.
- Cojan, I., Bialkowski, A., Gillot, T., Renard, M., 2013. Paléoenvironnement and paleoclimate reconstruction for the early to middle Miocene from stable isotopes in pedogenic carbonates (Digne-Valensole basin, southeastern France). *Bulletin de la Société Géologique de France* 184, 583-599.
- Covey, M., 1986. The evolution of foreland basins to steady state: evidence from the western Taiwan foreland basin. *Foreland basins*, 77-90.
- Cramer, B.S., Miller, K.G., Barrett, P.J., 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).
- Crampton, S.L., Allen, P.A., 1995. Recognition of forebulge unconformities associated with early stage foreland basin development: Example from the North Alpine foreland basin. *AAPG Bulletin* 79, 1495-1514.
- Curry, M.E., van der Beek, P., Huisman, R.S., Wolf, S.G., Muñoz, J.A., 2019. Evolving paleotopography and lithospheric flexure of the Pyrenean Orogen from 3D flexural modeling and basin analysis. *Earth and Planetary Science Letters* 515, 26-37.
- Daëron M., Blamart D., Peral M., Affek H.P., 2016. Absolute isotopic abundance ratios and the accuracy of Δ_{47} measurements. *Chemical Geology* 442, 83-96.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436-468.
- de Graciansky, P.C., Dardeau, G., Lemoine, M., Tricart, P., 1989. The inverted margin of the French Alps and foreland basin inversion. Geological Society, London, Special Publications 44(1), 87-104.
- De Wever, P., Guillocheau, F., Reynaud, J.Y., Vennin, E., Robin, C., Cornée, A., Rouby, D., 2002. Deux siècles de stratigraphie dans le bassin de Paris. *Comptes Rendus de Palévolutions* 1(6), 399-414.
- Debrand-Passard, S., Courbeix, S., Lienhardt, M.J., 1984. Synthèse géologique du Sud-Est de la France, Mémoire du BRGM 125, 618 pp
- DeCelles, P.G., Giles, K.N., 1996. Foreland basin systems. *Basin Research* 8, 105-123.
- Dennis, K.J., Affek, H.P., Passey, B.H., Schrag, D.P., Eiler, J.M., 2011. Defining an absolute reference frame for ‘clumped’ isotope studies of CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75(22), 7117-7131.
- Dorobek, S., 1995. Synorogenic carbonate platforms and reefs in foreland basins: controls on stratigraphic evolution and platform/reef morphology. In: S. Dorobek and G.M. Ross (Editors), *Stratigraphic evolution of foreland basins*. SEPM Special Publication 583-594.
- Dreyer, T., Corregidor, J., Arbues, P., Puigdefabregas, C., 1999. Architecture of the tectonically influenced Sorbarbe deltaic complex in the Ainsa basin, Northern Spain. *Sedimentary Geology* 127, 127-169.
- Eagle, R.A., Eiler, J.M., Tripathi, A.K., Ries, J.B., Freitas, P.S., Hiebenthal, C., Wanamaker Jr., A.D., Taviano, M., Elliot, M., Marensi, S., Nakamura, K., Ramirez, P., Roy, K., 2013. The influence of temperature and seawater carbonate saturation state on ^{13}C – ^{18}O bond ordering in bivalve mollusks. *Biogeosciences* 10, 4591-4606, doi:10.5194/bg-10-4591-2013.

- Ehlers, T.A., Poulsen, C.J., 2009. Influence of Andean uplift on climate and paleoaltimetry estimates. *Earth and Planetary Science Letters* 281 (3–4), 238–248.
- Eagle, R.A., Eiler, J.M., Tripathi, A.K., Ries, J.B., Freitas, P.S., Hiebenthal, C., Wanamaker Jr., A.D., Taviano, M., Elliot, M., Marensi, S., Nakamura, K., Ramirez, P., Roy, K., 2013. The influence of temperature and seawater carbonate saturation state on ^{13}C – ^{18}O bond ordering in bivalve mollusks. *Biogeosciences* 10, 4591–4606, doi:10.5194/bg-10-4591-2013.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A., Urey, H.C., 1951. Carbonate-water isotopic temperature scale. *Bulletin of the Geological Society of America* 64, 1315–1326.
- Fillon, C., Mouthereau, F., Calassou, S., Pik, R., Bellahsen, N., Gautheron, C., Stockli, D., Bricchau, S., Daril, N., Mouchené, M., van der Beek, P., 2021. Post-orogenic exhumation in the western Pyrenees: evidence for extension driven by pre-orogenic inheritance. *Journal of the Geological Society* 178(2).
- Fitzgerald P., Muñoz J., Coney P. et Baldwin S., 1999. Asymmetric exhumation across the Pyrenean orogen: implications for the tectonic evolution of a collisional orogen. *Earth and Planetary Science Letters* 173, 157–170.
- Folguera, A., Zapata, T., Ramos, V.A., 2006. Late Cenozoic extension and the evolution of the Neuquén Andes. In: *Evolution of an Andean margin: a tectonic and magmatic view from the Andes to the Neuquén basin (35° - 39° S lat.)*, (Ed. by S. Kay and V. Ramos), *Geol. S. Am. S.*, 407, 267–285.
- Forest, C., Wolfe, J.A., Molnar, P., Emanuel, K.A., 1999. Paleoaltimetry incorporating atmospheric physics and botanical estimates of paleoclimate. *Bulletin of the Geological Society of America* 111, 497–511.
- Fournier, M., Agard, P., Petit, C., 2008. Micro-tectonic constraints on the evolution of the Barles half-window (Digne nappe, southern Alps). Implications for the timing of folding in the Valensole foreland basin. *Bulletin de la Société Géologique de France* 179(6), 551–568.
- Garel, S., Schnyder, J., Jacob, et al., 2013. Paleohydrological and paleoenvironmental changes recorded in terrestrial sediments of the Paleocene–Eocene boundary (Normandy, France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 376, 184–199.
- Garel, S., Quesnel, F., Jacob, et al., 2014. High frequency floral changes at the Paleocene–Eocene boundary revealed by comparative biomarker and palynological studies. *Organic Geochemistry* 77, 43–58.
- Garrels, R.M., MacKenzie, F.T., 1971. *Evolution of Sedimentary rocks*. New York, 397 pp., W.W. Norton, New York.
- Garziona, C.N., Quade, J., DeCelles, P.G., English, N.B., 2000. Predicting paleoelevation of Tibet and the Himalaya from $\delta^{18}\text{O}$ vs. altitude gradients in meteoric water across the Nepal Himalaya. *Earth and Planetary Science Letters* 183, 215–229.
- Garziona, C.N., Auerbach, D.J., Smith, J.J.S., Rosario, J.J., Passey, B.H., Jordan, T.E., Eiler, J.M., 2014. Clumped isotope evidence for diachronous surface cooling of the Altiplano and pulsed surface uplift of the Central Andes. *Earth and Planetary Science Letters* 393, 173–181.
- Gébelin, A., Mulch, A., Teyssier, C., Jessup, M.J., Law, R.D., Brunel, M., 2013. The Miocene elevation of Mount Everest. *Geology* 41, 799–802.

- Gély, J.P., 2016. La Paléogène du Bassin de Paris : Corrélations et reconstitutions paléogéographiques. Bulletin d'Information des Géologues du Bassin de Paris 53, 2-13.
- Gély, J.-P., Lorenz, C., 1991. Analyse séquentielle de l'Eocène et de l'Oligocène du Bassin parisien (France). Revue de l'institut Français du Pétrole 46, 713-747.
- Génot, P., 1987. Les Chlorophycées calcaires du Paléogène d'Europe nord-occidentale (Bassin de Paris, Bretagne, Cotentin, Bassin de Mons). Thèse, Université de Nantes, 500p.
- Génot, P., 1991. Cenozoic and recent dasycladales. In *Calcareous algae and stromatolites*, pp. 131-145, Springer Berlin Heidelberg.
- Gentry, D.K., Sosdian, S., Grossman, E.L., Rosenthal, Y., Hicks, D., Lear, C.H., 2008. Stable isotope and Sr/Ca profiles from the marine gastropod *Conus ermineus*: testing a multiproxy approach for inferring paleotemperature and paleosalinity. *Palaios* 23(4), 195-209.
- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, W., Schauble, E.A., Schrag, D., 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.
- Gidon, M., 1997. Les chaînons subalpins au nord-est de Sisteron et l'histoire tectonique de la nappe de Digne The subalpine ranges at the NE of Sisteron and the tectonic history of the Digne thrust. *Géologie Alpine* 73, 23-57.
- Gidon, M., Pairis, J.-L., 1992. Relations entre le charriage de la nappe de Digne et la structure de sonautochtone dans la vallée du Bès (Alpes de Haute-Provence, France). *Eclogae Geologicae Helvetiae* 85(2), 327-359.
- Gigot, P., Haccard, D. (1970). A propose de l'âge ante-Eocène d'une structure diapirique située près de St-Geniez (Alpes de Haute Provence) et ses conséquences structurales. C. R. Somm. Soe. Geol. France, 519-820
- Gonfiantini, R., Roche, M.A., Olivry, J.C., Fontes, J.C., Zuppi, G.M., 2001. The altitude effect on the isotopic composition of tropical rains. *Chemical Geology* 181, 147-167.
- Goodwin, D.H., Schöne, B.R., Dettman, D.L., 2003. Resolution and fidelity of oxygen isotopes as paleotemperature proxies in bivalves mollusk shells: models and observations. *Palaios* 18, 110-125.
- Graham, R., Jackson, M., Pilcher, R., Kilsdonk, B., 2012. Allochthonous salt in the sub-Alpine fold-thrust belt of Allochthonous salt in the sub-Alpine fold – thrust belt of Haute Provence, France. Geological Society, London, Special Publications, 363(1), 595-615.
- Gregory, K.M., 1994. Paleoclimate and paleoelevation of the 35 Ma Florissant flora, Front Range, Colorado. *Paleoclimates* 1, 23-57.
- Grimaud, J.-L., 2014. Dynamique long-terme de l'érosion en contexte cratonique : l'Afrique de l'Ouest depuis l'Eocène. Thèse de l'Université de Toulouse, 300p.
- Grimaud, J.-L., Chardon, D., Beauvais, A., 2014. Very long-term incision dynamics of big rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 405, 74-84.
- Grimaud, J.-L., Chardon, D., Metelka, V., Beauvais, A., Bamba, O., 2015. Neogene cratonic erosion fluxes and landform evolution processes from regional regolith mapping (Burkina Faso, West Africa). *Geomorphology* 241, 315-330.
- Grimaud, J.L., Rouby, D., Chardon, D., Beauvais, A., 2018. Cenozoic sediment budget of West Africa and the Niger delta. *Basin Research*, 30(2), 169-186.

- Grimes, S.T., Matthey, D.P., Hooker, J.J., Collinson, M.E., 2003. Paleogene paleoclimate reconstruction using oxygen isotopes from land and freshwater organisms: the use of multiple paleoproxies. *Geochimica Cosmochimica Acta* 67, 4033-4047.
- Grimes S.T., Hooker J.J., Collinson M.E., Matthey D.P., 2005. Summer temperatures of late Eocene to early Oligocene freshwaters. *Geology* 33, 189-192.
- Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Dromart, G., Friedenber, R., Garcia, J.-P., Gaulier, J.-M., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., Le Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijaca, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G., 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodynamica Acta* 13, 189-246.
- Gunnell, Y., 2000. Apatite fission track thermochronology: an overview of its potential and limitations in geomorphology. *Basin Research* 12(2), 115-132.
- Gunnell, Y., Calvet, M., 2006. Comment on “Origin of the highly elevated Pyrenean peneplain” by Julien Babault, Jean Van Den Driessche, and Stéphane Bonnet, Sébastien Castellort, and Alain Crave. *Tectonics*, 25(3).
- Gunnell, Y., Zeyen, H., Calvet, M., 2008a. Geophysical evidence of a missing lithospheric root beneath the eastern Pyrenees: consequences for post-orogenic uplift and associated geomorphic signatures. *Earth and Planetary Science Letters* 276, 302–313.
- Gunnell, Y., Calvet, M., Bricchau, S., Carter, A., Aguilar, J. P., Zeyen, H., 2009. Low long-term erosion rates in high-energy mountain belts: insights from thermo- and biochronology in the Eastern Pyrenees. *Earth and Planetary Science Letters* 278(3-4), 208-218.
- Haccard, D., Beaudoin, B., Gigot, P., Jordan, M. (1989). Notice explicative, Carte géol. France (1/50 000), feuille LA JAVIE (918).
- Hain, M.P., Strecker, M.R., Bookhagen, B., Alonso, R.N., Pingel, H., Schmitt, A.K., 2011. Neogene to Quaternary broken foreland formation and sedimentation dynamics in the Andes of NW Argentina (25 S). *Tectonics* 30(2).
- Hallock, P., Silva, I.P., Boersma, A., 1991. Similarities between planktonic and larger foraminiferal evolutionary trends through Paleogene paleoceanographic changes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 83(1-3), 49-64.
- Hamon, A., Huyghe, D., Mehl, C., Pichat, A., Revillon, S., Callot, J.-P. Interplay between salt tectonics, regional deformation, and climate determines Paleogene sedimentation in the Sisteron region (SW Alps, France). *Soumis au Bulletin de la Société Géologique de France*.
- Hansen, T.A., 1988. Early Tertiary radiation of marine molluscs and the long-term effects of the Cretaceous-Tertiary extinction. *Paleobiology* 14(1), 37-51.
- 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. *Global and Planetary Change* 76, 77-84.
- Hay, W.W., Sloan, J.L., Wold, C.N., 1988. Mass/age distribution and composition of sediments on the ocean floor and the global rate of sediment subduction, *Journal of Geophysical Research* 93, 14933-14940.
- Henehan, M., Edgar, K.M., Foster, G.L., Penman, D.E., Hull, P.M., Greenop, R., Anagnostou, E., Pearson, P.N., 2020. Revisiting the Middle Eocene Climatic Optimum “Carbon cycle

- conundrum” with new estimates of atmospheric $p\text{CO}_2$ from boron isotopes. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 35, e2019PA003713.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 106, 307-325.
- Herman, F., Champagnac, J.D., 2016. Plio-Pleistocene increase of erosion rates in mountain belts in response to climate change. *Terra Nova* 28(1), 2-10.
- Hoke, G.D., Garzzone, C.N., Araneo, D.C., Latorre, C., Strecker, M.R., Williams, K.J., 2009. The stable isotope altimeter: Do Quaternary pedogenic carbonates predict modern elevations? *Geology* 37, 1015-1018.
- Hogan, P.J., Burbank, D.W., 1996. Evolution of the Jaca piggyback basin and emergence of the External Sierras, southern Pyrenees. In: P.F. Friend and C.J. Dabrio (Editors), *Tertiary Basins of Spain*. Cambridge Univ. Press, pp. 153-160.
- Honegger, L., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Poyatos-Moré, M., Ortiz, A., Curry, M.E., Huyghe, D., Puigdefàbregas, C., Garcés, M., Vinyoles, A., Valero, L., Läubli, C., Nowak, A., Fildani, A., Clark, J.D., Castellort, S. *Tectonics, Climate and Topography: Oxygen stable isotopes and the early Eocene growth of the Pyrenees*. Soumis à *Solid Earth*.
- Huyghe, P., Mascle, G., Faucher, T., 1999. Témoins structuraux et géochimiques de diapirs syn-rift dans les Alpes Occidentales. *Géologie Alpine* 75, 111-116.
- Huyghe, D., 2010. Changements climatiques globaux et forçage tectonique au Paléogène. Exemples du Bassin de Paris et des Pyrénées au Paléogène. Thèse de l’Université Pierre et Marie Curie, 358 pp.
- Huyghe, D., Mouthereau, F., Castellort, S., Filleaudeau, P.Y., Emmanuel, L., 2009. Paleogene propagation of the southern Pyrenean thrust wedge revealed by finite strain analysis in frontal thrust sheets: Implications for mountain building. *Earth and Planetary Science Letters* 288, 421-433.
- Huyghe, D., Mouthereau, F., Emmanuel, L., 2012a. Oxygen isotopes of marine mollusc shells record Eocene elevation change in the Pyrenees. *Earth and Planetary Science Letters* 345-348, 131-141.
- Huyghe, D., Merle, D., Lartaud, F., Cheype, E., Emmanuel, L., 2012b. Middle Lutetian climate in the Paris basin: Implications for a marine hot-spot of paleobiodiversity. *Facies* 58, 587-604.
- Huyghe, D., Castellort, S., Mouthereau, F., Serra-Kiel, J., Filleaudeau, P.-Y., Berthier, B., Emmanuel, L., Renard, M., 2012c. Large scale facies change in the middle Eocene South-Pyrenean foreland basin: The role of tectonics and prelude to Cenozoic ice-age. *Sedimentary Geology* 253-254, 25-46.
- Huyghe, D., Lartaud, F., Emmanuel, L., Merle, D., Renard, M., 2015a. Paleogene climate evolution during the Paleogene in the Paris Basin from marine molluscs oxygen stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) compositions. *Journal of the Geological Society* 172, 576-587.
- Huyghe, D., Bonnel, C., Nivière, B., Fasentieux, B., Hervouët, Y., 2015b. Neogene tectonostratigraphic history of the southern Neuquén basin (39°-40°30’S, Argentina): implications for foreland basin evolution. *Basin Research* 27, 613-635.

- Huyghe, D., Nivière, B., Bonnel, C., 2015c. Geomorphologic evidence for Plio-Quaternary shortening in the southern Neuquén basin (40°S, Argentina). *Terra Nova*, 27, 426-432.
- Huyghe, D., Emmanuel, L., Renard, M., Lartaud, F., Génot, P., Riveline, J., Merle, D., 2017. Significance of shallow-marine and non-marine algae stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) compositions over long periods: Example from the Palaeogene of the Paris Basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 485, 247-259.
- Huyghe, D., de Rafelis, M., Ropert, M., Mouchi, V., Emmanuel, L., Renard, M., Lartaud, F., 2019. New insights into oyster high-resolution hinge growth patterns. *Marine Biology* 166, 48.
- Huyghe, D., Mouthereau, F., Ségalen, L., Furiò, M., 2020a. Long-term dynamic topographic support during post-orogenic crustal thinning revealed by stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$) paleoaltimetry in eastern Pyrenees. *Scientific Reports* 10, 2267.
- Huyghe, D., Emmanuel, L., de Rafelis, M., Renard, M., Ropert, M., Labourdette, N., Lartaud, F., 2020b. Stable isotope disequilibrium in the juvenile portion of bivalve shells biases the seawater temperatures reconstructions. *Estuarine and Coastal Shelf Science* 240, 106777.
- Huyghe, D., Daëron, M., de Rafelis, M., Blamart, D., Sébilo, M., Paulet, Y.-M., Lartaud, F., in press. Clumped isotopes in modern marine bivalves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Huyghe, D., Messenger, G., Bonnel, C., Nivière, B., Dhont, D., Fasentieux, B., Hervouët, Y. Neogene to Quaternary evolution of intramountain basins in the broken foreland of the Neuquén Andes (Argentina, 38°S). Basin research, in prep.
- Huyghe, D., Chardon, D., Rouby, D., Guillocheau, F., Dall'Asta, M., Brouke, O. Tectonostratigraphic evolution of the Gulf of Guinea Margin during the Cenozoic. in prep. Basin Research
- Ingraham, N.L., Taylor, B.E., 1991. Light stable isotope systematics of large-scale hydrologic regimes in California and Nevada. *Water Resources Research* 27, 77–90.
- Ivany, L.C., Lohmann, K.C., Hasiuk, F., Blacke, D.B., Glass, A., Aronson, R.B., Moody, R.M., 2008. Eocene climate record of a high southern latitude continental shelf: Seymour Island, Antarctica. *Geological Society of America Bulletin* 120, 659-678.
- Jones, T.P., Fortier, S.M., Pentecost, A., Collinson, M.A., 1996. Stable carbon and oxygen isotope compositions of Recent charophyte oosporangia and water from Malham Tarn U.K.: palaeontological implications. *Biogeochemistry* 34, 99–112.
- Jolivet, L., Gorini, C., Smit, J., Leroy, S., 2015. Continental breakup and the dynamics of rifting in back-arc basins: The Gulf of Lion margin. *Tectonics* 34, 662–679.
- Jung, P., 1987. Giant gastropods of the genus *Campanile* from the Caribbean Eocene. *Eclogae Geologicae Helveticae* 80(3), 889-896.
- Katz, A., Bonifacie, M., Hermoso, M., Cartigny, P., 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.
- Kirby, M.X., Soniat, T.M., Spero, H.J., 1998. Stable isotope sclerochronology of Pleistocene and recent oyster shells (*Crassostrea virginica*). *Palaios* 13, 560-569.
- Kirby, M.X., 2000. Paleoecological differences between Tertiary and Quaternary *Crassostrea* oysters, as revealed by stable isotope sclerochronology. *Palaios* 15(2), 132-141.

- Klein, R.T., Fricke, H.C., 1997. Winter and summer temperatures of the early middle Eocene of France from *Turitella* $\delta^{18}\text{O}$ profiles: Comments and reply. *Geology* 25, 957-958.
- Kobashi, T., Grossman, E.L., Yancey, T.E., Dockery, D.T., 2001. Reevaluation of conflicting Eocene tropical temperature estimates: Molluscan oxygen evidence for warm low latitudes. *Geology* 29, 983-986.
- Kocsis, L., Ozsvart, P., Becker, D., Ziegler, R., Scherler, L., Codrea, V., 2014. Orogeny forced terrestrial climate variation during the late Eocene-early Oligocene in Europe. *Geology* 42, 727-730.
- Kooi, H., Beaumont, C., 1996. Large-scale geomorphology: Classical concepts reconciled and integrated with contemporary ideas via a surface processes model. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 101(B2), 3361-3386.
- Lartaud, F., Emmanuel, L., de Rafélis, M., Ropert, M., Labourdette, N., Richardson, C.A., Renard, M., 2010a. A latitudinal gradient of seasonal temperature variation recorded in oyster shells from the coastal waters of France and The Netherlands. *Facies* 56, 13-25.
- Lartaud, F., Chauvaud, L., Richard, J., Toulot, A., Bollinger, C., Testu, L. Paulet, Y.M., 2010b. Experimental growth pattern calibration of Antarctic scallop shells (*Adamussium colbecki*, Smith 1902) to provide a biogenic archive of high-resolution records of environmental and climatic changes. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 393(1-2), 158-167.
- Lartaud, F., de Rafélis, M., Ropert, M., Emmanuel, L., Geairon, P., Renard, M., 2010c. 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), 206-217.
- Latal, C., Piller, W. E., Harzhauser, M., 2006. Shifts in oxygen and carbon isotope signals in marine molluscs from the Central Paratethys (Europe) around the Lower/Middle Miocene transition. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 231, 347-360.
- Lear, C.H., Elderfield, H., Wilson, P.A., 2000. Cenozoic deep-sea temperatures and global ice volumes from Mg/Ca in benthic foraminiferal calcite. *Science* 287, 269-272.
- Longinelli, A., Selmo, E., 2003. Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *Journal of Hydrology* 270, 75-88.
- Lopez, S., 2003. Modélisation de Réservoirs Chenalisés Méandriiformes, Approche Génétique et Stochastique. Ph. D. Thesis Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 254 p.
- Lozouet, P., 2012. Stratotype Stampien. Muséum national d'Histoire naturelle.
- Marlot, L., Huyghe, D., Briais, J., Fléhoc, C., 2021. L'Optimum Climatique de l'Eocène Moyen dans le Bassin de Paris. Enregistrement d'un événement hyperthermal en domaine littoral. Poster, RST, Lyon.
- Mégnien, C., 1980. Synthèse Géologique du Bassin de Paris. *Memoire du BRGM* 101-102, 406p.
- Meinicke, N., Ho, S.L., Hannisdal, B., Nürnberg, D., Tripathi, A., Schiebel, R., Meckler, A.N., 2020. A robust calibration of the clumped isotopes to temperature relationship for foraminifers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 270, 160-18.

- Merle, D. 2008. Le Lutétien du bassin de Paris: un exemple de point-chaud de la paléobiodiversité. In: Merle, D. (ed) Stratotype Lutétien. MNHN, Paris, Biotope, Mèze, BRGM, Orléans, 174-181.
- Messenger, G., Nivière, B., Martinod, J., Lacan, P., Xavier, J.P., 2010. Geomorphic evidence for Plio-Quaternary compression in the Andean foothills of the southern Neuquén Basin, Argentina. *Tectonics* 29(4).
- Meyer, H.W., 1992. Lapse rates and other variables applied to estimating paleoaltitudes from fossil floras. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 99, 71-99.
- Millán, H., Den Bezemer, T., Vergés, J., Marzo, M., Muñoz, J.A., Roca, E., Cirès, J., Zoetemeijer, R., Cloetingh, S., Puigdefàbregas, C., 1995. Paleo-elevation and EET evolution at mountain ranges: Inferences from flexural modelling in the Eastern Pyrenees and Ebro Basin. *Marine and Petroleum Geology* 12, 917-928.
- Miller, K.G., Fairbanks, R.A., Mountain, G.S., 1987. Tertiary oxygen isotope synthesis, sea-level history and continental margin erosion, *Paleoceanography* 2, 1–19.
- Mochales, T., Casas, A.M., Pueyo, E.L., Barnolas, A., 2012. Rotational velocity for oblique structures (Boltaña anticline, Southern Pyrenees). *Journal of Structural Geology* 35, 2-16.
- Molina, E., Ortiz, N., Serra-Kiel, J., 1988. Implicaciones paleoecológicas de los foraminíferos en el Eocene del Prepirineo oscense (sector de Arguis). *Revista Española de Paleontología* 3, 45-57.
- Molnar, P., 2004. Late Cenozoic increase accumulation rates of terrestrial sediment: how might climate change have affected erosion rates? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 32, 67- 89.
- Molnar, P., England, P., 1990. Late Cenozoic uplift of mountain ranges and global climate change: Chicken or egg?: *Nature*, 346, 29–34
- Monod, B., Regard, V., Carcone, J., Wyns, R., Christophoul, F., 2016. Postorogenic planar palaeosurfaces of the central Pyrenees: Weathering and neotectonic records. *Comptes Rendus de Géoscience* 348(3-4), 184-193.
- Mosbrugger, V., Utescher, T., Dilcher, D.L., 2005. Cenozoic continental climatic evolution of Central Europe. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 102, 14964-14969.
- Mouchi, V., de Rafélis, M., Lartaud, F., Fialin, M., 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.
- Mouthereau, F., Filleaudeau, P.-Y., Vacherat, A., Pik, R., Lacombe, O., Fellin, M.G., Castellort, S., Christophoul, F., Masini, E., 2014. Placing limits to shortening evolution in the Pyrenees: Role of margin architecture and implications for the Iberia/Europe convergence. *Tectonics* 33, doi:10.1002/2014TC003663.
- Mulch, A., 2016. Stable isotope paleoaltimetry and the evolution of landscapes and life. *Earth and Planetary Science Letters* 433, 180-191.
- Mulch, A., Chamberlain, C.P., Cosca, M.A., Teyssier, C., Methner, K., Hren, M.T., Graham, S.A., 2015. Rapid change in high-elevation precipitation patterns of western North

- America during the Middle Eocene Climatic Optimum (MECO). *American Journal of Science* 315(4), 317-336.
- Muñoz, J.A., 1992. Evolution of a continental collision belt : ECORS-Pyrenees crustal balanced cross-section. In : K.R. McClay (Eds), *Thrust tectonics*, 235-246.
- Nivière, B., Huyghe, D., Bonnel, C., Lacan, P., 2019. Neogene sedimentation and tectonics in the Collón Curà Basin (Patagonian Andes of Argentina). *Journal of South American Earth Sciences* 96, 102244.
- Nocquet, J.M., Sue, C., Walpersdorf, A., Tran, T., Lenôtre, N., Vernant, P., Cushing, M., Jouanne, F., Masson, F., Baize, S., Chéry, J., van Der Beek, P.A., 2016. Present-day uplift of the western Alps. *Scientific Reports* 6(1), 1-6.
- Ortuño, M., Martí, A., Martín-Closas, C., Jiménez-Moreno, G., Martinetto, E., Santanach, P., 2013. Palaeoenvironments of the Late Miocene Prüedo Basin: implications for the uplift of the Central Pyrenees. *Journal of the Geological Society* 170(1), 79-92.
- Peizhen, Z., Molnar, P., Downs, W.R., 2001. Increased sedimentation rates and grain sizes 2–4 Myr ago due to the influence of climate change on erosion rates: *Nature* 410, 891-897
- Peral, M., Daëron, M., Blamart, D., Bassinot, F., Dewilde, F., Smialkowski, N., Isguder, G., Bonnin, J., Jorissen, F., Kissel, C., Michel, E., Vazquez Riveiros, N., Waelbroeck, C., 2018. Updated calibration of the clumped isotope thermometer in planktonic and benthic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 239, 1-16.
- Petrizzo, D.A., Young, E.D., Runnegar, B.N., 2014. Implications of high-precision measurements of ^{13}C – ^{18}O bond ordering in CO_2 for thermometry in modern bivalved mollusc shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 142, 400-410.
- Pierre, C., 1999. The oxygen and carbon isotope distribution in the Mediterranean water masses. *Marine Geology* 153, 41-55.
- Pomerol, C., 1973. *Ere Cénozoïque*. Doin édition.
- Prahl, F.G., Wakeham, S.G., 1987. Calibration of unsaturations patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature* 330, 367-369.
- Puigdefabregas, C., Souquet, P., 1986. Tecto-sedimentary cycles and depositional sequences of the Mesozoic and Tertiary from the Pyrenees. In: E. Banda et S.M. Wickham (Eds), *The geological evolution of the Pyrenees*. *Tectonophysics* 129, 173-203.
- Purton, L., Brasier, M., 1997. Gastropod carbonate $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values record strong seasonal productivity and stratification shifts during the late Eocene in England. *Geology* 25, 871-874.
- Purton, L., Brasier, M., 1999. Giant protist Nummulites and its Eocene environments: Life span and habitat insights from $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ data from Nummulites and Venericardia, Hampshire basin, UK. *Geology* 27, 711-714.
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F., Froelich, P.N., 1988. Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology* 16(7), 649-653.
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F., 1992. Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature* 359, 117-122
- Renard, M., 1975. Etude géochimique de la fraction carbonatée d'un faciès de bordure de dépôt gypseux (exemple du gypse ludien du bassin de Paris). *Sedimentary Geology* 13, 191-231.

- Renard, M., 1986. Pelagic carbonate chemostratigraphy (Sr, Mg, ¹⁸O, ¹³C). *Marine Micropaleontology* 10(1-3), 117-164.
- Reynolds, D.J., Hall, I.R., Slater, S.M., Scourse, J.D., Halloran, P.R. Sayer, M.D.J., 2017. Reconstructing Past Seasonal to Multicentennial-Scale Variability in the NE Atlantic Ocean Using the Long-Lived Marine Bivalve Mollusk *Glycymeris glycymeris*. *Paleoceanography* 32, 1153-1173.
- Riveline, J., 1984. Les charophytes du Cénozoïque (Danien à Burdigalien) d'Europe occidentale. Implications stratigraphiques. Mémoire des Sciences de la Terre, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, thèse de doctorat, 415 p.
- Robert, C., Chamley, H., 1991. Development of early Eocene warm climates, as inferred from clay mineral variations in oceanic sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 89, 315-331.
- Rodriguez-Pinto, A., Pueyo, E., Barnolas, A., Pocovi, A., Samsó, J.M., Gil-Peña, I., 2006. Magnetostratigrafia Cuisiense-Luteciense preliminar de la cuenca surpirenaica occidental. Resúmenes de MAGIBER IV- Paleomagnetismo en España y Portugal (Vigo).
- Rodríguez-Pintó, A., Pueyo, E. L., Serra-Kiel, J., Samsó, J. M., Barnolas, A., Pocoví, A., 2012. Lutetian magnetostratigraphic calibration of larger foraminifera zonation (SBZ) in the Southern Pyrenees: The Isuela section. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 333, 107-120.
- Rollion-Bard C., Blamart, D., 2015. Possible controls on Li, Na, and Mg incorporation into aragonite coral skeletons. *Chemical Geology* 396, 98-111.
- Rowley, D.B., Garzione, C.N., 2007. Stable isotope-based paleoaltimetry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 35, 463-508.
- Sahagian, D.L., Maus, J.E., 1994. Basalt vesicularity as a measure of atmospheric pressure and paleoelevation. *Nature* 372, 449-451.
- Shackleton, N.J., Kenett, J.P., 1975. Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analysis in DSDP site 277, 279 and 28. In : Kenett J.P. et al., 29, Washington US Gov. Print. Office, 743-755.
- Schemmel, F., Mikes, T., Rojay, B., Mulch, A., 2013. The impact of topography on isotopes in precipitation across the Central Anatolian Plateau (Turkey). *American Journal of Science* 313, 61–80.
- Schmitz, B., Pujalte, V., 2018. Abrupt increase in seasonal extreme precipitation at the Palaeocene-Eocene boundary. *Geology* 35, 215–218.
- Schöne, B.R., Castro, A.D.F., Fiebig, J., Houk, S.D., Oschmann, W., Kröncke, I., 2004. Sea surface water temperatures over the period 1884–1983 reconstructed from oxygen isotope ratios of a bivalve mollusk shell (*Arctica islandica*, southern North Sea). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 212(3-4), 215-232.
- Schouten, S., Forster, A., Panoto, F.E., Damsté, J.S.S., 2007. Towards calibration of the TEX₈₆ palaeothermometer for tropical sea surface temperatures in ancient greenhouse worlds. *Organic Geochemistry* 38(9), 1537-1546.
- Scotese, C.R., Song, H., Mills, B.J.W., van der Meer, D.G., 2021. Phanerozoic paleotemperatures: The earth's changing climate during the last 540 million years. *Earth Science Reviews*, <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103503>

- Séranne, M. 1999. Early Oligocene stratigraphic turnover on the west Africa continental margin: a signature of the Tertiary greenhouse-to-icehouse transition? *Terra Nova* 11(4), 135-140.
- Sinclair, H.D., 1997. Tectonostratigraphic model for underfilled peripheral foreland basins: An Alpine perspective. *Geological Society of America Bulletin*, 109(3), 324-346
- Sinclair, H., Sayer, Z.R., Tucker, M.E., 1998. Carbonate sedimentation during early foreland basin subsidence: the Eocene succession of the French Alps. *In* Wright, V.P. & Burchette, T.P. (eds) *Carbonate Ramps*. Geological Society of London, Special Publication 149, 205-227.
- Sinclair, H.D., Gibson, M., Naylor, M., Morris, G., 2005. Asymmetric growth of the Pyrenees revealed through measurement and modeling of orogenic fluxes. *American Journal of Science* 305, 369-406.
- Sluijs, A. Zeebe, R.E., Bijl, P.K., Bohaty, S., 2013. A middle Eocene carbon cycle conundrum. *Nature Geoscience* 6, 429-434.
- Spooner, P.T., Guo, W., Robinson, L.F., Thiagarajan, N., Hendry, K.R., Rosenheim, B.E., Leng, M.J., 2016. Clumped isotope composition of cold-water corals: A role for vital effects? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 179, 123-141.
- Stanley, J. R., Braun, J., Baby, G., Guillocheau, F., Robin, C., Flowers, R. M., Brown, R., Wildman, M., Beucher, R., 2021. Constraining plateau uplift in southern Africa by combining thermochronology, sediment flux, topography, and landscape evolution modeling. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 126(7), e2020JB021243.
- Storme, J.Y., Dupuis, C., Schnyder, J., Quesnel, F., Garel, S., Iakovleva, A. I., Iacumin, P., Di Matteo, A., Sébilo, M., Yans, J., 2012. Cycles of humid-dry climate conditions around the P/E boundary: new stable isotope data from terrestrial organic matter in Vasterival section (NW France). *Terra Nova* 24(2) 114-122.
- Suc, J.-P., Fauquette, S., 2012. The use of pollen floras as a tool to estimate palaeoaltitude of mountains: The eastern Pyrenees in the Late Neogene, a case study. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 321-322, 41-54.
- Sztrákos, K., Castellort, S., 2001. La sédimentologie et les foraminifères bartoniens et priaboniens des coupes d'Arguis (Prépyrénées aragonaises, Espagne). Incidence sur la corrélation des biozones à la limite Bartonien/Priabonien. *Revue de Micropaléontologie* 44, 233-247.
- Thiagarajan N., Adkins J., Eiler J., 2011. Carbonate clumped isotope thermometry of deep-sea corals and implications for vital effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75(16), 4416-4425.
- Tivollier, J., Létolle, R., 1968. Résultat et interprétation d'analyses isotopiques de faunes malacologiques du Tertiaire parisien. Bureau de Recherches Géologiques et Minières Mémoire 58, 347-358.
- Tosal, A., Verduzco, O., Martín-Closas, C., 2021. CLAMP-based palaeoclimatic analysis of the late Miocene (Tortonian) flora from La Cerdanya Basin of Catalonia, Spain, and an estimation of the palaeoaltitude of the eastern Pyrenees. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 564, 110186.

- Tremblin, M., Hermoso, M., Minoletti, F., 2016. Equatorial heat accumulation as a long-term trigger of permanent Antarctic ice sheets during the Cenozoic. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113(42), 11782-11787.
- Tripati, A.K., Backman, J., Elderfield, H., Ferretti, P., 2005. Eocene bipolar glaciation associated with global carbon cycle changes. *Nature* 436, 341-346.
- Tripati A. K., Eagle R. A., Thiagarajan N., Gagnon A. C., Bauch H., Halloran P. R. and 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.
- Urey H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society* 562-581.
- Vergès, J., Fernandez, M., Martinez, A., 2002. The Pyrenean orogen: pre-, syn-, and post-collisional evolution, in Rosenbaum, G. and Lister, G. S., 2002. Reconstruction of the evolution of the Alpine-Himalayan Orogen, *Journal of the Virtual Explorer* 8, 55-74.
- Valla, P.G., Van Der Beek, P.A., Lague, D., 2011. Fluvial incision into bedrock: Insights from morphometric analysis and numerical modeling of gorges incising glacial hanging valleys (Western Alps, France). *Journal of Geophysical Research: Earth Surface* 115(2), 1-25.
- Villa, G., Fioroni, C., Pea, L., Bohaty, and S., Persico, D., 2008. Middle Eocene-late Oligocene climate variability: Calcareous nannofossil response at Kerguelen Plateau, Site 748. *Marine Micropaleontology* 69, 173-192.
- Von der Heydt, A.S., Dijkstra, H.A., van de Wal, R.S., Caballero, et al., 2016. Lessons on climate sensitivity from past climate changes. *Current Climate Change Reports* 2(4), 148-158.
- Wanamaker, A.D., Jr., Butler, P.G., Scourse, J.D., Heinemeier, J., Eiriksson, J., Knudsen, K.L. Richardson, C.A., 2012. Surface changes in the North Atlantic meridional overturning circulation during the last millennium. *Nature Communication* 3, 899.
- Wefer, G., Berger, W.H., 1991. Isotope paleontology: growth and composition of extant calcareous species. *Marine Geology* 100, 207-248.
- Westerhold, T., Röhl, U., Donner, B., Zachos, J.C., 2018. Global extent of early Eocene hyperthermal events: A new Pacific benthic foraminiferal isotope record from Shatsky Rise (ODP Site 1209). *Paleoceanography and Paleoclimatology* 33(6), 626-642.
- Westerhold, T., Marwan, N., Drury, et al., 2020. An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years. *Science*, 369(6509), 1383-1387.
- Wildman, M., Webster, D., Brown, R., Chardon, D., Rouby, D., Ye, J., Huyghe, D., Dall'Asta, M., 2018. Long-term landscape evolution of the West African Transform margin: Estimates of denudation from Benin using apatite thermochronology. *Journal of the Geological Society* 176, 97-114.
- Willenbring, J.K., Von Blanckenburg, F., 2010. Long-term stability of global erosion rates and weathering during late-Cenozoic cooling. *Nature*, 465(7295), 211-214.
- Willenbring, J.K., Jerolmack, D.J., 2016. The null hypothesis: globally steady rates of erosion, weathering fluxes and shelf sediment accumulation during Late Cenozoic mountain uplift and glaciation. *Terra Nova*, 28(1), 11-18.
- Willett, S.D., 2010. Late Neogene erosion of the Alps: A climate driver?. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 38, 411-437.

- Winnick, M.J., Welker, J.M., Chamberlain, C.P., 2014. Quantifying the isotopic “Continental Effect”. *Earth and Planetary Science Letters* 406, 123–133.
- Whipple, K.X., Tucker, G.E., 1999. Dynamics of the stream-power river incision model: Implications for height limits of mountain ranges, landscape response timescales, and research needs. *Journal of Geophysical Research* 104 (B8), 17661-17674.
- Zachos, J.C., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., Billups, K., 2001. Trends, Rythm, and Aberrations in Global Climate 65 Ma to Present. *Science* 292, 686-693.
- Zachos, J.C., Dickens, G.R., Zeebe, R.E., 2008. An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature* 451, 279-283.