



**HAL**  
open science

# Reconstitution des variations saisonnières de paléotempérature par l'étude du $\delta^{18}\text{O}$ des dents de vertébrés actuels et fossiles

Aurélien Bernard

► **To cite this version:**

Aurélien Bernard. Reconstitution des variations saisonnières de paléotempérature par l'étude du  $\delta^{18}\text{O}$  des dents de vertébrés actuels et fossiles. Sciences de la Terre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10011 . tel-00840100

**HAL Id: tel-00840100**

**<https://theses.hal.science/tel-00840100>**

Submitted on 1 Jul 2013

**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.

THÈSE

Présentée

devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Présentée et soutenue publiquement le 01/03/2010

par

M. Aurélien BERNARD

TITRE :

**Reconstitution des variations saisonnières de  
paléotempérature par l'étude du  $\delta^{18}\text{O}$  des dents de  
vertébrés actuels et fossiles.**

Directeur de thèse : Christophe LÉCUYER

Co-directrice : Valérie DAUX

Co-encadrant : Gilles CUNY

JURY :

Pr. Yehoshua KOLODNY	Hebrew University of Jerusalem	Rapporteur
Pr. Martin SANDER	Universität Bonn	Rapporteur
Pr. Christophe LÉCUYER	Université Claude Bernard, Lyon	Directeur
Dr. Valérie DAUX	LSCE, Gif/Yvette	Co-directrice
Dr. Jean-Philip BRUGAL	MMSH, Aix-en-Provence	Examineur
Dr. Éric BUFFETAUT	École Normale Supérieure, Paris	Examineur
Dr. Christian FRANCE-LANORD	CRPG, Nancy	Examineur

# RESUME

L'étude de la composition isotopique de l'oxygène de l'émail des dents de vertébrés constitue une méthode fiable de reconstitution des paléotempératures, grâce à l'interdépendance entre le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'apatite des dents, le  $\delta^{18}\text{O}$  des fluides corporels, de l'eau ingérée et la température du milieu. L'amélioration et la miniaturisation des techniques analytiques a permis d'augmenter la résolution du signal reconstitué, depuis les variations de température sur de grandes échelles de temps jusqu'aux variations saisonnières durant la formation de la dent. Cependant, ces variations du  $\delta^{18}\text{O}$  de la dent ne sont pas uniquement dépendantes des variations de température du milieu, mais peuvent également être affectées par d'autres paramètres climatiques, comme la répartition des précipitations au cours de l'année, ou biologique, comme le mode de minéralisation de la dent, l'alimentation, la physiologie de l'animal ou des migrations.

Les paramètres biologiques peuvent être estimés dans le cas de taxons possédant des parents proches dans la faune actuelle. Par exemple, la connaissance des processus de formation et de minéralisation des dents de bovinés actuels permet d'interpréter le signal isotopique de l'oxygène enregistré dans les dents de bovinés fossiles. Ainsi, l'analyse de dents de *Bison priscus* provenant de l'aven de Coudoulous (Lot, France) a permis de reconstituer les variations saisonnières de température au cours de l'avant-dernier épisode glaciaire (MIS 6) au Pléistocène moyen, lorsque la région servait de terrain de chasse à *Homo neanderthalensis*. Le climat était à cette époque plus froid de 4°C en moyenne, mais avec des saisons nettement plus contrastées. Ainsi, si les températures estivales étaient identiques aux valeurs actuelles, les températures hivernales étaient plus basses de 6-7°C.

En milieu marin, les variations saisonnières de température affectent uniquement les eaux de surface. Les plaques dentaires de myliobatidés, un groupe de raies pélagiques vivant principalement entre 0 et 100 mètres de profondeur, sont un outil potentiel pour reconstituer la paléosaisonnalité. L'étude de plaques dentaires de *Myliobatis* et de *Rhinoptera* actuels montre que la composition isotopique des dents de ces animaux enregistre des variations de température et de  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de surface. Ainsi, il est donc possible de reconstituer les caractéristiques des masses d'eau traversées par l'animal. Cet outil a également un intérêt paléoécologique car il permet de mettre en évidence d'éventuels comportements migratoires, comme chez certains myliobatidés actuels. L'étude de spécimens d'*Aetomylaeus* provenant du Pliocène de Montpellier (Hérault, France) montre des températures 5°C plus élevées par rapport aux valeurs actuelles.

Cependant, lorsqu'il n'existe pas d'équivalents dans les faunes actuelles, l'interprétation des variations du signal isotopique est plus délicate. Les ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures, trois groupes de reptiles marins du Mésozoïque, ont disparus depuis 65 millions d'années. Certains paramètres, comme l'alimentation ou le mode de minéralisation de la dent peuvent être estimés par des études paléontologiques. De plus, la comparaison du  $\delta^{18}\text{O}$  de dents de reptiles marins et de poissons provenant de 17 localités réparties mondialement permet de mettre en évidence que les ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures étaient capables de maintenir une température corporelle élevée (35-39°C, comme chez les cétacés actuels) suggérant une forme d'endothermie. Les équations de fractionnement établies pour les crocodiles et les tortues, ectothermes, ne sont donc pas applicables. Dans ce cas de figure, l'étude des variations isotopiques du  $\delta^{18}\text{O}$  dans les incréments d'émail permet uniquement d'estimer l'amplitude des variations saisonnières du  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de surface océaniques. Ainsi, l'étude de dents de plésiosaures du Crétacé du Maroc et d'Angleterre a permis de mettre en évidence des variations du  $\delta^{18}\text{O}$  d'environ 2 et 3 ‰ respectivement.

**MOTS CLES :** Paléoclimats ; Saisonnalité ;  $\delta^{18}\text{O}$  ; Bison des steppes ; Myliobatidés ; Reptiles marins ; Thermophysiologie

# RECONSTRUCTION OF SEASONAL VARIATIONS OF PALEOTEMPERATURE RECORDED IN THE $\delta^{18}\text{O}$ OF MODERN AND FOSSIL VERTEBRATE TEETH

## ABSTRACT

The oxygen isotopic composition of the vertebrate tooth enamel is a reliable proxy to reconstruct paleotemperatures based on the dependence of the  $\delta^{18}\text{O}$  of the tooth apatite on the  $\delta^{18}\text{O}$  of body fluids, on the  $\delta^{18}\text{O}$  of the drinking water, and on the environmental temperature. The improvement and the miniaturization of the analytical procedures allowed increasing the resolution of the reconstructed signal, from paleotemperature variations over geological times to seasonal variations during the tooth growth. However seasonal variations of the enamel  $\delta^{18}\text{O}$  do not only depend on temperature variations but can also be influenced by other climatic parameters such as rainfall distribution over the year, or by biological and ecological parameters such as tooth mineralization process, diet, physiology or migratory patterns.

Biological parameters can be estimated based on the study of extant relatives in modern faunas. For example, data on tooth formation and mineralization processes in modern bovids allow a better understanding of the oxygen isotopic signal recorded in fossil bovid teeth. Thus reconstruction of seasonal variations of temperature during the penultimate glacial episode (MIS 6) has been made possible from the analysis of *Bison priscus* teeth from the aven of Coudoulous (Lot, France). Climate was 4°C colder during the middle Pleistocene when Europe was still *Homo neanderthalensis* hunting ground, and seasons were more contrasted than today. Summer temperatures were similar to modern values, but winter temperatures were 6-7°C colder.

In marine environments, seasonal variations of temperature only affect surface waters. Myliobatids are pelagic rays living mostly between 0 and 100 m depth, thus the oxygen isotopic composition of myliobatid dental plates is a potential proxy to reconstruct the paleoseasonality. The isotopic analysis of modern *Myliobatis* and *Rhinoptera* samples confirmed that variations of the sea-surface temperature (SST) and the  $\delta^{18}\text{O}$  of seawater are recorded in the  $\delta^{18}\text{O}$  of myliobatid teeth. Thus it is possible to reconstruct the variations of seawater temperature during a part of the animal's life, but it also allows pointing out migratory patterns in some myliobatid species. Reconstructions of seasonal variations of SST during the middle Pliocene in Montpellier (Hérault, France) from the  $\delta^{18}\text{O}$  of myliobatid dental plates yielded paleotemperatures 5°C higher than modern values.

However if there are no extant relatives in the modern fauna, the interpretation of the oxygen isotopic signal is more difficult. Ichthyosaurs, plesiosaurs and mosasaurs are three distinct groups of Mesozoic marine reptiles that are extinct for 65 million years. Several parameters such as diet or tooth mineralization process can be estimated through paleontological studies. Furthermore the comparison between the  $\delta^{18}\text{O}$  of fossil fish and marine reptiles from 17 localities worldwide shows that ichthyosaurs, plesiosaurs, and mosasaurs were able to maintain a high and constant body temperature (35-39°C, similar to those of modern cetaceans) suggesting endothermy. Thus fractionation equation determined for modern ectothermic reptiles (crocodiles and turtles) cannot be applied. Reconstructions of seasonal variations of paleotemperature are not possible from the intra-tooth  $\delta^{18}\text{O}$  variations in plesiosaur teeth. However the amplitude of the  $\delta^{18}\text{O}$  of seawater can be estimated from the amplitude of the enamel  $\delta^{18}\text{O}$ . The analysis of Cretaceous plesiosaur teeth from Morocco and England recorded  $\delta^{18}\text{O}$  variations of 2 and 3‰ respectively.

**KEY-WORDS :** Paleoclimate; Seasonality; Oxygen isotopes; Steppe bison; Myliobatids; Marine reptiles; Thermophysiology

# TABLE DES MATIERES

Résumé	i
Abstract	ii
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	ix
Abréviations	x
Remerciements	xi
Introduction	1
<b>1 - Généralités sur les isotopes de l'oxygène de l'apatite des vertébrés : <math>\delta^{18}\text{O}</math> et reconstitution des paléoclimats</b>	<b>7</b>
1.1 - Généralités sur les isotopes de l'oxygène	9
1.2 - Apatite et signal enregistré	10
1.2.1 - Bioapatite et squelette des vertébrés	10
1.2.2 - Les différentes sources d'oxygène	11
1.2.2.1 - Oxygène atmosphérique	12
1.2.2.2 - Oxygène des eaux météoriques	13
1.2.2.3 - Oxygène de l'eau de mer	16
1.2.2.4 - Oxygène provenant de l'alimentation	19
1.2.3 - Composition isotopique de l'apatite biologique	20
1.3 - Influence de la diagenèse sur le signal isotopique	24
<b>2 - Miniaturisation du protocole d'analyse de la composition isotopique de l'oxygène des phosphates</b>	<b>27</b>
2.1 - Description du protocole d'origine	29
2.2 - Miniaturisation de la méthode de préparation des échantillons par chimie en phase liquide	32
2.2.1 - Protocole de départ	32
2.2.2 - Influence de la masse de l'échantillon	33
2.2.3 - Influence de la quantité d'acide fluorhydrique et d'hydroxyde de potassium	34
2.2.4 - Influence de la quantité de résine échangeuse d'ions Amberlite™	36
2.2.5 - Influence de la durée de cristallisation	37
2.2.6 - Influence de l'étape de filtration	37
2.2.7 - Influence du tamisage de la résine échangeuse d'ions	38
2.2.8 - Description du protocole final	39
2.3 - Mise au point du protocole d'analyse on-line	40
2.4 - Article : High-precision determination of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of silver phosphate by EA-Pyrolysis-IRMS continuous flow technique	42

<b>3 - Les bisons des steppes du Pléistocène moyen de Coudoulous (Lot, France) : reconstitution des variations saisonnières de paléotempérature en période glaciaire</b>	<b>49</b>
<b>3.1 - Description du gisement de Coudoulous (Lot, France)</b>	<b>51</b>
3.1.1 - Localisation et cadre géologique	51
3.1.2 - Stratigraphie et datation	51
3.1.3 - Description du niveau 4 du site de Coudoulous I	58
<b>3.2 - Origine, évolution et écologie du genre <i>Bison</i></b>	<b>60</b>
3.2.1 - Phylogénie des Bovinae	60
3.2.2 - Ecologie du bison d'Europe : <i>Bison bonasus</i>	63
3.2.3 - Ecologie du bison d'Amérique du Nord : <i>Bison bison</i>	65
3.2.4 - Position phylogénétique et paléoécologie du bison des steppes : <i>Bison priscus</i>	67
3.2.5 - Croissance et minéralisation des dents de Bovinae	71
<b>3.3 - Matériel et méthode</b>	<b>73</b>
<b>3.4 - Résultats</b>	<b>77</b>
3.4.1 - Reconstitution du signal isotopique intra- et inter-dents	77
3.4.2 - Influence du processus de minéralisation sur le signal isotopique	86
3.4.3 - Détermination de la saison de naissance chez <i>Bison priscus</i>	90
3.4.4 - Reconstitution du $\delta^{18}\text{O}$ des eaux météoriques	91
3.4.5 - Méthodes de reconstitution des variations saisonnières de température	97
3.4.6 - Reconstitution des variations saisonnières de paléotempérature à Coudoulous il y a 150 000 ans	107
3.4.7 - Le climat lors de l'avant-dernier maximum glaciaire : comparaison avec les données existantes	109
<b>3.5 - Article : Pleistocene seasonal temperature variations recorded in the <math>\delta^{18}\text{O}</math> of <i>Bison priscus</i> teeth</b>	<b>116</b>
<b>4 - Les Myliobatidés actuels et fossiles : reconstitution des variations saisonnières de température et de <math>\delta^{18}\text{O}</math> des eaux de surface de l'océan</b>	<b>129</b>
<b>4.1 - Généralités sur les Myliobatidés</b>	<b>131</b>
4.1.1 - Origine, évolution et phylogénie	131
4.1.2 - Répartition géographique	136
4.1.3 - Locomotion	136
4.1.4 - Régime alimentaire	138
4.1.5 - Reproduction	140
4.1.6 - Thermophysiole	141
4.1.7 - Comportement migratoire	142
<b>4.2 - Matériel et méthode</b>	<b>143</b>
4.2.1 - Plaques dentaires et enregistrement de la saisonnalité	143
4.2.2 - Description du matériel étudié	146
4.2.3 - Analyses géochimiques	152

<b>4.3 - Résultats</b>	<b>153</b>
<b>4.4 - Signification des variations du <math>\delta^{18}\text{O}_p</math> enregistrées</b>	<b>157</b>
4.4.1 - Détermination du taux de renouvellement dentaire	158
4.4.2 - Interprétations du $\delta^{18}\text{O}_p$ des spécimens d'Haïti	160
4.4.3 - Interprétations du $\delta^{18}\text{O}_p$ des spécimens fossiles	170
<b>5 - Plésiosaures, ichthyosaures et mosasaures (Mésozoïque) : tentative de reconstitution des variations saisonnières du <math>\delta^{18}\text{O}_{sw}</math> en période « Greenhouse »</b>	<b>179</b>
<b>5.1 - Généralités sur les ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures</b>	<b>181</b>
5.1.1 - Origine et évolution	181
5.1.2 - Anatomie	189
5.1.3 - Locomotion	191
5.1.4 - Reproduction	200
5.1.5 - Mode de vie	202
5.1.5.1 - Régime alimentaire	202
5.1.5.2 - Milieu de vie	206
5.1.5.3 - Organisation sociale	206
5.1.6 - Extinction	207
5.1.7 - Thermophysiologie	210
5.1.7.1 - Indices morphologiques	210
5.1.7.2 - Indices histologiques	211
5.1.7.3 - Indices paléogéographiques	213
<b>5.2 - Matériel et méthodes</b>	<b>219</b>
5.2.1 - Description du matériel étudié	219
5.2.2 - Analyses géochimiques	232
<b>5.3 - Résultats</b>	<b>233</b>
<b>5.4 - Thermophysiologie et signification du signal enregistré</b>	<b>237</b>
5.4.1 - Reconstitution des paléotempératures grâce au $\delta^{18}\text{O}$ des dents de poissons	237
5.4.2 - Signification des variations du $\delta^{18}\text{O}$ enregistrée dans les dents de plésiosaures	240
5.4.3 - Les ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures : endothermes ou ectothermes ?	242
5.4.4 - Estimation de la température corporelle des reptiles marins	259
<b>5.5 - Article : Regulation of body temperature by some Mesozoic marine reptiles</b>	<b>262</b>
<b>Conclusion</b>	<b>275</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>281</b>
<b>Annexes</b>	<b>329</b>
<b>Article : Oxygen isotope fractionation between apatite carbonate and water from experimentally-precipitated inorganic apatites in the range 10°C–37°C</b>	<b>362</b>

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b>	Structure des dents chez les chondrichthyens et les mammifères.	11
<b>Figure 1.2</b>	Observation de la jonction émail/dentine	11
<b>Figure 1.3</b>	Réservoirs et flux d'oxygène chez un vertébré	12
<b>Figure 1.4</b>	Processus de distillation de Rayleigh	13
<b>Figure 1.5</b>	Carte du $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations	15
<b>Figure 1.6</b>	Distillation de Rayleigh et diminution du $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations	15
<b>Figure 1.7</b>	Variations du $\delta^{18}\text{O}$ des eaux météoriques en fonction de la latitude et de la température	17
<b>Figure 1.8</b>	Carte du $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de surface océaniques	18
<b>Figure 1.9</b>	Equations de fractionnement phosphate/eau chez différents groupes d'invertébrés et de vertébrés	24
<b>Figure 2.1</b>	Différentes étapes du protocole d'analyse	30
<b>Figure 2.2</b>	Cristaux de phosphate d'argent	31
<b>Figure 2.3</b>	Rendement de la précipitation des cristaux de phosphate d'argent selon le protocole de Lécuyer et al. (1993)	33
<b>Figure 2.4</b>	Influence de la masse de l'échantillon	34
<b>Figure 2.5</b>	Influence de la quantité de HF et KOH	35
<b>Figure 2.6</b>	Influence de la quantité de résine Amberlite	36
<b>Figure 2.7</b>	Influence du temps de précipitation	37
<b>Figure 2.8</b>	Influence de la filtration	38
<b>Figure 2.9</b>	Influence du tamisage de la résine Amberlite	39
<b>Figure 2.10</b>	Analyseur élémentaire et spectromètre de masse	41
<b>Figure 2.11</b>	Reproductibilité des analyses off-line de SRM 120c	42
<b>Figure 2.12</b>	Reproductibilité des analyses on-line de SRM 120c	42
<b>Figure 3.1</b>	Localisation du gisement de Coudoulous	52
<b>Figure 3.2</b>	Carte géologique et topographique de la région de Coudoulous	52
<b>Figure 3.3</b>	Plan du site de Coudoulous	54
<b>Figure 3.4</b>	Stratigraphie et datation de l'excavation Coudoulous I Nord	54
<b>Figure 3.5</b>	Contexte des différents niveaux	57
<b>Figure 3.6</b>	Nucléi de quartz provenant du niveau 4 de Coudoulous	59
<b>Figure 3.7</b>	Phylogénie morphologique et moléculaire des Bovinae	62
<b>Figure 3.8</b>	<i>Bison bonasus</i> et localisation des principales populations	64
<b>Figure 3.9</b>	<i>Bison bison</i> et localisation des principales populations	65
<b>Figure 3.10</b>	Phylogénie du genre <i>Bison</i>	68
<b>Figure 3.11</b>	« Blue Babe », un bison des steppes momifié	69
<b>Figure 3.12</b>	Le bison des steppes dans l'art préhistorique	70
<b>Figure 3.13</b>	Croissance de l'émail dentaire chez les bovidés	72
<b>Figure 3.14</b>	Séquence de croissance des dents chez <i>Bos taurus</i> et <i>Bison bison</i>	73
<b>Figure 3.15</b>	Dents échantillonnées de <i>Bison priscus</i> provenant du niveau 4	74
<b>Figure 3.16</b>	Reproductibilité des analyses de SRM 120c off-line	75
<b>Figure 3.17</b>	Reproductibilité des analyses de SRM 120c on-line	76
<b>Figure 3.18</b>	Variations du $\delta^{18}\text{O}_p$ des neuf dents échantillonnées	80
<b>Figure 3.19</b>	Méthode d'assemblage des signaux isotopiques	81
<b>Figure 3.20</b>	Assemblage des signaux des neuf dents de <i>Bison priscus</i>	84
<b>Figure 3.21</b>	Baisse du $\delta^{18}\text{O}_p$ durant la saison chaude	85
<b>Figure 3.22</b>	Variation de la teneur en phosphate et de la densité de l'émail au cours de la minéralisation	87
<b>Figure 3.23</b>	Reconstitution du signal environnemental	90
<b>Figure 3.24</b>	Equation de fractionnement eau-phosphate chez <i>Bos taurus</i>	92
<b>Figure 3.25</b>	Relation $\delta^{18}\text{O}_p$ -humidité chez <i>Bison bison</i>	94
<b>Figure 3.26</b>	Equation de fractionnement eau-phosphate chez <i>Bison bison</i>	94
<b>Figure 3.27</b>	Influence de l'effet de masse sur le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations	95



<b>Figure 3.28</b>	Reconstitution des températures dans le cas d'un bison du Wyoming	99
<b>Figure 3.29</b>	Reconstitution des températures dans le cas de bovins de la région de York	100
<b>Figure 3.30</b>	Variation du $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations en fonction de l'altitude	103
<b>Figure 3.31</b>	Equations entre température mensuelle et $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations en été et en hiver	105
<b>Figure 3.32</b>	Equation locale entre température et $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations en Angleterre	106
<b>Figure 3.33</b>	Equation locale entre température et $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations dans le Sud-Ouest de la France	108
<b>Figure 3.34</b>	Evolution du $\delta^{18}\text{O}$ au cours des derniers 160 000 ans	110
<b>Figure 3.35</b>	Répartition des spéléothèmes en Angleterre au cours des derniers 250 000 ans	111
<b>Figure 3.36</b>	Comparaison des reconstitutions de température moyenne annuelle	113
<b>Figure 3.37</b>	Comparaison des reconstitutions de températures moyennes estivales et hivernales	115
<b>Figure 4.1</b>	Phylogénie des Elasmobranchii	132
<b>Figure 4.2</b>	Quelques espèces de Myliobatidae actuels	134
<b>Figure 4.3</b>	Phylogénie des Myliobatidae	135
<b>Figure 4.4</b>	Locomotion des Myliobatidae	137
<b>Figure 4.5</b>	Ichnofossiles <i>Piscichnus</i> du site de La Posa	139
<b>Figure 4.6</b>	Fonctionnement de la mâchoire de <i>Rhinoptera</i>	140
<b>Figure 4.7</b>	Migration chez les Myliobatidae	143
<b>Figure 4.8</b>	Mode de formation des dents chez le requin	144
<b>Figure 4.9</b>	Coupe transversale de dent d' <i>Aetobatus</i>	145
<b>Figure 4.10</b>	Plaque dentaire de <i>Rhinoptera bonasus</i> (Haïti)	147
<b>Figure 4.11</b>	Plaque dentaire de <i>Myliobatis sp.</i> (Haïti)	149
<b>Figure 4.12</b>	Plaque dentaire d' <i>Aetomylaeus sp.</i> (Montpellier, Pliocène)	150
<b>Figure 4.13</b>	Plaque dentaire d' <i>Aetomylaeus sp.</i> (origine inconnue)	151
<b>Figure 4.14</b>	Reproductibilité des analyses de SRM 120c on-line	152
<b>Figure 4.15</b>	Variation du $\delta^{18}\text{O}_p$ des plaques dentaires analysées	156
<b>Figure 4.16</b>	Taux de renouvellement dentaire chez <i>Aetobatus</i>	159
<b>Figure 4.17</b>	Equation de fractionnement phosphate-eau chez les poissons	162
<b>Figure 4.18</b>	$\delta^{18}\text{O}$ et températures dans la région de Haïti	163
<b>Figure 4.19</b>	Variation du $\delta^{18}\text{O}_p$ des dents de myliobatidés actuels	165
<b>Figure 4.20</b>	$\delta^{18}\text{O}$ et température des eaux de surface dans l'Atlantique Ouest	166
<b>Figure 4.21</b>	Variation du $\delta^{18}\text{O}$ et de la température avec la profondeur en Mer des Caraïbes	168
<b>Figure 4.22</b>	Trajets possibles de migration de <i>Myliobatis sp.</i>	169
<b>Figure 4.23</b>	Variation du $\delta^{18}\text{O}_p$ des dents de myliobatidés fossiles	173
<b>Figure 5.1</b>	Les quatre principaux schémas crâniens chez les reptiles	181
<b>Figure 5.2</b>	Phylogénie des Neodiapsida	183
<b>Figure 5.3</b>	Morphologie des ichthyosaures	184
<b>Figure 5.4</b>	Phylogénie des Ichthyosauria	185
<b>Figure 5.5</b>	Morphologie des Plesiosauria	186
<b>Figure 5.6</b>	Phylogénie des Plesiosauria	187
<b>Figure 5.7</b>	Morphologie des Mosasauroides	188
<b>Figure 5.8</b>	Phylogénie des Mosasauroides	188
<b>Figure 5.9</b>	Locomotion des ichthyosaures	192
<b>Figure 5.10</b>	Comparaison de la morphologie des ichthyosaures, requins, thons et dauphins	193
<b>Figure 5.11</b>	Valeurs de « Fineness ratio » pour différents vertébrés aquatiques	194
<b>Figure 5.12</b>	Structure de la peau d' <i>Ichthyosaurus</i>	197
<b>Figure 5.13</b>	Locomotion des plésiosaures	199

<b>Figure 5.14</b>	Embryons d'ichthyosaures	201
<b>Figure 5.15</b>	Morphologie dentaire et guildes alimentaires	203
<b>Figure 5.16</b>	Répartition stratigraphique des principaux groupes de mosasaures, plésiosaures et ichthyosaures	208
<b>Figure 5.17</b>	Différence entre température corporelle et température de l'eau chez les requins	211
<b>Figure 5.18</b>	Coupes histologiques d'os d'ichthyosaures	213
<b>Figure 5.19</b>	Répartition géographique des reptiles marins actuels	215
<b>Figure 5.20</b>	Répartition paléogéographique des reptiles marins au Trias	216
<b>Figure 5.21</b>	Répartition paléogéographique des reptiles marins au Jurassique	217
<b>Figure 5.22</b>	Répartition paléogéographique des reptiles marins au Crétacé	217
<b>Figure 5.23</b>	Répartition paléogéographique des reptiles marins au Crétacé en Australie	219
<b>Figure 5.24</b>	Echantillons analysés : Planche 1	222
<b>Figure 5.25</b>	Echantillons analysés : Planche 2	224
<b>Figure 5.26</b>	Echantillons analysés : Planche 3	228
<b>Figure 5.27</b>	Echantillons analysés : Planche 4	230
<b>Figure 5.28</b>	Dents de plésiosaures micro échantillonnées	230
<b>Figure 5.29</b>	Reproductibilité des analyses de SRM 120c off-line	233
<b>Figure 5.30</b>	Reproductibilité des analyses de SRM 120c on-line	233
<b>Figure 5.31</b>	Variation du $\delta^{18}\text{O}$ au cours du Mésozoïque dans le Bassin Parisien	238
<b>Figure 5.32</b>	Variation du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates au cours du Phanérozoïque	239
<b>Figure 5.33</b>	Variation du $\delta^{18}\text{O}_p$ des dents de plésiosaures	241
<b>Figure 5.34</b>	Croissance d'une dent de dinosaure	241
<b>Figure 5.35</b>	Variation du $\delta^{18}\text{O}_p$ de différents groupes de vertébrés marins en fonction du métabolisme	244
<b>Figure 5.36</b>	Croissance au cours de l'année de l'alligator	250
<b>Figure 5.37</b>	Variation théorique du $\delta^{18}\text{O}_p$ de dents de crocodiles, tortues et mammifères marins	251
<b>Figure 5.38</b>	Comparaison entre données fossiles et valeurs théoriques	255
<b>Figure 5.39</b>	Cas des mammifères marins du Miocène	255
<b>Figure 5.40</b>	Cas des crocodiles et tortues du Mésozoïque	256
<b>Figure 5.41</b>	Cas des ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures	258
<b>Figure 5.42</b>	Equation globale des ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures	259

## Liste des tableaux

<b>Table 3.1</b>	Datation du niveau 4 de Coudoulous	60
<b>Table 3.2</b>	$\delta^{18}\text{O}$ des précipitations et température mensuelle à Villars et Bergerac	77
<b>Table 3.3</b>	$\delta^{18}\text{O}_p$ des dents de <i>Bison priscus</i> de Coudoulous	78
<b>Table 3.4</b>	Coefficient de correction et taux de croissance des dents analysées	83
<b>Table 3.5</b>	Données de D'Angela & Longinelli (1990)	92
<b>Table 3.6</b>	Données de Hoppe (2006)	96
<b>Table 3.7</b>	Données de Fricke & O'Neil (1996)	98
<b>Table 3.8</b>	Données de Fricke <i>et al.</i> (1998a)	101
<b>Table 3.9</b>	Température et $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations de différentes stations alpines	102
<b>Table 3.10</b>	Données des stations de Wallingford et Keyworth	107
<b>Table 4.1</b>	$\delta^{18}\text{O}_p$ des dents de myliobatidés actuels	154
<b>Table 4.2</b>	$\delta^{18}\text{O}_p$ des dents de myliobatidés fossiles	155
<b>Table 4.3</b>	Taux de renouvellement dentaire chez les Chondrichthyens	157
<b>Table 4.4</b>	Données de Longinelli & Nutti (1973) ; Kolodny <i>et al.</i> (1983) et Picard <i>et al.</i> (1998)	161
<b>Table 4.5</b>	$\delta^{18}\text{O}$ et température des eaux de surface en Mer des Caraïbes	162
<b>Table 4.6</b>	Température et $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations en Mer des Caraïbes	164
<b>Table 4.7</b>	Profils de température et de $\delta^{18}\text{O}$ en Mer des Caraïbes	167
<b>Table 4.8</b>	Température et $\delta^{18}\text{O}$ dans l'Ouest de la Méditerranée	174
<b>Table 5.1</b>	Vitesse de croisière chez différents cétacés et ichthyosaures	196
<b>Table 5.2</b>	$\delta^{18}\text{O}_p$ des dents de reptiles marins et de poissons analysées	235
<b>Table 5.3</b>	$\delta^{18}\text{O}_p$ des dents de plésiosaure multi échantillonnées	236
<b>Table 5.4</b>	Métabolisme de base chez différents groupes de vertébrés aquatiques	245
<b>Table 5.5</b>	Données de Lécuyer <i>et al.</i> (1996a) et Amiot <i>et al.</i> (2008)	248
<b>Table 5.6</b>	Données complémentaires de $\delta^{18}\text{O}_p$ de reptiles marins et de poissons	253
<b>Table 5.7</b>	Données de Anderson <i>et al.</i> (1994) ; Lécuyer <i>et al.</i> (2003) et Billon-Bruyat <i>et al.</i> (2005)	254

# Abréviations

BMR : *Basal Metabolic Rate*

$\delta^{18}\text{O}_c$  :  $\delta^{18}\text{O}$  des carbonates

$\delta^{18}\text{O}_{mw}$  :  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations (*meteoric water*)

$\delta^{18}\text{O}_p$  :  $\delta^{18}\text{O}$  des phosphates

$\delta^{18}\text{O}_{sw}$  :  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer (*seawater*)

$\delta^{18}\text{O}_w$  :  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau (*water*)

DRIFTS : *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*

ESR : Résonance de spin électronique (*Electron Spin Resonance*)

GNIP : *Global Network of Isotopes in Precipitation*

IAEA : *International Atomic Energy Agency*

ISOHIS : *ISotope Hydrology Information System*

IUCN : *International Union for Conservation of Nature*

LGM : Dernier maximum glaciaire (*Last Glacial Maximum*)

MAT : *Modern Analogs Technique*

MEB : microscopie électronique à balayage

MIS : *Marine Isotope Stage*

MPW : *Mid Pliocene Warmth*

PETM : *Paleocene-Eocene Thermal Maximum*

REE : Terres Rares (*Rare Earth Elements*)

RMR : *Resting Metabolic Rate*

SD : Ecart-type (*Standard deviation*)

SRM : *Standard Reference Material*

SST : température des eaux de surface (*Sea Surface Temperature*)

V-SMOW : *Vienna - Standard Mean Ocean Water*

WMO : *World Meteorological Organization*

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Christophe Lécuyer, Valérie Daux et Gilles Cuny pour leur soutien et leur encadrement tout au long de cette thèse ; ainsi que pour m'avoir proposé ce sujet sur les dents de Myliobatidae (au départ !). Je tiens également à remercier Yehoshua Kolodny et Martin Sander pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et Jean-Philip Brugal, Eric Buffetaut et Christian France-Lanord d'avoir accepté de faire partie du jury.

Pour la partie géochimie, je voudrais remercier Marie-Anne Héran et Romain Amiot pour m'avoir formé à la préparation des échantillons en salle blanche et bien sûr aux deux François (Martineau et Fourel) pour tout le temps passé devant le spectro et pour les milliers de capsules pyrolysées. Merci également à Kellie Poure et Magali Fabre qui ont préparé et analysé certains échantillons de Coudoulous et Shérazade Chelouah pour toutes les capsules de standard préparées.

Merci également à tous ceux qui ont accepté de prêter les différents spécimens analysés au cours de cette thèse : Abel Prieur (Université Lyon 1) ; Jean-Philip Brugal (Maison Méditerranéenne des Sciences de l'Homme, Aix-en-Provence) ; Donald Brinkman et James Gardner (Royal Tyrrell Museum of Palaeontology, Drumheller) ; Steve Etche et Jane Clarke ; Didier Berthet (Muséum d'Histoire Naturelle de Lyon) ; Johan Lindgren (Lund University) ; Benjamin Kear (La Trobe University) ; Anne Schulp (Maastricht University) ; Nathalie Bardet et Peggy Vincent (Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris) ; et Guillaume Suan (Université Lyon 1).

Je tiens également à remercier tous ceux qui ont contribué lors de discussions ou d'échanges de mails aux résultats de cette thèse. Merci à Gilles Escarguel pour son aide sur les régressions non-linéaires ; Dominique Genty et Karine Wainer pour les données de Villars et Bergerac ; David Martill et Sarah Earland pour les informations sur l'Oxford Clay et la Kimmeridge Clay ; Ken Carpenter, Bryan Small, Judy Massare, et Xiao Chun-Wu pour leur aide dans la recherche de dents de reptiles marins ; Jean-Michel Mazin pour les informations sur l'histologie des ichthyosaures ; Henri Cappetta, Sylvain Adnet, Jim Bourdon, Hélène de Pontual, Bernard Séret et Joao Pedro Correia pour les informations et les conseils pour la détermination du taux de renouvellement dentaire chez les raies ; Arlette Armand, Paula Desvignes et Vincent Perrier pour les photos au MEB de dents d'*Aetobatus* ; Serge Legendre pour les informations sur les gisements fossilifères du Pliocène de Montpellier.

Un grand merci également à tout le personnel de l'Aquarium d'Oarai pour leur accueil lors de mon séjour au Japon et pour avoir accepté d'enfermer une raie-aigle dans un bassin

isolé. Merci également à Tatsuo Oji et Taketeru Tomita de l'Université de Tokyo pour leur aide précieuse lors de mon passage au Japon.

Je tiens aussi à remercier Ghislaine Broillet pour le sauvetage d'une dent de bison ; Margaret Lartaud pour tous les ouvrages empruntés, Noël Podevigne pour les photos d'échantillons de 26 Mo, Dominique Barbe pour sa disponibilité et la qualité des impressions, et Sophie Passot pour l'impression de ce manuscrit.

Merci également à tous les thésards du labo, anciens ou nouveaux, dans un ordre vaguement chronologique : Romain, Loïc, Eric, Seb, Yun, Samuel, Môrce, Benjamin, Marie-Anne, Sylvain, Elodie, Joane, Guillaume, Jérem, Aom, Thomas, Julien, Marion, Damien, Mathieu, Raphaël, Ronan, Baptiste ; mais aussi aux anciens du M2 : Caro et Tony ; Wilsa et Kellie, Peggy, Vincent, Claude, Noémie, Ivan, Elodie, Julien, Laurent, Nok Noy, Abel... ; et à tous ceux qui ont égayé les longues journées de manip au 5<sup>ème</sup> : Véro, Vincent, Gildas, Magali, Klervia, Shérazade...

J'en profite également pour remercier les collègues des Lycées Pablo Picasso de Fontenay/Bois et François Arago de Villeneuve-Saint-Georges pour leur soutien et leur aide pendant mon année en lycée, et surtout Chantal, Elise, Evelyne, Bénédicte, Fabienne, Alain, Jean-Louis et Franck, ainsi que les élèves de 2<sup>nde</sup> 3 BLP pour avoir rendu agréable 3h de RER. Merci aussi aux thésards et ATER du labo d'Orsay : Alexandre, Greg, Pierre, et tous les autres.

Je remercie également mes amis de Nantes, Paris, Lyon ou d'ailleurs : Florian, Florent, Benoit, Thomas, Elsa, Anne, Laurence et Pierre-André, Jennyfer et Olivier, Elodie, Héloïse, Jérôme, Sophie, et tous ceux que je n'ai pas la place de citer.

Un immense merci à David, mon binôme de M2 et à Psyche pour leur accueil à Tokyo.

Pour finir, je voudrai remercier ma famille et plus particulièrement mes parents et ma sœur pour leur aide, leur soutien et leur confiance tout au long de cette thèse. Merci.

# Introduction





L'étude de la composition isotopique de l'oxygène de l'émail des dents de vertébrés fossiles constitue une méthode fiable de reconstitution des paléotempératures, grâce à l'interdépendance entre le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'apatite des dents, le  $\delta^{18}\text{O}$  des fluides corporels, de l'eau ingérée, et la température du milieu. Depuis plus d'une trentaine d'années, l'étude du  $\delta^{18}\text{O}$  des phosphates a permis la reconstitution des milieux passés et ses applications sont variées : reconstitution des variations paléoclimatiques en milieu continental (e.g. Bryant *et al.*, 1994 ; Fricke *et al.*, 1998b ; Daux *et al.*, 2005) ou en milieu marin (e.g. Barrick *et al.*, 1992 ; Lécuyer *et al.*, 2003a ; Pucéat *et al.*, 2003 ; Trotter *et al.*, 2008) ; reconstitution de gradients latitudinaux de température (e.g. Amiot *et al.*, 2004 ; Fricke & Wing, 2004) ; reconstitution de paléoenvironnements (e.g. Cerling *et al.*, 1997 ; Schoeninger *et al.*, 2003 ; Botha *et al.*, 2005) ; reconstitution du régime alimentaire (e.g. Merceron *et al.*, 2006 ; Tütken *et al.*, 2006) ; reconstitution de paléoaltitudes (e.g. Kohn & Dettman, 2007) ; ou reconstitution de la thermophysiologie d'animaux disparus comme les dinosaures (e.g. Barrick *et al.*, 1994 ; 1995 ; 1999 ; Fricke & Rogers, 2000 ; Amiot *et al.*, 2006).

L'étude des variations de paléotempérature au cours des temps géologiques a permis de mettre en évidence différents événements climatiques au cours du Phanérozoïque, comme par exemple la glaciation ordovicienne ou les cycles glaciaire/interglaciaire du Quaternaire, le maximum thermique de la limite Paléocène-Eocène (PETM), la période chaude du Pliocène moyen (MPW), ou la mise en place de l'inlandsis sur le continent Antarctique. Connaître l'évolution du climat, en plus de fournir des clés pour mieux appréhender l'évolution future du climat, permet également de mieux cerner l'évolution des êtres vivants, car le climat est un des facteurs de la sélection naturelle.

L'amélioration des techniques analytiques a permis d'augmenter la résolution du signal reconstitué, depuis des variations de température sur de grandes échelles de temps jusqu'aux variations saisonnières durant la formation de la dent. En effet, des analyses multiples intra-dent ont permis de mettre en évidence des variations du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'émail le long de l'axe de croissance de la dent, chez les mammifères (e.g. Koch *et al.*, 1989 ; Bryant *et al.*, 1996 ; Fricke & O'Neil, 1996 ; Stuart-Williams, 1997 ; Fricke *et al.*, 1998a ; Sharp & Cerling, 1998 ; Gadbury *et al.*, 2000 ; Zazzo *et al.*, 2002 ; Sharma *et al.*, 2004 ; Nelson, 2005 ; Fraser *et al.*, 2008) mais également chez les reptiles (e.g. Stanton Thomas & Carlson, 2004 ; Straight *et al.*, 2004). Ces différents travaux ont permis de mettre en évidence qu'au moins une partie de ces variations intra-dent était due à l'enregistrement de variations saisonnières. Reconstituer la paléosaisonnalité permet d'étudier les paléoclimats avec davantage de précision, en déterminant l'amplitude thermique, les températures hivernales et estivales, ou d'éventuels contrastes dans la répartition des précipitations. Ces données apportent de nouvelles informations, capitales pour la compréhension d'événements climatiques très différents des conditions actuelles. Mais ces résultats permettent également

de mieux comprendre la structure des écosystèmes et l'évolution des espèces au cours des temps géologiques. En effet, l'aire de répartition de nombreuses espèces est contrôlée par la température hivernale. Par exemple, chez de nombreux insectes, une température en hiver trop basse entraîne la mort des larves.

La reconstitution des variations paléoclimatiques saisonnières à partir du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'émail des dents s'avère cependant relativement complexe. En effet, d'autres paramètres influent sur le signal isotopique de l'oxygène. Certains paramètres sont climatiques, comme par exemple la répartition des précipitations au cours de l'année, et d'autres, biologiques, comme par exemple le mode de croissance de la dent, le processus de minéralisation de l'émail, des différences saisonnières de régime alimentaire, la physiologie de l'animal ou des migrations (e.g. Kohn, 1996 ; 2004 ; Kohn *et al.*, 1996 ; Passey & Cerling, 2002 ; 2004 ; Higgins & MacFadden, 2004 ; Straight *et al.*, 2004 ; Passey *et al.*, 2005 ; Zazzo *et al.*, 2005 ; 2006).

Afin de mieux comprendre la part climatique et la part non climatique du signal isotopique enregistré dans les dents de vertébrés, trois cas ont été étudiés au cours de cette thèse. Ces trois cas ont été choisis afin de couvrir les trois groupes de vertébrés principalement étudiés dans les travaux précédents : les poissons, les mammifères et les reptiles. De plus, ces cas ont été sélectionnés car ils sont datés d'évènements climatiques particuliers.

Les premiers échantillons étudiés sont des dents de bison des steppes provenant du gisement de Coudoulous (Lot, France), daté du Pléistocène moyen. Ces bisons des steppes, ancêtres des deux espèces actuelles de bisons, arpentaient les steppes à *Artemisia* qui couvraient le Sud-Ouest de la France il y a 150 000 ans, pendant l'âge glaciaire du Riss. L'existence de formes actuelles proches, les bisons d'Europe et d'Amérique du Nord, va permettre d'estimer la physiologie et l'écologie de cette espèce disparue, afin de s'affranchir des facteurs non climatiques des variations du  $\delta^{18}\text{O}$ , et ainsi reconstituer les variations saisonnières de paléotempérature durant l'avant-dernière période glaciaire. Cependant, avant d'aboutir à un résultat, il sera nécessaire de résoudre différentes questions : le signal enregistré est-il climatique ou dû en partie à l'alimentation ? Quelle est l'influence des processus de minéralisation et de croissance de l'émail sur l'enregistrement du signal ? Est-il possible de reconstituer l'amplitude saisonnière des températures ? Le  $\delta^{18}\text{O}$  peut-il fournir des informations sur l'écologie du bison des steppes ? Il sera également intéressant de comparer les résultats obtenus avec ceux obtenus selon d'autres méthodes (analyses polliniques, étude de la microfaune, des spéléothèmes et des carottes de glace) au cours des 200 derniers milliers d'années.

Si les dents de grands mammifères terrestres sont fréquemment utilisées pour reconstituer les variations saisonnières en milieu terrestre, très peu de travaux ont été

réalisés sur le  $\delta^{18}\text{O}$  de dents de vertébrés marins. Pour l'étude du milieu marin, il existe en effet d'autres méthodes de reconstitution de la paléosaisonnalité, comme l'étude des variations isotopiques des carbonates des coraux (e.g. Brachert *et al.*, 2006 ; Grottoli & Eakin, 2007 ; Morimoto *et al.*, 2007) des brachiopodes (e.g. Auclair *et al.*, 2003) ou des mollusques, bivalves (e.g. Ivany *et al.*, 2004 ; Immenhauser *et al.*, 2005) ou céphalopodes (e.g. Auclair *et al.*, 2004 ; Lécuyer & Bucher, 2006). Vennemann & Hegner (1998) ont cependant montré qu'il existe des variations de  $\delta^{18}\text{O}$  entre les différentes dents d'un requin. Cependant, les requins ne se prêtent pas à une reconstitution dans le registre fossile car leurs dents sont retrouvées dispersées et il n'est donc pas possible de reconstituer de variations saisonnières. Par contre, chez les myliobatidés, les dents sont imbriquées et forment une plaque dentaire. Ainsi, en analysant le  $\delta^{18}\text{O}$  des dents dans leur ordre de formation, il sera possible de reconstituer les variations lors de la fin de la vie de l'animal. Cependant, l'utilisation de dents de poissons pose également certains problèmes : est-il possible de séparer l'influence de la température et du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau sur le signal du  $\delta^{18}\text{O}$  des phosphates ? Quelle est la durée de l'enregistrement ? Le signal isotopique est-il préservé malgré la finesse de l'émail ? Quelle est l'influence des migrations sur le signal du  $\delta^{18}\text{O}$  ? Après validation des pavés dentaires de myliobatidés comme outil de reconstitution de la paléosaisonnalité en milieu marin, grâce à l'étude de spécimens actuels, cette méthode sera appliquée au deuxième étudié au cours de cette thèse : les myliobatidés du Pliocène inférieur/moyen de la région de Montpellier (Hérault, France). Cette période correspond à une période chaude précédant la mise en place des cycles glaciaire/interglaciaire du Quaternaire. Là encore, il sera intéressant de comparer les résultats obtenus avec les données provenant d'autres méthodes de reconstitution paléoclimatique comme l'étude des foraminifères planctoniques, ou la modélisation informatique.

Ces deux premiers cas se sont attachés à des espèces possédant de proches descendants actuels, ce qui permet de reconstituer leur physiologie ou leur écologie de manière relativement précise. L'étude géochimique des restes d'espèces disparues et sans équivalents actuels peut-elle permettre de reconstituer des variations saisonnières de paléotempérature ? L'étude du troisième cas va tenter de répondre à cette question, grâce à l'analyse de dents de plésiosaures du Crétacé. Ce groupe de reptiles marins qui peuplait les océans du Mésozoïque s'est éteint en même temps que les dinosaures lors de la crise Crétacé/Tertiaire. De nombreux indices paléontologiques peuvent permettre de reconstituer une part de l'écologie de ces animaux disparus. Cependant, la physiologie joue également un rôle important dans le signal isotopique de l'oxygène. Ces animaux étaient-ils ectothermes comme les reptiles actuels, ou bien étaient-ils endothermes comme les dinosaures ? Pour répondre à cette question, des restes dentaires de différents reptiles et

poissons du Mésozoïque ont été analysés. Mais est ce que connaître le  $\delta^{18}\text{O}$  de ces reptiles est suffisant pour pouvoir reconstituer des variations de température ? Etre capable de reconstituer des variations climatiques saisonnières au cours du Crétacé, période supposée chaude, avec absence de calotte polaire, pourrait permettre de mieux comprendre le climat au cours de cette période caractérisée par un taux de  $\text{CO}_2$  atmosphérique supérieur aux valeurs actuelles.

L'étude de ces trois cas va permettre de répondre à différents problèmes qui se posent dans la reconstitution des variations saisonnières de température de l'air et du  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations en milieu continental, ou de la température des eaux de surface et du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'océan pour les animaux marins, mais aussi de montrer certaines limites.

# Chapitre 1

## Généralités sur les isotopes de l'oxygène de l'apatite des vertébrés :

$\delta^{18}\text{O}$  et reconstitution des paléoclimats



## 1.1 - GENERALITES SUR LES ISOTOPES DE L'OXYGENE

Les isotopes d'un élément chimique possèdent le même nombre de protons, mais diffèrent par leur nombre de neutrons. Dans le cas de l'oxygène, il existe trois isotopes naturels de l'oxygène :  $^{16}\text{O}$  (8 neutrons),  $^{17}\text{O}$  (9 neutrons) et  $^{18}\text{O}$  (10 neutrons), dans des proportions très différentes, respectivement 99,7630 %, 0,0375 % et 0,1995 %. Il existe également d'autres isotopes de l'oxygène, possédant entre 4 et 20 neutrons, mais leur demi-vie ne dépasse jamais 125 secondes.

Certaines réactions utilisent préférentiellement l'un ou l'autre de ces isotopes. Ce phénomène de fractionnement isotopique peut avoir lieu lors : (1) de réactions d'échange isotopique dans des conditions d'équilibre isotopique (ex :  $\text{H}_2^{18}\text{O} + \text{C}^{16}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2^{16}\text{O} + \text{C}^{18}\text{O}_2$ ) ; (2) de réactions où un isotope réagit plus rapidement qu'un autre, dans un système irréversible ou dans un système où les produits de la réaction sont séparés des réactifs avant qu'ils puissent atteindre l'équilibre, ou (3) de changements de phase, l'isotope léger se concentrant de manière préférentielle dans la phase la moins dense. Pour caractériser la composition isotopique d'un corps, on définit son rapport isotopique R :

$$R = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \quad (1.1)$$

Afin de quantifier le fractionnement isotopique entre deux corps ou entre deux phases, on définit le coefficient de fractionnement  $\alpha_{A-B}$  entre A et B :

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (1.2)$$

Ce coefficient de fractionnement  $\alpha$  est fonction de la température, mais est généralement indépendant de la pression, pour des pressions compatibles avec les enveloppes superficielles. Les variations de composition isotopique dues aux processus de fractionnement isotopique sont cependant extrêmement faibles. Afin d'éviter de manipuler des nombres avec de très nombreuses décimales, on préfère utiliser la notation  $\delta^{18}\text{O}$  qui exprime le rapport isotopique de l'échantillon étudié par rapport à celui d'un standard (Craig, 1961) :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{éch.}} = \left( \frac{R_{\text{éch.}}}{R_{\text{st}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1.3)$$

où  $\delta^{18}\text{O}_{\text{éch.}}$  et  $R_{\text{éch.}}$  sont respectivement le  $\delta^{18}\text{O}$  et le rapport isotopique de l'échantillon, et  $R_{\text{st}}$  est le rapport isotopique du standard. Les variations par rapport au standard sont donc exprimées en ‰. Dans le cas de l'oxygène, le standard utilisé est le V-SMOW, pour Vienna

Standard Mean Ocean Water, défini en 1968 par l'IAEA (International Atomic Energy Agency), dont le rapport isotopique est de :  $R_{V-SMOW} = 0,0020052$ .

Le fractionnement isotopique est dû aux propriétés physico-chimiques des atomes. L'énergie d'un atome est fonction de son énergie de vibration qui est elle-même proportionnelle à l'inverse du carré de sa masse. Ainsi, l'isotope plus lourd a une énergie de vibration plus faible, du fait de sa masse plus élevée que celle de l'isotope léger. Ainsi les liaisons  $^{16}\text{O-X}$  sont-elles plus facilement rompues que les liaisons  $^{18}\text{O-X}$ , du fait de la plus forte énergie de vibration de  $^{16}\text{O}$ . Lors d'une réaction chimique impliquant la rupture d'une liaison O-X, l'énergie d'activation de la réaction est légèrement plus faible dans le cas d'une molécule avec l'isotope léger qu'avec l'isotope lourd, ce qui fait que les molécules « légères » sont plus réactives.

## **1.2 - APATITE ET SIGNAL ENREGISTRE**

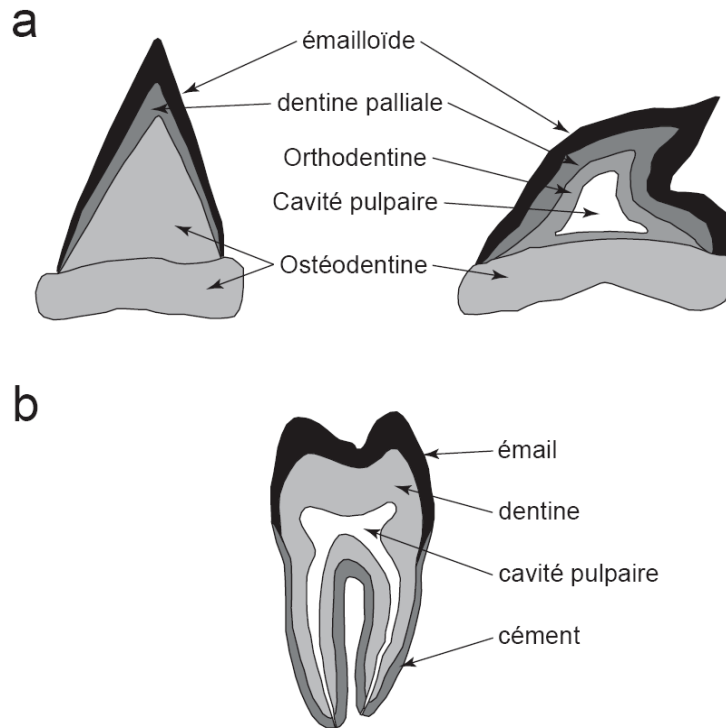
---

### **1.2.1 - Bioapatite et squelette des vertébrés**

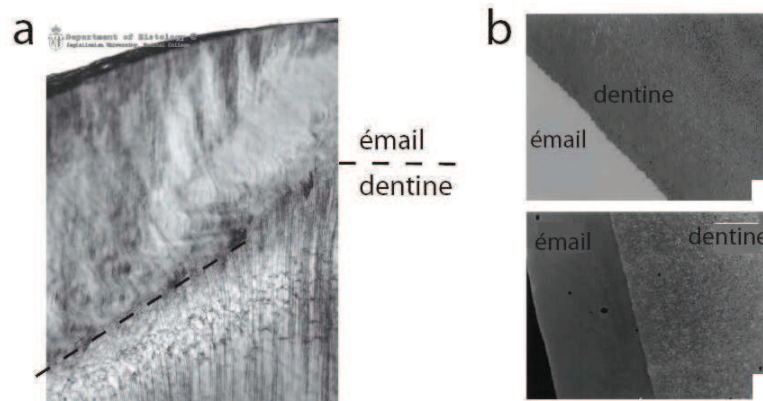
Les apatites constituent une famille de minéraux de structure hexagonale et de composition chimique variable, dont la formule globale est :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$ . La variété la plus courante dans les tissus phosphatés est l'hydroxyapatite de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Des substitutions des groupements phosphates par des carbonates et des groupes hydroxyles par du fluor peuvent avoir lieu, ce qui donne une formule globale du type :  $\text{Ca}_2(\text{PO}_4, \text{CO}_3)(\text{OH},\text{F})$ . L'os est un tissu conjonctif composé principalement d'hydroxyapatite inorganique et d'une molécule organique, le collagène. Trois types de cavités existent dans l'os : les canaux de Havers, les cavités médullaires et des lacunes. Environ 30 % de l'os est constitué de matière organique, dont 90-95 % de collagène, une protéine fibreuse, le reste étant composé d'autres protéines. Les 70 % restants correspondent à l'hydroxyapatite inorganique.

Les dents, quant à elles, sont constituées de trois couches chez les mammifères et les reptiles (Fig. 1.1a) : une cavité pulpaire contenant les nerfs et les vaisseaux sanguins, recouverte par la dentine. Au niveau de la couronne, partie visible de la dent, la dentine est recouverte d'émail, alors que la racine de la dent est recouverte de ciment. La dentine est composée à 75 % d'apatite minérale, alors que l'émail est beaucoup plus dense et résistant. Il est constitué à 98 % environ de matière minérale (Fig. 1.2). Les cristaux d'hydroxyapatite de l'émail sont également beaucoup plus grands que ceux de la dentine. Chez les poissons, l'émail est remplacé par une couche appelée émailloïde (« enameloid ») composée elle aussi d'apatite très dense (Fig. 1.1b).





**FIGURE 1.1** – Structure des dents chez (a) les chondrichthyens (gauche : *Carcharodon* ; droite : *Galeocerdo*) (d'après Vennemann *et al.*, 2001) et (b) les mammifères (*Homo*) (d'après Héran, 2006).

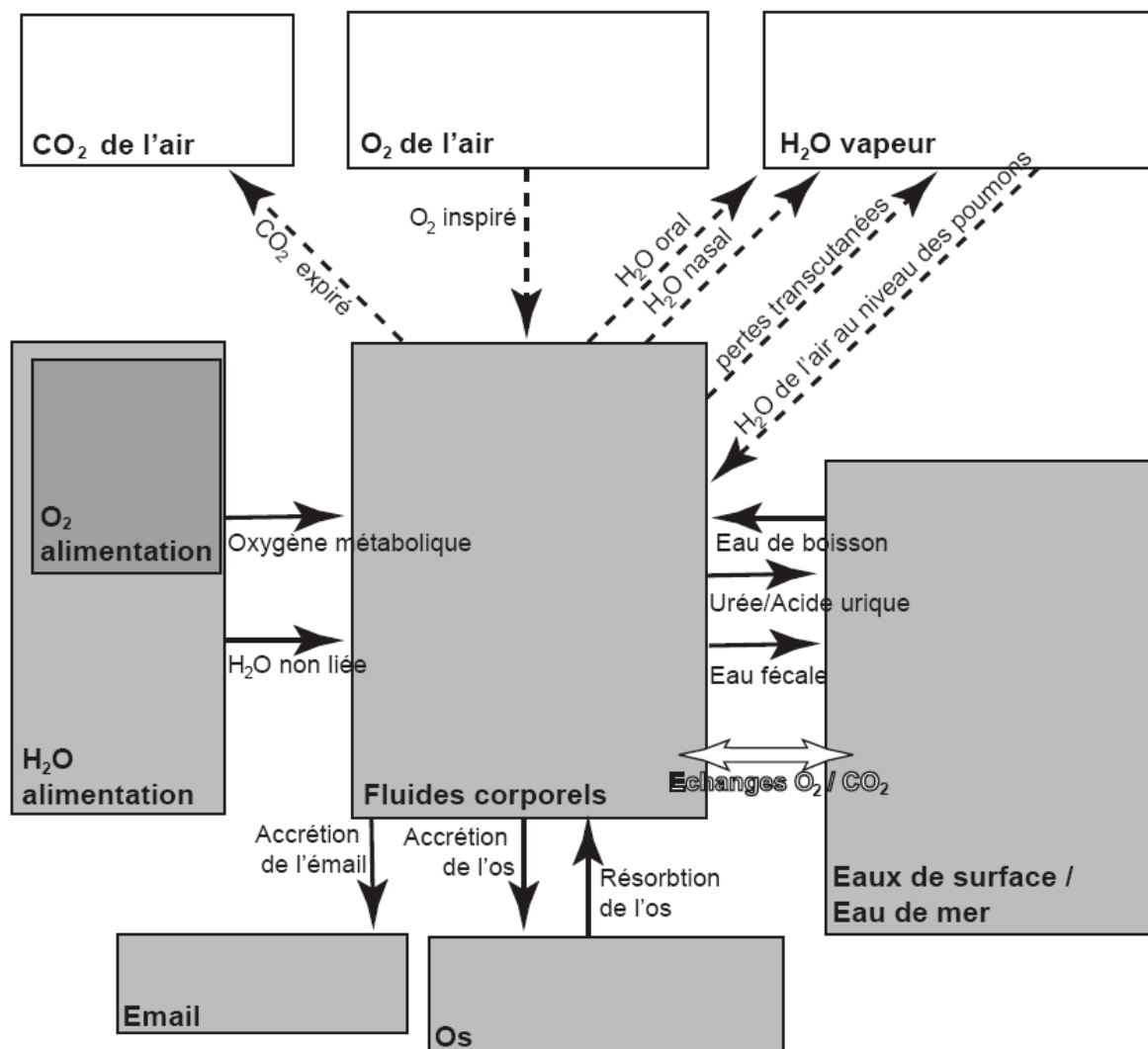


**FIGURE 1.2** – Observation de la jonction émail/dentine : (a) au microscope optique ; et (b) au microscope électronique (gauche : dent récente ; droite : dent fossile) (d'après Kohn *et al.*, 1999).

### 1.2.2 - Les différentes sources d'oxygène

L'apatite du corps des vertébrés, précipite en équilibre isotopique avec les fluides corporels de l'animal (Luz & Kolodny, 1985). L'oxygène des fluides corporels peut provenir de différentes sources, variables selon le milieu de vie de l'animal et sa physiologie. Dans le cas des mammifères et des reptiles aquatiques et terrestres, qui ont une respiration pulmonée, les sources d'oxygène dans le corps sont : le dioxygène de l'atmosphère, O<sub>2</sub>, l'eau de boisson, l'eau contenue dans les aliments, et dans une moindre mesure, la vapeur

d'eau de l'atmosphère absorbée par les poumons (Langlois *et al.*, 2003) (Fig. 1.3). Chez un poisson, la respiration se fait par des branchies qui absorbent le dioxygène dissout dans l'eau. Les réservoirs « oxygène atmosphérique » et « vapeur d'eau de l'air » n'entrent donc pas en compte (Fig. 1.3). De plus, le flux d'eau est tel chez les poissons que le  $\delta^{18}\text{O}$  des fluides corporels est quasi identique à celui de l'eau du milieu ambiant. C'est également le cas chez les invertébrés aquatiques.



**FIGURE 1.3** – Réservoirs et flux d'oxygène chez un vertébré (d'après Langlois *et al.*, 2003). Boîtes blanches et flèches pointillées : uniquement chez les vertébrés pulmonés ; flèche blanche : uniquement chez les poissons.

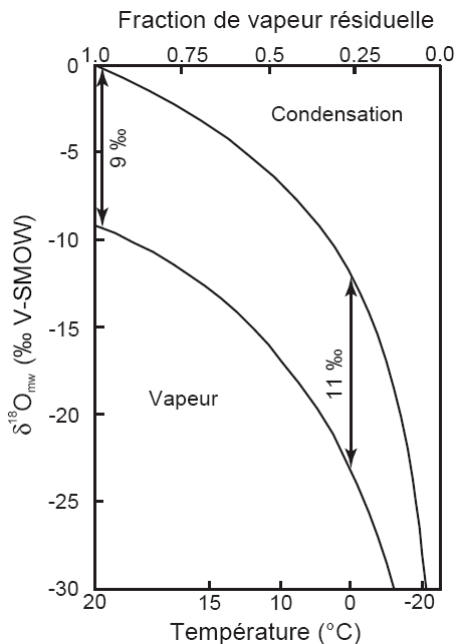
### 1.2.2.1 - Oxygène atmosphérique

Ce dioxygène a une composition isotopique relativement stable, que ce soit à l'échelle spatiale ou temporelle, d'environ  $23,5 \pm 0,3 \text{ ‰}$  (Dole *et al.*, 1954 ; Kroopnick & Craig, 1972 ; Bender *et al.*, 1994 ; Landais *et al.*, 2007). Cette valeur ne correspond pas à un équilibre avec l'hydrosphère. En effet, dans ce cas, l'enrichissement ne serait que d'environ 6 ‰ (Urey, 1947), mais à un équilibre avec la biosphère (Lane & Dole, 1956), via les

réactions de photosynthèse et de respiration. Cet enrichissement est appelé « effet Dole ». Cependant, différents travaux montrent qu'il existe probablement d'autres phénomènes intervenant à plus petite échelle (Guy *et al.* 1993 ; Bender *et al.*, 1994).

### 1.2.2.2 - Oxygène des eaux météoriques

Une autre part de l'oxygène provient de l'eau de boisson. Dans le cas des vertébrés continentaux, l'eau bue par l'animal découle plus ou moins directement des eaux de pluie. Ces eaux proviennent principalement de l'évaporation des océans et des mers. Ce processus de changement de phase entraîne un fractionnement, les isotopes légers incorporant préférentiellement la phase la moins dense. Ces masses d'eau évaporée qui forment les nuages, se déplacent, et au cours du trajet, par condensation, les pluies s'appauvrissent en isotopes lourds. Il y a en effet un deuxième changement de phase qui crée une phase plus dense, donc qui entraîne préférentiellement l'isotope lourd  $^{18}\text{O}$ . Il y a donc un appauvrissement de la composition isotopique du nuage le long de son parcours. L'évolution de la composition isotopique de la fraction résiduelle d'eau sous forme vapeur (nuage) et la composition isotopique des précipitations peuvent être estimées à l'aide du modèle de distillation de Rayleigh (Fig. 1.4) :



**FIGURE 1.4** – Processus de distillation de Rayleigh et évolution de la composition isotopique des phases vapeur et condensée d'un nuage (d'après Dansgaard, 1964).

Le nuage a une composition isotopique qui peut s'écrire  $R = {}^{16}\text{O}/{}^{18}\text{O}$ . Ce nuage va perdre une certaine quantité des deux isotopes  ${}^{16}\text{O}$  et  ${}^{18}\text{O}$  : respectivement  $d({}^{16}\text{O})$  et  $d({}^{18}\text{O})$ , qui vont correspondre aux quantités des deux isotopes dans les précipitations. On peut donc écrire le fractionnement isotopique entre la pluie et le nuage :

$$\alpha = \frac{R_{pluie}}{R_{nuage}} = \frac{\left( \frac{d^{18}O}{d^{16}O} \right)}{\left( \frac{{}^{18}O}{{}^{16}O} \right)} \quad (1.4)$$

Si l'on écrit la variation du rapport isotopique dans le nuage, c'est-à-dire sa dérivée, on obtient (d correspond à l'opérateur dérivée) :

$$\frac{dR}{d^{16}O} = \frac{d\left(\frac{{}^{18}O}{{}^{16}O}\right)}{{}^{16}O} = \frac{d^{18}O}{{}^{16}O \times d^{16}O} - \frac{{}^{18}O}{{}^{16}O^2} \quad (1.5)$$

Soit

$$\frac{dR}{d^{16}O} = \frac{1}{{}^{16}O} \left( \frac{d^{18}O}{d^{16}O} - \frac{{}^{18}O}{{}^{16}O} \right) \quad (1.6)$$

$$\Leftrightarrow \frac{dR}{d^{16}O} = \frac{1}{{}^{16}O} \left( \frac{{}^{18}O}{{}^{16}O} \right) (\alpha - 1) \quad (1.7)$$

$$\Leftrightarrow \frac{dR}{d^{16}O} = \frac{R}{{}^{16}O} (\alpha - 1) \quad (1.8)$$

$$\Leftrightarrow \frac{dR}{R} = \frac{d^{16}O}{{}^{16}O} (\alpha - 1) \quad (1.9)$$

Si l'on intègre en fonction du temps la dernière équation, on obtient :

$$\frac{R}{R_0} = \frac{{}^{16}O^{(\alpha-1)}}{{}^{16}O_0} \quad (1.10)$$

où l'indice 0 indique la valeur initiale à t=0.

$$\text{Soit : } R = R_0 \times f^{(\alpha-1)} \quad (1.11)$$

où f est la fraction résiduelle d'eau sous forme vapeur et R<sub>0</sub> est le rapport isotopique initial de la vapeur d'eau.

La mesure du δ<sup>18</sup>O des précipitations montre que celui-ci est en général légèrement plus appauvri que ce que prédit le modèle de distillation de Rayleigh. Ce phénomène est dû à des effets cinétiques qui s'ajoutent à l'effet du changement de phase vapeur-liquide (Craig & Gordon, 1965). Ces processus de fractionnement, couplés à la répartition des températures et aux mouvements des masses d'airs, expliquent l'apparition d'un gradient latitudinal de δ<sup>18</sup>O. Les zones équatoriales présentent les précipitations les plus enrichies,

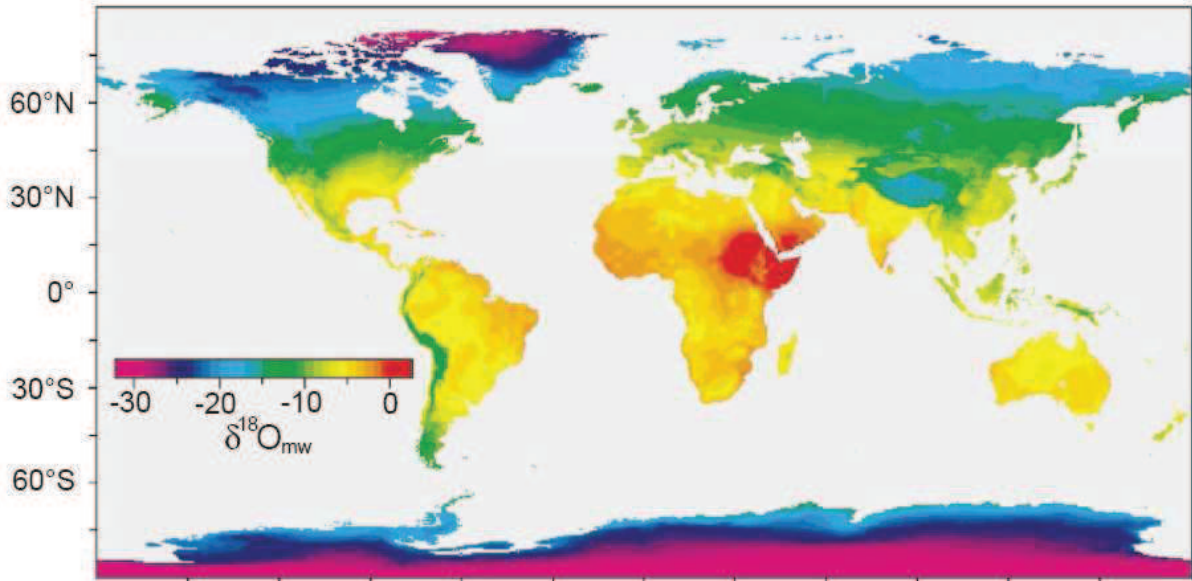


FIGURE 1.5 – Carte du  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations (d'après Bowen & Wilkinson, 2002).

alors que les pluies aux pôles sont très appauvries (Fig. 1.5). De plus, plus la distance par rapport à la source d'eau, c'est-à-dire l'océan, est grande, plus le nuage s'est appauvri pendant le trajet donc plus les précipitations sont légères isotopiquement. Cela se traduit par un appauvrissement des pluies du point de vue isotopique qui augmente avec la continentalité (Fig. 1.6). Ce gradient de continentalité est bien visible sur les cartes de  $\delta^{18}\text{O}$  au niveau des grandes masses continentales (Amérique du Nord, Asie centrale,...). Les mesures du  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations dans de nombreuses stations à travers le monde depuis plusieurs décennies (Annexe A.1) ont permis d'établir plusieurs équations liant le  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations à la température de l'air ou à la latitude (e.g. Dansgaard, 1964 ; Yurtsever, 1975 ; von Graffenstein *et al.*, 1996 ; Fricke & O'Neil, 1999 ; Amiot *et al.*, 2004 ; Kohn &

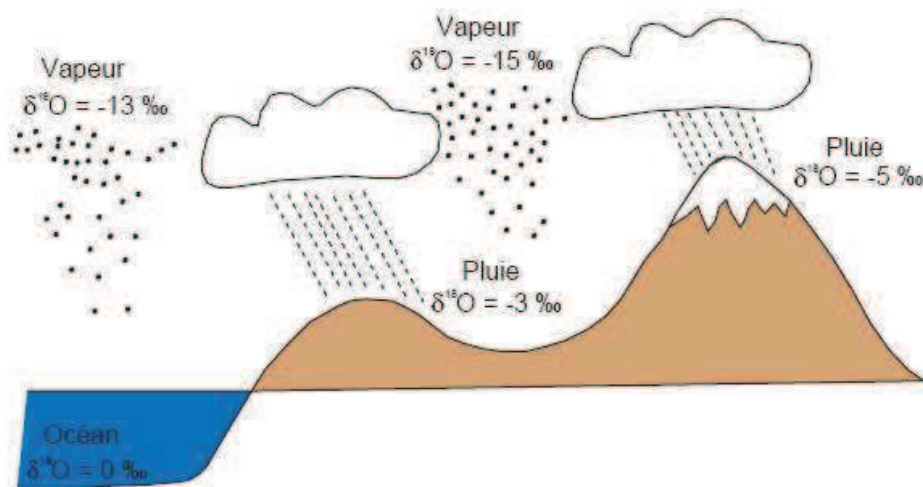


FIGURE 1.6 – Distillation de Rayleigh et diminution du  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations (d'après White).

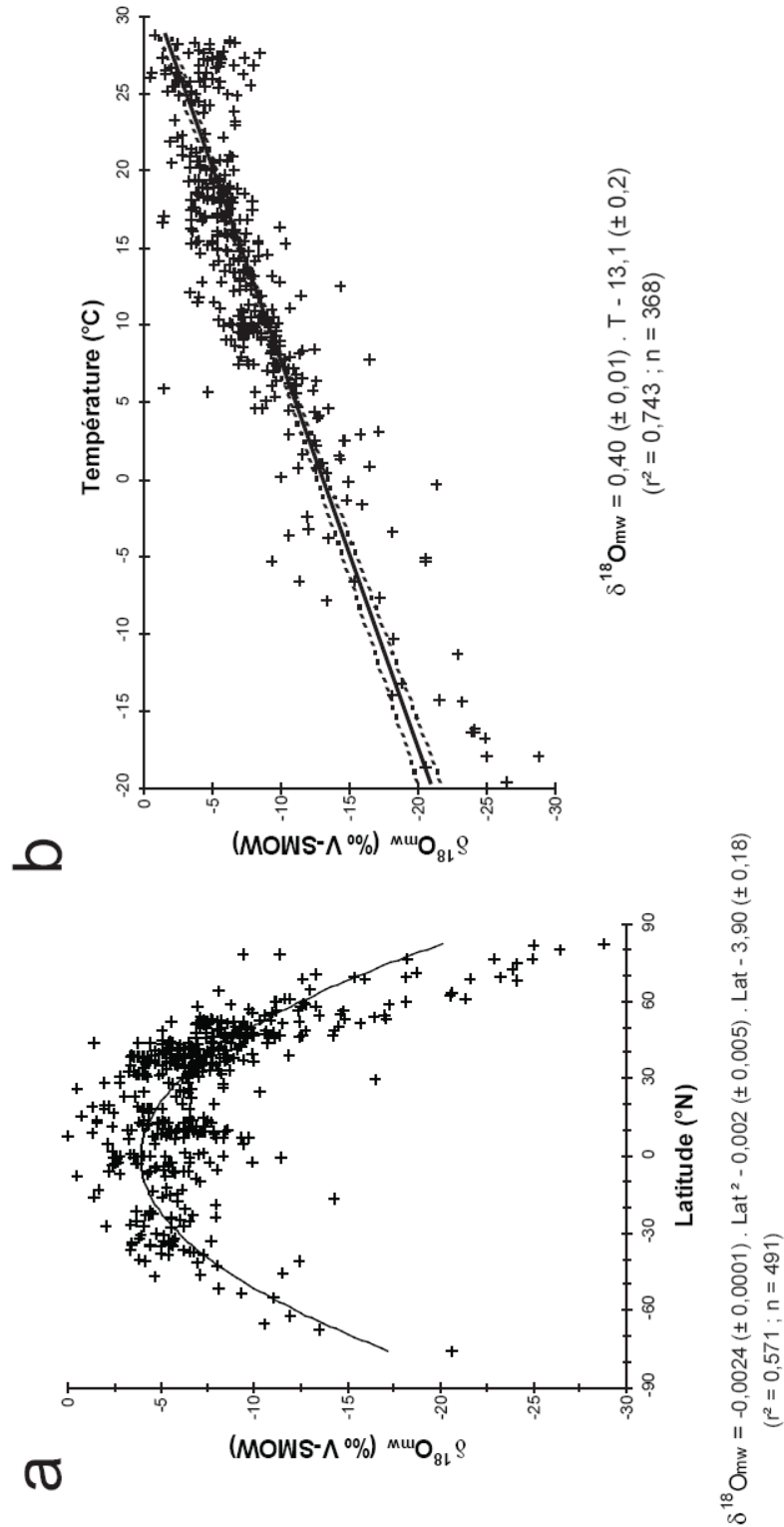
Welker, 2005) (Fig. 1.7). Cependant, plusieurs paramètres, qui influencent également le  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations, ne sont pas négligeables : les variations climatiques saisonnières (température, précipitations) (Fricke & O'Neil, 1999) ; la température en altitude (Kohn & Welker, 2005) ; la répartition des pluies au cours de l'année avec des phénomènes d'effet de masse lors des périodes de fortes pluies (Dansgaard, 1964 ; Rozanski *et al.*, 1993 ; Lawrence, 1998 ; Higgins & McFadden, 2004) ; ou l'altitude (Siegenthaler & Oeschger, 1980 ; Amundson *et al.*, 1996 ; Gonfiantini *et al.*, 2001 ; Poage & Chamberlain, 2001 ; Bowen & Wilkinson, 2002 ; Dutton *et al.*, 2005).

### 1.2.2.3 - Oxygène de l'eau de mer

La composition isotopique des eaux de mer n'est pas influencée par les mêmes phénomènes que celle des eaux météoriques. Si le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux marines intermédiaires et profondes est relativement stable et proche de la valeur du SMOW (Standard Mean Ocean Water), ce n'est pas le cas de celui des eaux de surface. Leur composition est fonction de l'intensité de trois paramètres principalement : (1) l'apport ou le stockage d'eau douce par la fonte des glaces dans les régions polaires ; (2) le bilan évaporation / précipitation ; et (3) l'apport d'eau douce par les grands fleuves.

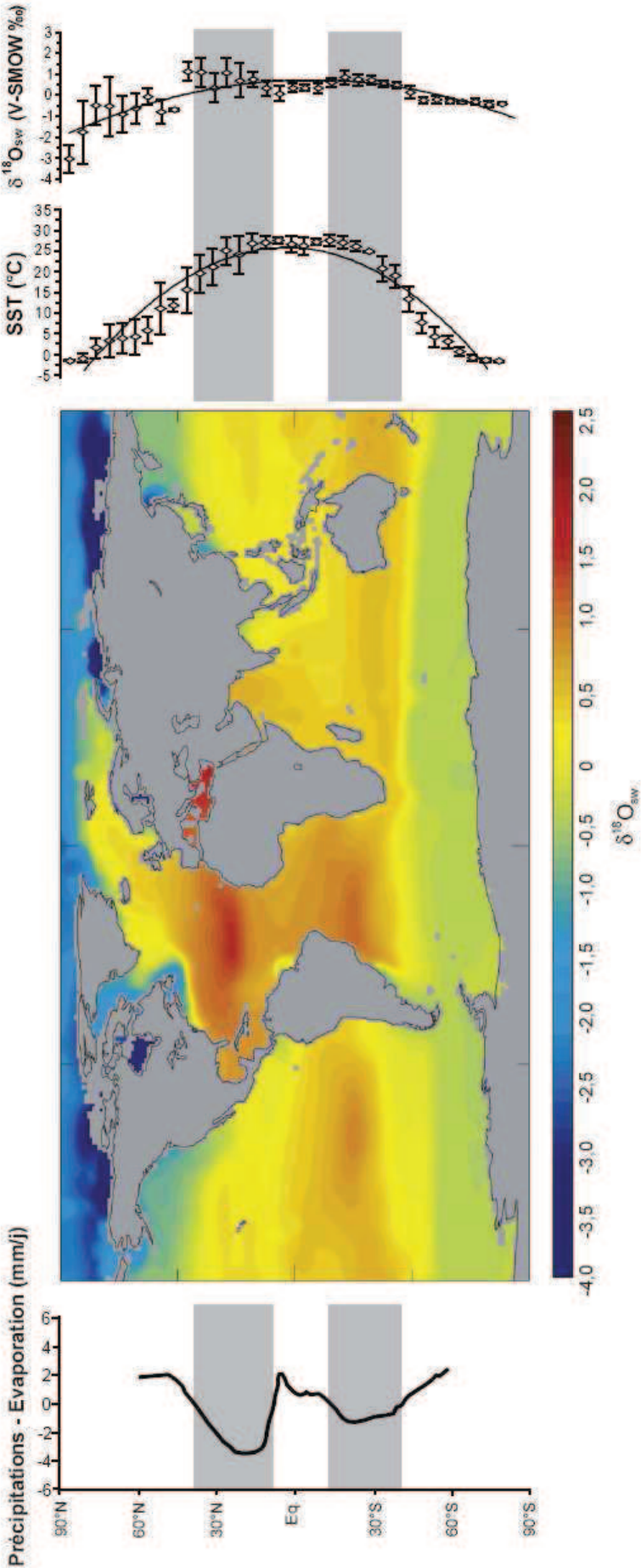
Les glaces des calottes polaires ont une influence sur le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'océan à l'échelle globale. Les calottes de glace, contrairement à la banquise, stockent de l'eau provenant des précipitations, donc très appauvrie en isotopes lourds. Une augmentation du volume des glaces entraîne donc une augmentation du  $\delta^{18}\text{O}$  global des océans par stockage d'eau appauvrie, alors que la diminution du volume des glaces tend à diminuer le  $\delta^{18}\text{O}$  des océans en libérant une grande quantité d'isotopes légers. Un bilan de masse à partir du volume des calottes polaires et du  $\delta^{18}\text{O}$  moyen des glaces montre que la fonte totale des calottes de glace actuelles entrainerait une baisse du  $\delta^{18}\text{O}$  moyen de l'océan d'environ -0,8 ‰.

Le bilan entre évaporation et précipitation a, lui, une influence sur le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  à l'échelle régionale. En effet, l'évaporation entraîne un départ préférentiel de l'isotope léger vers la vapeur d'eau, ce qui tend à augmenter le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de surface de l'océan, alors qu'au contraire, les précipitations étant plus ou moins fortement appauvries, elles ont tendance à abaisser le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de surface. Ainsi, si l'évaporation est supérieure aux précipitations, on observera un enrichissement isotopique de l'eau de mer. C'est le cas dans la zone tropicale où l'évaporation est très forte, ce qui entraîne des valeurs du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  des eaux de surface d'environ +1 ‰ (Fig. 1.8). Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  peut même atteindre des valeurs plus élevées dans des mers à bassin plus fermé, comme le Golfe Persique (+2 ‰ ; Rozanski *et al.*, 2001) ou l'est de la Mer Méditerranée (+3 ‰ ; Mook, 1982 ; Pierre, 1999) (Fig. 1.8). Au



↑ **FIGURE 1.7** – Variations du  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux météoriques en fonction de la latitude (a) et de la température (b) (d'après les données de l'IAEA/WMO, 2006). *Pointillés* : intervalle de confiance à 95 %.

→ **FIGURE 1.8** – Carte du  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de surface océaniques et variations latitudinales de la température des eaux de surfaces, du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  et de la différence entre précipitations et évaporation (d'après Xie & Arkin, 1997 ; Gates *et al.*, 1999 ; Legrande & Schmidt, 2006 ; et données de l'Annexe A.2).





niveau de l'équateur, les mouvements des masses d'air dus aux cellules de convection atmosphérique entraînent de plus fortes précipitations, qui équilibrent l'évaporation, ce qui conduit à des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  plus proches de 0 ‰. Dans les zones tempérées, les deux flux sont également plus ou moins équivalents, ce qui entraîne des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  également proches de 0 ‰. Aux latitudes polaires, l'évaporation est très faible. De plus, dans cette zone, il y a une décharge des eaux provenant de la fonte des glaces dans l'océan. Ces glaces qui se sont formées à partir de neiges provenant de nuages au bout de leur trajet, et donc avec une eau très appauvrie, ont un  $\delta^{18}\text{O}$  généralement compris entre -25 et -50 ‰ (Mook, 2000). La fonte des glaces va donc libérer dans l'océan des eaux très appauvries, ce qui explique les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  pouvant atteindre -5 ‰ dans les océans polaires (Fig. 1.8). De plus, selon les bassins océaniques, un certain nombre de grands fleuves peuvent apporter de fortes quantités d'eau douce, appauvries par rapport aux océans car issues des précipitations, qui vont également faire diminuer le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de surface. Ainsi, le grand nombre de fleuves importants débouchant dans l'océan Atlantique explique en partie la différence de  $\delta^{18}\text{O}$  entre le Pacifique et l'Atlantique.

#### **1.2.2.4 - Oxygène provenant de l'alimentation**

Il y a deux sources principales d'oxygène dans l'alimentation : (1) l'eau (fluides circulants, eau cellulaire) et (2) la matière organique. Selon le type d'alimentation, d'origine animale ou végétale, le  $\delta^{18}\text{O}$  de ces deux sources est contrôlé par des processus différents. Ainsi, dans le cas d'un régime alimentaire basé sur la consommation de poissons ou d'invertébrés aquatiques, c'est-à-dire des animaux avec un fort flux hydrique, le  $\delta^{18}\text{O}$  des fluides corporels des proies est égal à celui de l'eau environnante. Dans le cas d'un animal à faible flux hydrique (e.g. mammifère, reptile, oiseau), il y a en général un enrichissement dû à un fractionnement entre l'eau de boisson et les fluides corporels. Cet enrichissement peut fortement varier d'une espèce à une autre (Bryant & Froelich, 1995 ; Kohn, 1996 ; Barrick *et al.*, 1999 ; Amiot *et al.*, 2007). Dans le cas d'une alimentation d'origine végétale, il y a également un fractionnement au sein de la plante, mais qui dépend de la position dans la circulation de l'eau à l'intérieur de la plante (sève brute, sève élaborée). En effet, la plante ne fractionne pas lors du prélèvement de l'eau dans le sol (Dawson & Ehleringer, 1991). L'essentiel du fractionnement dans les fluides libres de la plante est dû aux phénomènes d'évapotranspiration qui ont essentiellement lieu au niveau de l'appareil foliaire (Kohn, 1996). Comme l'intensité de l'évapotranspiration varie en fonction de différents paramètres tels que l'intensité du rayonnement lumineux, l'humidité de l'air ou la température, ces paramètres vont également influencer sur l'intensité du fractionnement isotopique. Le type de métabolisme

de la plante (en C3 ou en C4) a également une influence sur le  $\delta^{18}\text{O}$  des fluides de la plante selon les paramètres environnementaux (Epstein *et al.*, 1977 ; Sternberg *et al.*, 1984).

De plus, de nombreuses réactions biologiques, comme par exemple celle de polymérisation de molécules organiques comme les glucides ou les protides, libèrent des molécules d'eau. Cette eau, appelée eau métabolique, est une des composantes des fluides corporels et peut donc intervenir dans l'équilibre isotopique lors de la précipitation des cristaux d'apatite. Le  $\delta^{18}\text{O}$  de cette eau métabolique dépend de l'intensité des réactions biologiques et donc du métabolisme de l'animal ou de la plante. Le métabolisme a donc également une influence sur le  $\delta^{18}\text{O}$  des fluides corporels et donc de l'apatite.

L'autre réservoir d'oxygène dans les plantes et les animaux est la matière organique. Selon le type de molécules, le fractionnement est probablement différent (glucides, lipides, protéines), ainsi que selon le tissu. Ainsi, Barbour (2007) a mis en évidence des échanges isotopiques entre l'oxygène de molécules organique et l'eau cellulaire dans certains tissus végétaux.

Ainsi, contrairement au cas des poissons et des invertébrés aquatiques, chez lesquels le flux d'eau est très important ce qui explique que le  $\delta^{18}\text{O}$  de leurs fluides corporels est égal au  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau du milieu, le  $\delta^{18}\text{O}$  des liquides corporels des tétrapodes est dépendant de plusieurs paramètres liés aux différentes sources d'oxygène : l'eau de boisson, l'eau provenant de l'alimentation ou l'oxygène de l'air. L'apatite de l'émail des dents se forme à l'équilibre isotopique avec les fluides corporels et donc son  $\delta^{18}\text{O}$  dépend du  $\delta^{18}\text{O}$  des fluides corporels et donc de l'alimentation, et des'eaux locales.

### 1.2.3 - Composition isotopique de l'apatite biologique

La composition isotopique de l'oxygène des apatites biologique est due à un équilibre isotopique entre les phosphates et l'eau. Le coefficient de fractionnement entre l'apatite et l'eau dépend de la température et peut s'écrire de la façon suivante :

$$1000 \cdot \ln(\alpha_{A-B}) = \frac{A}{T^2} + B \quad (1.12)$$

où A et B sont des constantes. Si l'on se place dans l'intervalle de température corporelle des êtres vivants pluricellulaires, c'est-à-dire entre 0 et 50°C environ, cette fonction en  $1/T^2$  peut être assimilée à une droite. On obtient donc comme équation :

$$1000 \cdot \ln(\alpha_{A-B}) \approx a \cdot T + b \text{ sur } [0 ; 50] \quad (1.13)$$

avec a et b deux constantes. Or on a également la relation :

$$1000 \cdot \ln(\alpha_{A-B}) \approx \delta^{18}\text{O}_A - \delta^{18}\text{O}_B \quad (1.14)$$

En combinant ces deux équations, on obtient alors l'approximation suivante :

$$\delta^{18}O_p - \delta^{18}O_w \approx a \cdot T + b \quad (1.15)$$

La relation entre le  $\delta^{18}O$  de l'eau du milieu ( $\delta^{18}O$  de l'eau de mer ou  $\delta^{18}O$  des précipitations) et le  $\delta^{18}O$  des tissus phosphatés des animaux a été déterminée de manière empirique chez un grand nombre de groupe de vertébrés et chez quelques invertébrés. Ces équations de fractionnement considèrent l'animal comme une « boîte noire » pour se limiter à un nombre d'entrées limité (température,  $\delta^{18}O$  de l'eau du milieu, voire humidité) et à une sortie, le  $\delta^{18}O$  des phosphates. L'intérieur de la boîte noire, avec les différents fractionnements possibles évoqués précédemment, est donc traité comme un seul mécanisme de fractionnement.

Les équations de fractionnement pour les invertébrés aquatiques et les poissons sont toutes relativement similaires, à cause du fort flux hydrique de ces animaux qui homogénéise le  $\delta^{18}O$  des fluides corporels au  $\delta^{18}O$  de l'eau du milieu de vie (Fig. 1.9a). De plus, l'alimentation et la physiologie ne semblent pas avoir d'influence (Kolodny *et al.*, 1983 ; Lécuyer *et al.*, 1996) et on n'observe pas d'« effets vitaux » comme cela a pu être observé sur les coquilles carbonatées d'invertébrés (Lécuyer *et al.*, 1996 ; O'Neil *et al.*, 2003 ; Auclair *et al.*, 2003).

- Mollusques :

$$\text{Longinelli \& Nuti (1973b) : } T = 111,4 - 4,3(\delta^{18}O_p - \delta^{18}O_w) \quad (1.16)$$

- Poissons :

$$\text{Kolodny et al. (1983) : } T = 113,3 - 4,38(\delta^{18}O_p - \delta^{18}O_w) \quad (1.17)$$

- Lingules :

$$\text{Lécuyer et al. (1996) : } T = 112,2 - 4,20(\delta^{18}O_p - \delta^{18}O_w) \quad (1.18)$$

- Requins :

$$\text{Lécuyer et al. (2003a) : } T = 117,7 - 4,57(\delta^{18}O_p - \delta^{18}O_w) \quad (1.19)$$

Au contraire, chez les mammifères et les reptiles, les équations de fractionnement sont assez variables entre les différents taxons (Fig. 1.9b). Ces variations sont dues à des différences de métabolisme, d'alimentation ou de source d'eau. Toutes ces différences ont nécessité de déterminer, toujours de manière empirique, de nombreuses équations de fractionnement. Dans le cas des mammifères, la température corporelle étant constante, le terme T disparaît de l'équation. Cependant, pour certain taxon, l'humidité de l'air a un effet

net sur le signal isotopique et l'on se retrouve alors à nouveau avec un système à deux variables.

- Homme :

$$\text{Longinelli (1984)} : \delta^{18}O_p = 0,64 \cdot \delta^{18}O_w + 22,37 \quad (1.20)$$

$$\text{Luz et al. (1984)} : \delta^{18}O_p = 0,78 \cdot \delta^{18}O_w + 22,7 \quad (1.21)$$

$$\text{Levinson et al. (1987)} : \delta^{18}O_p = 0,46 \cdot \delta^{18}O_w + 19,4 \quad (1.22)$$

$$\text{Daux et al. (2008)} : \delta^{18}O_w = 1,73 \cdot \delta^{18}O_p + 37,25 \quad (1.23)$$

- Cochon :

$$\text{Longinelli (1984)} : \delta^{18}O_p = 0,86 \cdot \delta^{18}O_w + 22,71 \quad (1.24)$$

- Rats :

$$\text{Luz \& Kolodny (1985)} : \delta^{18}O_p = 0,49 \cdot \delta^{18}O_w + 17,88 \quad (1.25)$$

- Kangourous :

$$\text{Ayliffe \& Chivas (1990)} : h = -2,9 \cdot \delta^{18}O_p + 128 \cdot \delta^{18}O_w \quad (1.26)$$

- Cerfs :

$$\text{Luz et al. (1990)} : \delta^{18}O_p = 0,65 \cdot \delta^{18}O_w - 0,171 \cdot h + 34,63 \quad (1.27)$$

$$\text{D'Angela \& Longinelli (1990)} : \delta^{18}O_p = 1,13 \cdot \delta^{18}O_w + 25,55 \quad (1.28)$$

- Bovins :

$$\text{D'Angela \& Longinelli (1990)} : \delta^{18}O_p = 1,01 \cdot \delta^{18}O_w + 24,90 \quad (1.29)$$

- Moutons :

$$\text{D'Angela \& Longinelli (1990)} : \delta^{18}O_p = 1,48 \cdot \delta^{18}O_w + 27,21 \quad (1.30)$$

- Souris :

$$\text{D'Angela \& Longinelli (1990)} : \delta^{18}O_p = 0,79 \cdot \delta^{18}O_w + 21,61 \quad (1.31)$$

- Cétacés :

$$\text{Yoshida \& Miyazaki (1991)} : \delta^{18}O_p = 0,773 \cdot \delta^{18}O_w + 17,8 \quad (1.32)$$

- Eléphants :

$$\text{Ayliffe et al. (1992)} : \delta^{18}O_p = 0,935 \cdot \delta^{18}O_w - 0,012 \cdot h + 22,41 \quad (1.33)$$

- Chevaux :

$$\text{Sánchez Chillón et al. (1994)} : \delta^{18}O_p = 0,73 \cdot \delta^{18}O_w + 22,04 \quad (1.34)$$

$$\text{Bryant et al. (1994)} : \delta^{18}O_p = 0,68 \cdot \delta^{18}O_w + 22,9 \quad (1.35)$$

- Lapins :

$$\text{Delgado Huertas et al. (1995)} : h = -3,74 \cdot \delta^{18}O_p + 133 \quad (1.36)$$

- Renard :

$$\text{Iacumin & Longinelli (2002)} : \delta^{18}O_p = 1,34 \cdot \delta^{18}O_w + 25,49 \quad (1.37)$$

- Rennes :

$$\text{Iacumin & Longinelli (2002)} : \delta^{18}O_p = 0,39 \cdot \delta^{18}O_w + 15,96 \quad (1.38)$$

$$\text{Longinelli et al. (2003)} : \delta^{18}O_p = 0,44 \cdot \delta^{18}O_w + 16,82 \quad (1.39)$$

- Rongeurs :

$$\text{Longinelli et al. (2003)} : \delta^{18}O_p = 1,07 \cdot \delta^{18}O_w + 22,72 \quad (1.40)$$

$$\text{Navarro et al. (2004)} : \delta^{18}O_p = 0,572 \cdot \delta^{18}O_w + 20,98 \quad (1.41)$$

- Bisons :

$$\text{Hoppe (2006)} : \delta^{18}O_p = 0,70 \cdot \delta^{18}O_w + 21,23 \quad (1.42)$$

A l'exception d'une équation de fractionnement pour le groupe de mammifères marins des cétacés, toutes les autres équations concernent des taxons de mammifères terrestres. Parfois les équations varient entre deux espèces très proches, par exemple entre les bovins domestiques et les bisons, alors que parfois l'équation concerne un groupe taxonomique plus large, comme par exemple pour les cétacés. Une partie de ces variations peuvent probablement être attribuées à des différences d'échantillonnage. Ainsi, dans le cas des équations de fractionnement chez l'homme, les différentes équations correspondent à différentes populations et les données peuvent être regroupées pour générer une équation plus globale (Daux *et al.*, 2008). En ce qui concerne les reptiles, seuls trois équations de fractionnement ont été déterminées :

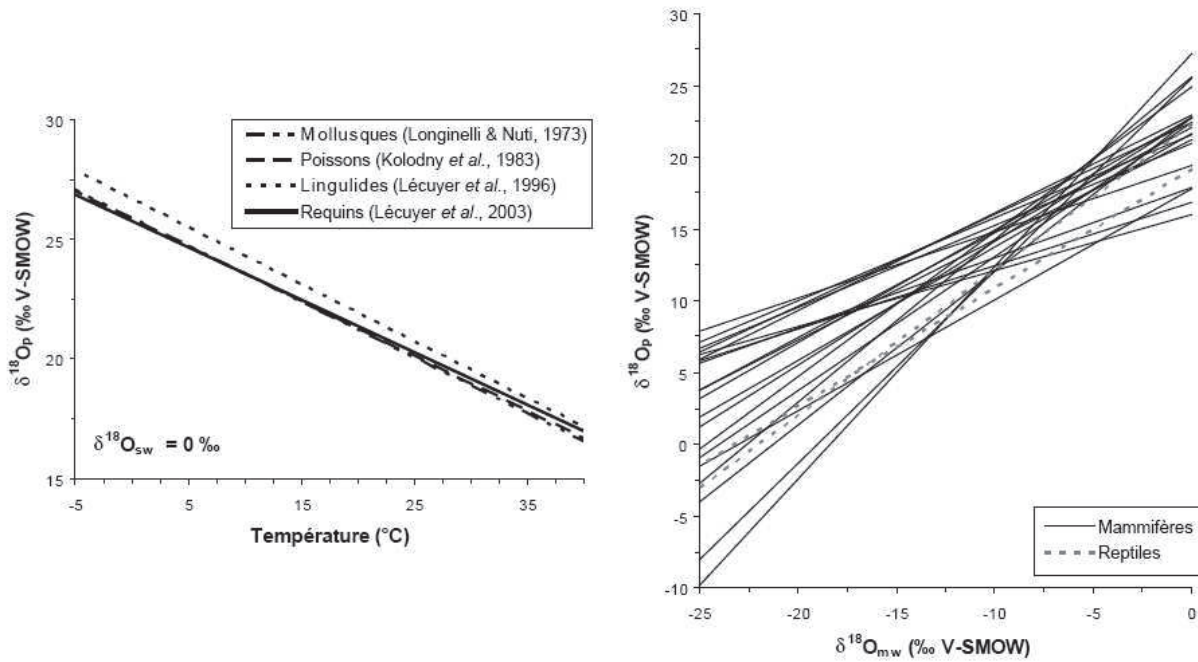
- Tortues :

$$\text{Barrick et al. (1999)} : \delta^{18}O_w = 1,06 \cdot \delta^{18}O_p - 22,7 \quad (1.43)$$

$$\text{Coulson et al. (2008)} : \delta^{18}O_w = 1,08 \cdot \delta^{18}O_p - 23,2 \quad (1.44)$$

- Crocodiles :

$$\text{Amiot et al. (2007)} : \delta^{18}O_w = 0,823 \cdot \delta^{18}O_p - 19,129 \quad (1.45)$$



**FIGURE 1.9** – Equations de fractionnements phosphate-eau chez différents groupes d'invertébrés et de vertébrés.

Les différentes équations pour les reptiles et les mammifères n'ayant pas la température comme inconnue, il est nécessaire, pour reconstituer la température de l'air, d'utiliser une équation reliant le  $\delta^{18}O$  de l'eau à la température. Différentes équations ont été déterminées, et les différences entre elles sont principalement dues au choix des stations :

$$\text{Dansgaard (1964) : } \delta^{18}O_w = 0,695 \cdot T - 13,6 \quad (1.46)$$

$$\text{Yurtsever (1975) : } \delta^{18}O_w = 0,531 \cdot T - 14,96 \quad (1.47)$$

$$\text{Von Graffenstein et al. (1996) : } \delta^{18}O_w = 0,58 \cdot T - 14,48 \quad (1.48)$$

$$\text{Amiot et al. (2004) : } \delta^{18}O_w = 0,49 \cdot T - 14,18 \quad (1.49)$$

### 1.3 - INFLUENCE DE LA DIAGENESE SUR LE SIGNAL ISOTOPIQUE

Un des principaux problèmes des reconstitutions paléoclimatiques à partir de l'étude des isotopes de l'oxygène de l'émail est de déterminer si le signal isotopique d'origine a bien été préservé de l'altération par la diagenèse. En effet, ce phénomène entraîne une modification de la composition chimique des fossiles ce qui peut entraîner une modification du signal isotopique. Dans le cas de l'apatite, la diagenèse se traduit en général par la formation d'oxydes secondaires (e.g. fer, silicium, manganèse, aluminium), par la diminution des teneurs en calcium, phosphore, chlore, sodium ou magnésium, par un enrichissement relatif en carbonates par rapport aux phosphates, et par une contamination par le fluor (Kohn

*et al.*, 1999 ; Greene *et al.*, 2004 ; Jacques *et al.*, 2008). Le choix, comme matériel d'étude, de l'émail est dicté par deux observations. Tout d'abord, les groupements phosphates sont plus stables et donc résistent mieux à la diagenèse que les groupements carbonates car le produit de solubilité des phosphates est très inférieur à celui des carbonates (*e.g.* Zazzo *et al.*, 2004b). Les liaisons phosphore-oxygène possèdent une énergie de liaison beaucoup plus élevée que les liaisons carbone-oxygène, ce qui rend les groupements PO<sub>4</sub> beaucoup plus résistants aux échanges isotopiques par des processus inorganiques à basse température. Cependant, une activité microbienne importante peut entraîner des échanges entre le phosphate et l'eau du milieu alors même que la structure l'émail n'est pas modifiée (Zazzo *et al.*, 2004a). En effet, des réactions d'échange isotopique entre le phosphate et l'eau ont lieu lors de réactions d'hydrolyse de molécules organiques phosphatées ou lors de réactions métaboliques mettant en jeu des phosphates inorganiques (Blake *et al.*, 1997). De plus, parmi les différentes structures en apatite biologique chez les Vertébrés (os, dentine, émail et émailloïde), toutes n'ont pas la même résistance à la diagenèse. La structure poreuse de l'os (70% de minéraux) le rend plus sensible à la diagenèse que les autres. En effet, l'activité microbienne et la dégradation du collagène ont une grande part dans la diagenèse précoce des fossiles et donc, plus le matériau est poreux et riche en matière organique, plus il est sensible à l'altération (Blake *et al.*, 1997 ; Zazzo *et al.*, 2004a ; Tütken *et al.*, 2008). En effet, les processus de dissolution et de précipitation d'apatite secondaire ont essentiellement lieu au niveau des pores. Ainsi, l'émail qui est constitué à 98% d'apatite minérale et l'émailloïde sont sans conteste plus résistants que la dentine (75%) et l'os (70%), beaucoup plus poreux et riches en matière organique. Il semble également que le pH du milieu joue un rôle dans la diagenèse précoce. En effet, le degré de protonation du phosphate semble jouer sur la vitesse d'échange isotopique en solution aqueuse. Un pH faible permettrait donc une altération plus rapide (O'Neil *et al.*, 2003).

Différents critères ont été étudiés dans l'espoir de détecter l'action de la diagenèse. L'étude de la cristallinité de dents de mammifères terrestres, par analyse DRIFTS (« Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy »), ont permis de mettre en évidence des corrélations négatives entre l'indice de cristallinité et les rapports CO<sub>3</sub>/PO<sub>4</sub> et Sr/Ca, ainsi qu'une corrélation positive avec le taux de fluorite (Greene *et al.*, 2004). Cependant, l'étude de la cristallinité de l'émail de dents de poissons marins par Pucéat *et al.* (2004) a montré que l'index de cristallinité n'est pas corrélé à l'altération diagénétique du signal isotopique. La cristallinité de l'émail semble donc être un possible indicateur de la présence de diagenèse, mais ne permet pas de statuer sur la préservation du signal isotopique enregistré.

Les teneurs en Terres Rares (REE, Rare Earth Elements), dans le cas du milieu marin, peuvent être un indicateur d'altération quand le signal, au lieu de montrer une forme similaire à celui des eaux océaniques, montre un fort enrichissement en REE intermédiaires.

Cependant, ce critère ne semble pas infaillible (Reynard *et al.*, 1999). Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés par l'étude de fossiles de la Mer du Nord et du Grabben du Rhin par Tütken *et al.* (2008) qui ont permis de montrer que, dans ce cas, la composition en REE, le contenu en azote et la cristallinité des échantillons n'étaient pas de bons critères pour évaluer l'impact de la diagenèse sur le signal isotopique.

La comparaison entre le  $\delta^{18}\text{O}$  des carbonates et le  $\delta^{18}\text{O}$  des phosphates peut également être un indice de l'altération diagénétique de l'échantillon (Iacumin *et al.*, 1996 ; Zazzo *et al.*, 2004b). En effet, les fractionnements isotopiques phosphate/eau et carbonate/eau conduisent à une différence entre  $\delta^{18}\text{O}_c$  et  $\delta^{18}\text{O}_p$  de 9 ‰ environ dans le cas d'une apatite non altérée. Cependant, il semble qu'il existe une certaine variabilité selon les espèces. Ainsi, Martin *et al.* (2008) ont observé des variations de l'ordre de 2 ‰ chez le rhinocéros. Il semble donc qu'avant de pouvoir utiliser cette méthode pour estimer la préservation du signal isotopique, il est nécessaire d'évaluer la variabilité naturelle de la différence entre  $\delta^{18}\text{O}_c$  et  $\delta^{18}\text{O}_p$  chez les animaux actuels afin de définir une gamme au sein de laquelle le matériel fossile sera considéré non altéré par la diagenèse.

D'autres méthodes ont également été expérimentées. Ainsi, Brady *et al.* (2008) ont étudié le  $\delta^{18}\text{O}$  des carbonates de l'os par microanalyse laser in-situ. Cependant, cette approche se heurte aux problèmes d'hétérogénéité du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'os dus à des variations au cours de la vie de l'animal (nourriture, migration, eau de boisson) et aux processus de remodelage de l'os au cours de la vie de l'animal. D'autres travaux se sont basés sur des analyses par microsonde électronique et observation au MEB (Jacques *et al.*, 2008) ou par cathodoluminescence et observation en microscopie optique et MEB (Ségalen *et al.*, 2008).

Cependant, à l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode exacte pour détecter l'altération diagénétique d'un échantillon. D'après Kohn & Cerling (2002), il n'existe pas de preuve d'une modification du signal isotopique des phosphates de l'émail par la diagenèse.



# Chapitre 2

## Miniaturisation du protocole d'analyse de la composition isotopique de l'oxygène des phosphates

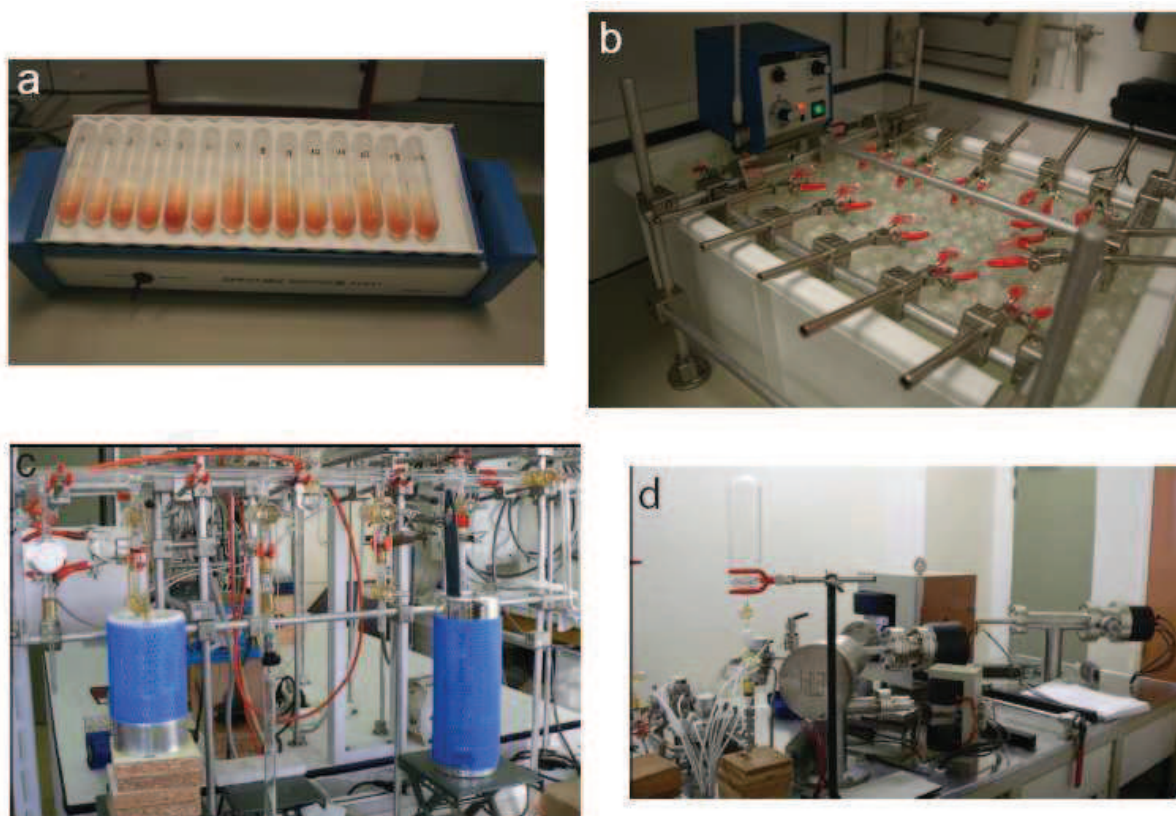


L'amélioration des techniques d'analyses depuis les débuts de l'étude du  $\delta^{18}\text{O}$  des phosphates (Tudge, 1960 ; Longinelli, 1965 ; Longinelli & Nuti, 1973a) a permis de fortement réduire les quantités nécessaires pour réaliser une mesure, que ce soit par une étape de chimie en phase aqueuse et une pyrolyse (Crowson *et al.*, 1991 ; Lécuyer *et al.*, 1993 ; 1998 ; 2007 ; O'Neil, *et al.*, 1994) ou par fluorination laser (Kohn *et al.*, 1996 ; Cerling & Sharp, 1996 ; Jones *et al.*, 1999). Désormais, l'utilisation d'analyseurs élémentaires pour réaliser la pyrolyse des phosphates nécessite une faible quantité de matière. Il apparaît donc utile de modifier le protocole de préparation des échantillons pour l'adapter à des échantillons de petite taille, de l'ordre de quelques milligrammes.

## **2.1 - DESCRIPTION DU PROTOCOLE D'ORIGINE**

---

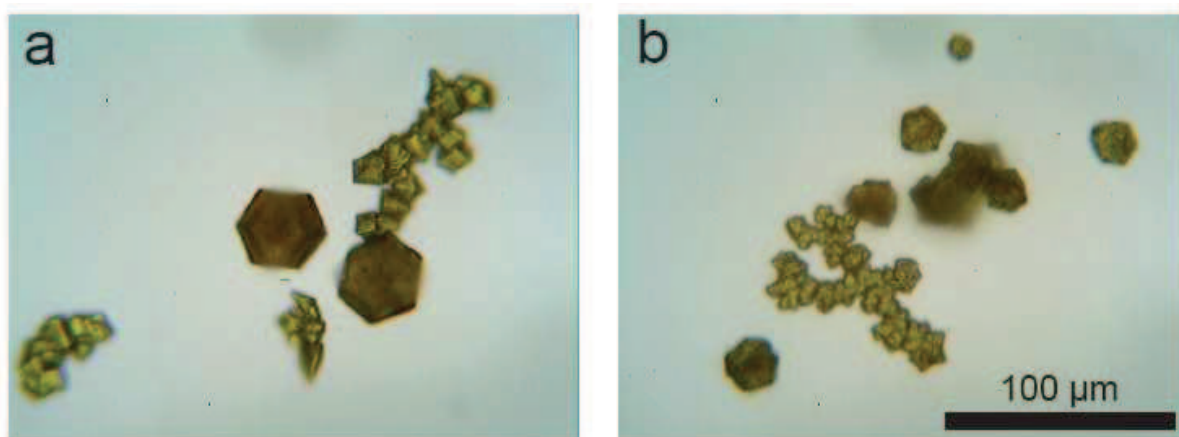
Le protocole de préparation des échantillons par chimie en phase liquide utilisé au laboratoire de l'UMR CNRS 5125 PEPS de l'Université Lyon 1 est celui décrit par Crowson *et al.* (1991) et légèrement modifié par Lécuyer *et al.* (1993). Selon ce protocole, 30 mg de bioapatite sont dissous dans 2 mL d'acide fluorhydrique HF (2M) pendant 12 à 24 heures. Cette attaque acide permet de faire passer les ions phosphate en solution, mais également de former un résidu de  $\text{CaF}_2$ . Ce résidu est ensuite séparé de la solution par centrifugation (5 minutes à 2500 tours/minute). De manière à récupérer le maximum de la solution contenant les ions  $\text{PO}_4^{3-}$ , le résidu est rincé trois fois de suite par ajout de 2 mL d'eau distillée et centrifugation. A cette solution de pH acide, il est nécessaire d'ajouter entre 2 et 2,5 mL de solution d'hydroxyde de potassium KOH (2M) jusqu'à obtenir une solution de pH neutre (> 6,8). Cette neutralisation est nécessaire pour l'étape suivante qui consiste à ajouter 2 mL de résine échangeuse d'ions Amberlite™ IRA-400(OH). En effet, les propriétés de cette résine font que l'adsorption des ions phosphates se fait préférentiellement à pH neutre ou basique (Mustafa *et al.*, 1988 ; 1992 ; 2004). Après une douzaine d'heure, les billes de résine sont séparées de la solution de pH  $\approx$  13, et rincées cinq fois par ajout d'environ 30 mL d'eau distillée, de manière à abaisser le pH entre 6,5 et 7,5. Puis, l'élution des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  est réalisée par ajout de 27,5 mL de solution de nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , pendant 4 heures (Fig. 2.1a). Les ions phosphates se trouvant désormais dans la solution, les billes de résine Amberlite™ sont séparées du liquide par filtration sur un tamis (63  $\mu\text{m}$ ) et les billes sont à nouveau rincées avec 15 mL d'eau distillée pour récupérer un maximum de solution. L'étape suivante consiste à faire précipiter les ions phosphates sous forme de cristaux de phosphate d'argent  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  selon le principe du protocole établi par Firsching (1961). Pour cela, 0,5 mL d'ammoniac  $\text{NH}_4\text{OH}$  et 15 mL d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  sont



**FIGURE 2.1** – (a) Echantillons en cours d'éluion ; (b) Echantillons en cours de cristallisation ; (c) ligne d'extraction sous vide ; (d) spectromètre de masse VG Prism™.

ajoutés et les erlenmeyers contenant la solution sont placés dans un bain thermostaté à 70°C pendant 7 heures (Fig. 2.1b). Pendant les six premières heures, il est nécessaire de rajouter dans chaque erlenmeyer approximativement 1 mL d'eau distillée tous les quarts d'heure afin de maintenir un volume de solution constant. Les cristaux d'Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ainsi formés sont récupérés par filtration sous vide sur des filtres en acétate de cellulose et placés dans une étuve à 50°C pendant 2-3 heures. Les cristaux ainsi obtenus sont de couleur dorée, plus ou moins brune ou verte selon les échantillons. L'observation en microscopie optique de ces cristaux permet de mettre en évidence deux types de cristallisation. Certains cristaux sont isolés et de forme hexagonale, alors que d'autres, plus petits, sont regroupés en amas de forme variée (Fig. 2.2a). Les cristaux hexagonaux mesurent approximativement 40 µm (39 ± 1 µm ; n=6), alors que les cristaux en amas sont quatre fois plus petits (9 ± 2 µm ; n=26).

L'extraction de l'oxygène sous forme de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, à partir des cristaux de phosphate d'argent, est réalisée selon le protocole décrit par O'Neil *et al.* (1994) et légèrement modifié par Lécuyer *et al.* (1998). Dans une capsule en étain, on mélange 8 mg de cristaux d'Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et 0,5 mg de graphite pur. Le mélange doit être le plus homogène possible de manière à éviter la formation de monoxyde de carbone à cause d'un excès local de graphite. De plus, lors de la fermeture de la capsule, une poche d'air est conservée. La



**FIGURE 2.2** – Cristaux de phosphate d'argent  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  préparés : (a) selon le protocole de Lécuyer *et al.* (1993) ; et (b) selon le protocole miniaturisé (Bernard *et al.*, 2009). Observation au microscope optique, même échelle.

capsule est ensuite placée dans un tube de quartz. L'échantillon est placé sur la ligne d'extraction sous vide (Fig. 2.1c) et laissé à dégazer pendant 30 minutes à 110°C environ, afin d'éliminer l'air et l'eau résiduelle pouvant contaminer le signal isotopique, lors de l'analyse. Ensuite, l'échantillon est pyrolysé à 1100°C pendant moins d'une minute. La réaction d'oxydo-réduction qui a lieu entre le phosphate d'argent et le graphite est catalysée par l'étain de la capsule, cette dernière ayant également pour rôle de maintenir les deux réactifs en contact pendant la pyrolyse. Le  $\text{CO}_2$  qui s'est ainsi formé est ensuite piégé rapidement grâce à de l'azote liquide ( $T = -196^\circ\text{C}$ ) afin d'éviter un éventuel échange isotopique avec la silice du tube à haute température. La présence d' $\text{H}_2\text{O}$  parasite avec le  $\text{CO}_2$  nécessite une étape de transfert combinant une préparation d'alcool fondant (éthanol 96% et azote liquide,  $T = -80^\circ\text{C}$ ) et de l'azote liquide. Les rapports isotopiques de l'oxygène et du carbone du  $\text{CO}_2$  sont ensuite mesurés au moyen d'un spectromètre de masse VG Prism™ en mode dual-inlet (Fig. 2.1d).

Ce protocole permet d'analyser le  $\delta^{18}\text{O}$  de phosphates biogènes avec une précision de 0,2 ‰, mais il nécessite cependant le prélèvement d'une quantité relativement importante de poudre de bioapatite, de l'ordre de 30-40 mg. Cela induit une première limite : l'analyse de restes fossiles de très petite taille ( $\ll 30$  mg ; e.g. dents de petits mammifères) n'est pas réalisable. De même, l'étude des variations intra-dent du signal isotopique a une précision limitée par la taille des échantillons prélevés. Afin de résoudre ces problèmes, il est nécessaire de miniaturiser le protocole.

## 2.2 - Miniaturisation de la méthode de préparation des échantillons par chimie en phase liquide

### 2.2.1 - Protocole de départ

Le protocole de départ est basé sur celui utilisé précédemment au sein du laboratoire, décrit par Crowson *et al.* (1991) et modifié par Lécuyer *et al.* (1993), les quantités de réactifs ayant cependant été ajustées pour des échantillons de petite taille par Christophe Lécuyer. Les quantités de départ sont les suivantes :

- Quantité de poudre d'apatite : 2 mg
- Acide fluorhydrique HF (2M) : 1 mL
- Hydroxyde de potassium KOH (2M) : 1 mL
- Résine Amberlite™ : 1 mL
- Nitrate d'ammonium NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> : 6 mL
- Ammoniac NH<sub>4</sub>OH : 0,1 mL
- Nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> : 3 mL

A partir de ce protocole de départ, plusieurs séries de 14 échantillons du standard SRM 120c (anciennement NBS 120c, phosphorite miocène de Floride) ont été préparées lors de la première partie de cette thèse et en collaboration avec Romain Amiot. L'avantage de ce standard est l'homogénéité de sa teneur en phosphates. A partir du pourcentage massique de phosphate du standard SRM 120c (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 33,34 %), de la quantité de standard pesée dans l'échantillon, et de la quantité de cristaux de phosphate d'argent récupérée à la fin de l'expérience, il est possible de calculer le rendement. En effet, du point de vue stœchiométrique, pour l'atome de phosphore, il faut 1 mole de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour former 2 moles de phosphate d'argent Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. On obtient donc la formule ci-dessous pour le calcul du rendement, qui correspond au rapport de la masse de phosphate d'argent obtenue par la masse de phosphate d'argent théoriquement obtenue en cas de réaction totale.

Masse de phosphate d'argent obtenue en cas de réaction complète :

$$m_{th} = \frac{m_{P_2O_5} \cdot M_{Ag_3PO_4}}{2 \cdot M_{P_2O_5}} \quad (2.1)$$

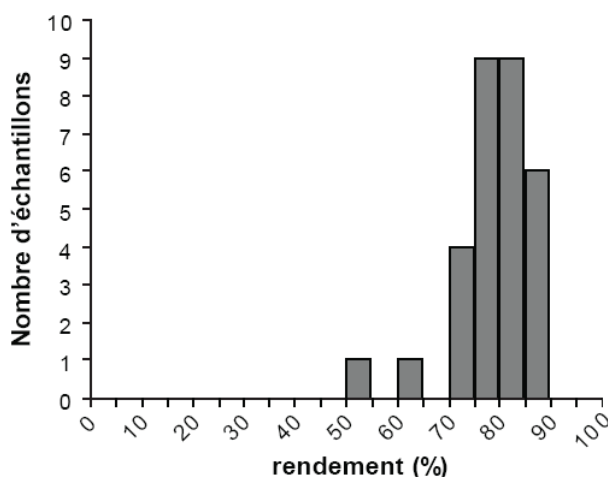
avec  $m_{P_2O_5} = 0,3334 \cdot m_{SRM120c}$

où  $m_{th}$  est la masse théorique de phosphate d'argent obtenue en cas de réaction complète,

$M_{Ag_3PO_4}$  est la masse molaire du phosphate d'argent (418,6 g/mol),  $M_{P_2O_5}$  est la masse

molaire de l'oxyde de phosphore (141,9 g/mol) et  $m_{SRM120c}$  est la masse de standard pesée pour l'échantillon.

Plusieurs séries de préparations ont été réalisées afin de tester l'utilisation de différentes quantités de réactifs. A titre de comparaison, des échantillons de SRM 120c ont également été préparés suivant le protocole décrit par Crowson *et al.* (1991) et modifié par Lécuyer *et al.* (1993). Ces séries de macrochimie ont donné un rendement moyen de  $79,3 \pm 7,9 \%$  (n=30) (Fig. 2.3). Une première série d'échantillons traités selon le protocole miniaturisé a donné un rendement moyen plus faible, mais surtout avec davantage de variations entre les échantillons :  $67,6 \pm 13,2 \%$  (n=14). Afin d'améliorer ces résultats, différentes séries d'échantillons ont été préparées en faisant varier différents paramètres, correspondant aux étapes du protocole susceptibles d'affecter le résultat final.



**FIGURE 2.3** – Histogramme de fréquence des rendements obtenu pour la précipitation de cristaux de phosphate d'argent selon le protocole de Lécuyer *et al.* (1993).

### 2.2.2 - Influence de la masse de l'échantillon

Afin de tester l'influence de ce premier paramètre, quatre masses différentes ont été testées : 1 mg, 2 mg, 3 mg, 4 mg. Les rendements moyens obtenus sont, respectivement, de  $59,5 \pm 35,8 \%$  (n=4) pour les échantillons de 1 mg,  $75,2 \pm 17,3 \%$  (n=127) pour ceux de 2 mg,  $81,0 \pm 10,5 \%$  (n=45) pour ceux de 3 mg et finalement  $69,4 \pm 23,6 \%$  (n=3) pour ceux de 4 mg (Fig. 2.4). Un des facteurs clé dans le choix de la masse de départ a été la quantité des cristaux de phosphate d'argent nécessaire pour l'analyse au spectromètre de masse. La masse d' $Ag_3PO_4$  obtenue à partir de 1 mg est insuffisante pour permettre de répliquer la mesure isotopique. Cette masse critique d' $Ag_3PO_4$  permettant de reproduire plusieurs fois les analyses, est obtenue à partir d'échantillons de départ de 2 mg. Cependant, le rendement de la chimie en phase liquide étant variable, la quantité de cristaux de phosphate d'argent peut s'avérer, dans le cas d'échantillons avec un faible rendement, un peu trop juste

pour répliquer la mesure. Par soucis de précaution, il semble plus prudent de choisir la valeur de 3 mg de poudre qui, à la fois, garantit une certaine sécurité pour la réalisation de réplicats lors de l'analyse, mais permet également d'analyser des échantillons les plus petits possibles. Cependant, il est à noter qu'il reste possible d'analyser des échantillons pesant entre 1 et 3 mg, mais que la probabilité d'obtenir suffisamment d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  est plus faible, surtout lorsque la masse d'échantillon est inférieure à 2 mg.

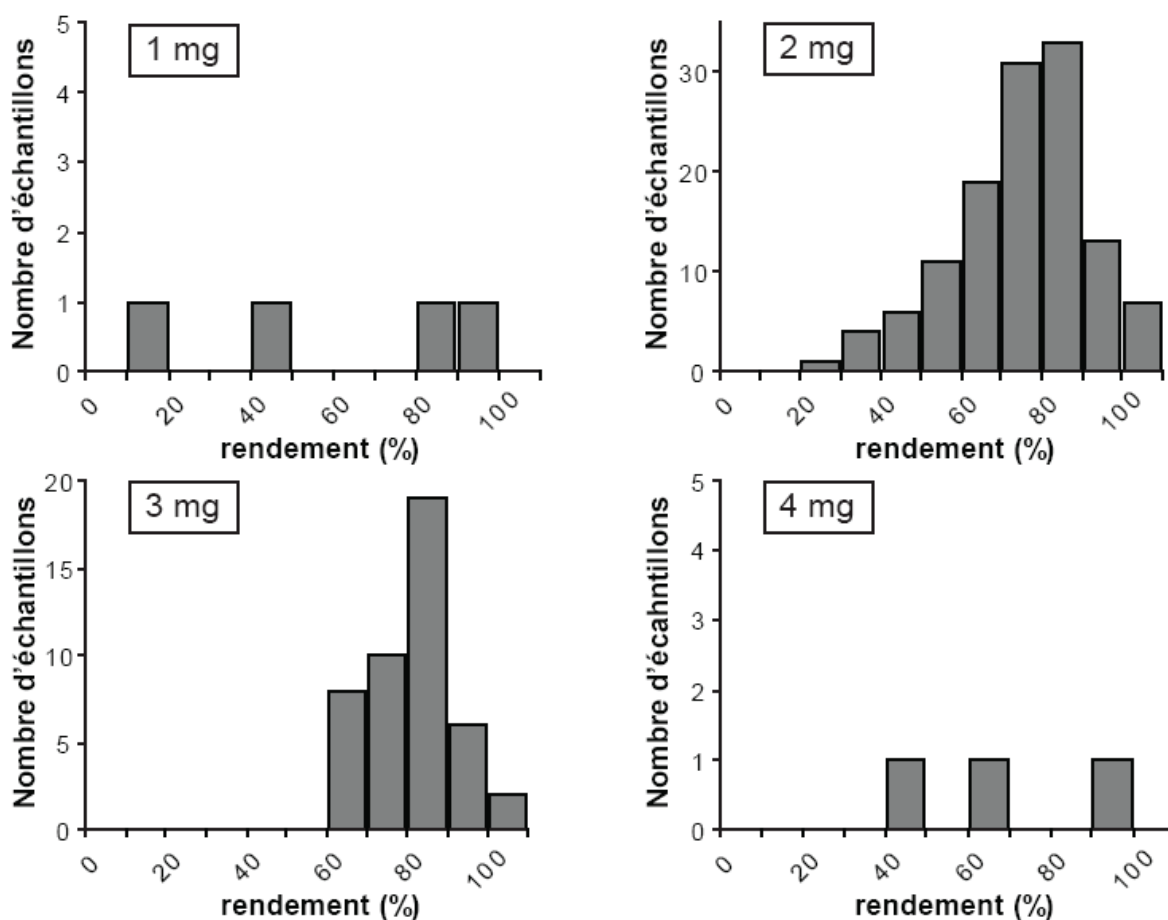


FIGURE 2.4 – Influence de la masse d'échantillon sur le rendement du protocole.

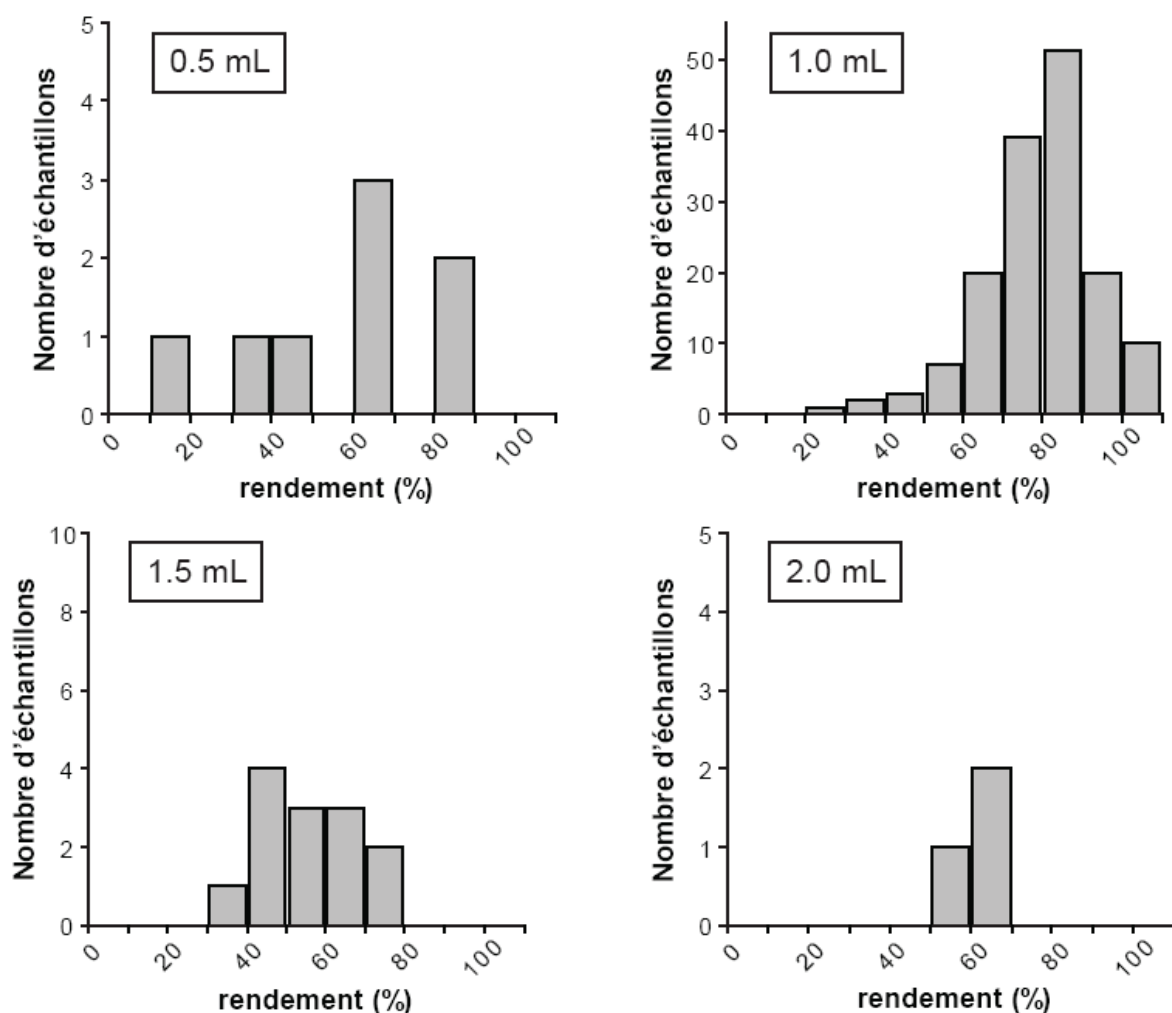
### 2.2.3 - Influence de la quantité d'acide fluorhydrique et d'hydroxyde de potassium

Un premier point susceptible d'affecter le rendement est l'attaque acide de l'échantillon. En effet, si la dissolution de la poudre n'est pas totale, une partie des phosphates ne passe pas en solution, diminuant ainsi le rendement final. Pour vérifier l'influence de la quantité d'acide fluorhydrique, différentes quantités ont été essayées : 0,5 mL, 1 mL, 1,5 mL et 2 mL. Le rôle de l'hydroxyde de potassium étant de neutraliser le pH de la solution avant l'ajout de la résine échangeuse d'ion, la quantité de KOH ajoutée doit être à peu près égale à la quantité d'acide fluorhydrique. Les deux quantités devant



nécessairement varier de paire, des quantités de 0,5 mL, 1 mL, 1,5 mL et 2 mL ont respectivement été utilisées.

Les rendements obtenus sont de  $59,0 \pm 24,6 \%$  ( $n=8$ ) pour 0.5 mL de réactifs,  $58,9 \pm 13,6 \%$  ( $n=14$ ) pour 1.5 mL et  $60,8 \pm 8,5 \%$  ( $n=3$ ) pour 2 mL (Fig. 2.5). Si l'on compare avec les résultats de la série de départ pour laquelle la quantité d'acide était de 1 mL ( $67,6 \pm 13,2 \%$ ), on constate que l'on obtient des valeurs inférieures. Cependant, il n'apparaît pas de relation nette entre la quantité d'acide ajouté et le rendement. Il semble donc préférable de conserver la quantité initiale de 1 mL. Les plus faibles rendements et la forte variabilité dans le cas de l'ajout de 0,5 mL d'acide peuvent s'expliquer par une possible dissolution incomplète de la poudre de SRM 120c, alors que dans le cas des échantillons avec 1,5 ou 2 mL d'acide, on n'observe pas d'augmentation des rendements. Il est donc probable que la dissolution soit maximale dès 1 mL, et donc que les variations sur les rendements soient dues à une autre étape du protocole.

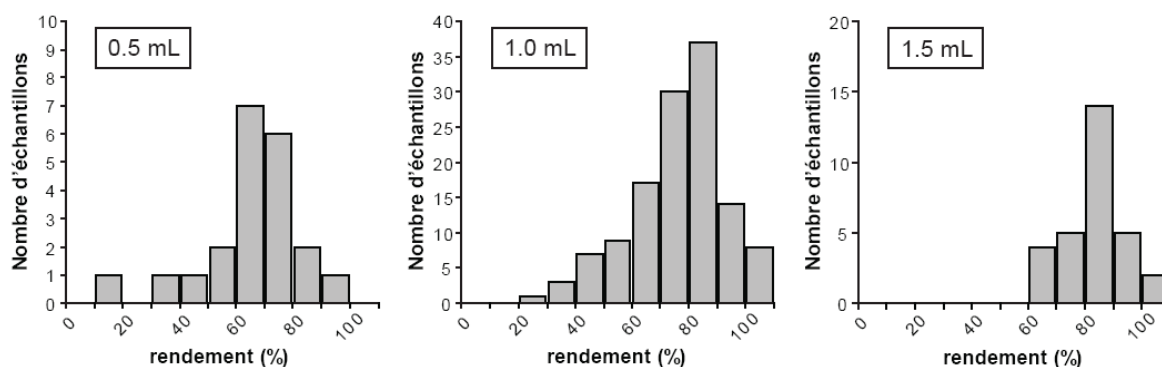


**FIGURE 2.5** – Influence de la quantité de HF (2M) et de KOH (2M) sur le rendement du protocole.

### 2.2.4 - Influence de la quantité de résine échangeuse d'ions Amberlite™

Une autre cause possible de l'écart entre le protocole précédent (79,3 %) et le protocole miniaturisé (67,6 % pour le premier test) pourrait être, non pas une dissolution incomplète, mais une quantité de résine insuffisante. Dans ce cas, tous les ions phosphates ne seraient pas fixés sur la résine, mais une partie resterait dans la solution et serait donc perdue. Pour vérifier cette possibilité, un test réalisé avec un indicateur coloré est effectué sur deux échantillons pour chaque série, et choisis aléatoirement, avant l'étape d'élution au cours de laquelle la solution doit de toute façon être jetée. En présence d'ions phosphates, l'ajout de quelques gouttes d'une solution de molybdate de vanadium colore la solution en jaune. Bien que ce test ait été réalisé sur une soixante d'échantillons, il n'y a eu aucun résultat positif. Cependant, l'influence de la quantité d'Amberlite™ peut également se manifester au cours de la phase d'élution avec la libération des ions phosphates dans la solution.

Ainsi, différentes quantités d'Amberlite™ ont également été testées : 0,5 mL, 1 mL et 1,5 mL. Les rendements semblent augmenter en fonction de la quantité d'Amberlite™. En effet, le rendement moyen est de  $64,5 \pm 18,1$  (n=22) pour 0,5 mL d'Amberlite™,  $76,5 \pm 16,7$  % (n=127) pour 1 mL et  $83,3 \pm 10,8$  (n=30) pour 1,5 mL (Fig. 2.6). Au vu de ces résultats, il semble donc préférable d'ajouter 1,5 mL de résine échangeuse d'ions au lieu de 1 mL comme dans le protocole initial.



**FIGURE 2.6** – Influence de la quantité de résine échangeuse d'ions Amberlite™ IRA-400(OH) sur le rendement du protocole.

En ce qui concerne les réactifs ajoutés pour la phase de précipitation, l'ammoniac a un rôle de catalyseur, et le nitrate d'argent est en excès dans la solution afin de favoriser la cristallisation. Il n'est donc pas nécessaire de faire varier ces deux paramètres.

### 2.2.5 - Influence de la durée de cristallisation

Au cours des premiers essais, la cristallisation a semblé être plus rapide que dans le cas du protocole non miniaturisé, avec une apparition des premiers cristaux dans la solution au bout de 45-60 minutes au lieu de 2 heures environ. Une réduction du temps de précipitation a été testée. Une série d'échantillons a été laissée au bain thermostaté pendant 6 heures, comme selon le protocole de départ, alors qu'une autre série a été retirée du bain au bout de 3 heures seulement. Les rendements pour les deux groupes d'échantillons sont de  $69,0 \pm 13,6 \%$  ( $n=7$ ) pour le lot « 3 heures » et de  $70,7 \pm 7,1 \%$  ( $n=6$ ) pour le lot « 6 heures » (Fig. 2.7). Il n'existe donc pas de différence sensible entre les deux groupes. Cependant, afin d'avoir une croissance maximale des cristaux, il est préférable de conserver une durée de 6 heures au bain thermostaté à 70°C.

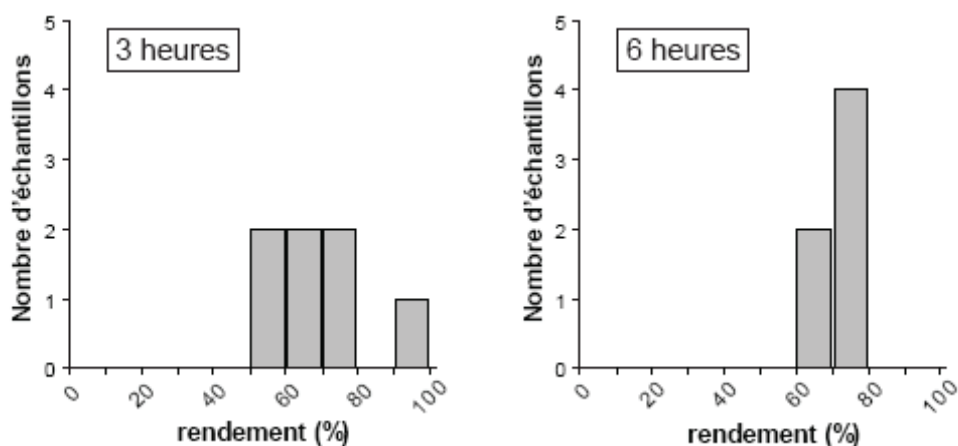
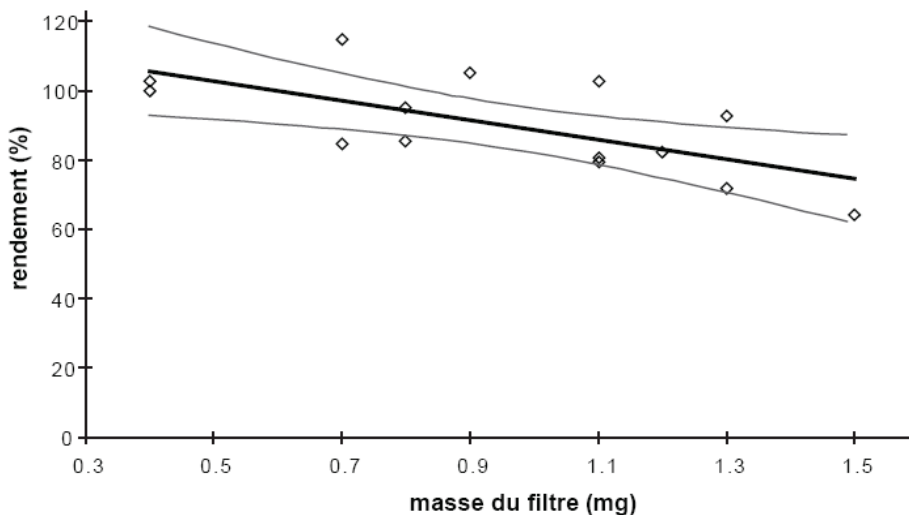


FIGURE 2.7 – Influence de la durée du temps de précipitation sur le rendement du protocole.

### 2.2.6 - Influence de l'étape de filtration

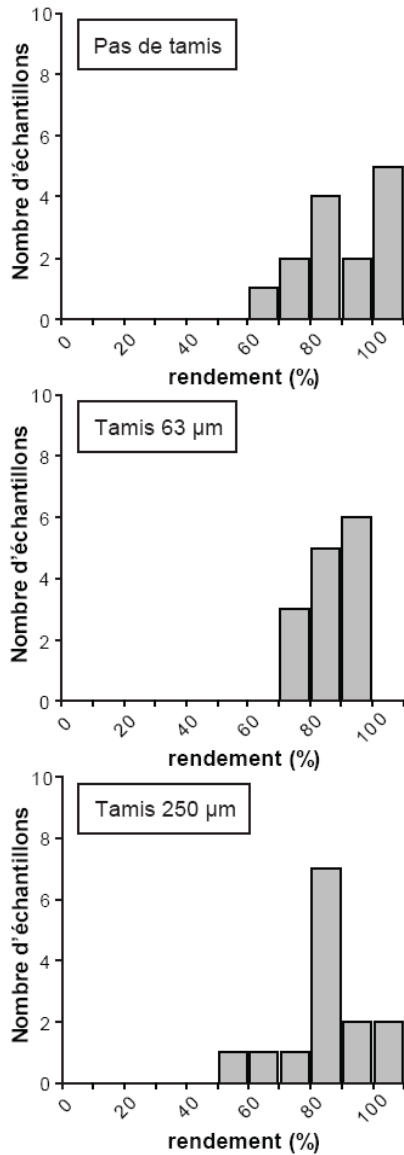
La petite taille des cristaux formés pourrait affecter les rendements lors de l'étape de filtration. Il est en effet possible qu'une petite partie des cristaux puisse être bloquée dans les mailles des fibres du filtre et ne puisse pas être récupérée. Pour vérifier cette hypothèse, des filtres ont été pesés avant la filtration, puis après récupération des cristaux. La différence de masse entre les deux pesées varie de 0,4 à 1,3 mg, et le rendement semble légèrement corrélé à la masse de résidu piégée dans le filtre ( $r^2 = 0,441$  ;  $p = 0,010$  ;  $n=14$ ) (Fig. 2.8). Cependant, une part de ce résidu est probablement due à la fixation de nitrate d'argent, en excès dans la solution, sur les fibres du filtre.



**FIGURE 2.8** – Influence de la filtration sur le rendement du protocole. *Ligne grise : intervalle de confiance à 95%.*

### 2.2.7 - Influence du tamisage de la résine échangeuse d'ions

L'observation à la loupe binoculaire des cristaux de phosphate d'argent obtenus lors des premières séries du standard SRM 120c a également révélé la présence, en plus des cristaux de phosphate d'argent, d'un grand nombre de fragments de billes de résine Amberlite™. Afin de ne pas contaminer l'analyse isotopique, il est nécessaire de supprimer ces fragments des échantillons. Une solution simple consiste à tamiser la résine afin de séparer les billes entières (diamètre d'environ 500  $\mu\text{m}$ ) des fragments. Pour cela, deux essais ont été réalisés à partir de tamis de 63  $\mu\text{m}$  et 250  $\mu\text{m}$ . Les rendements moyens sont de  $90,0 \pm 14,1 \%$  ( $n=14$ ) avec une Amberlite™ non tamisées,  $86,7 \pm 7,6 \%$  ( $n=14$ ) avec une Amberlite™ tamisée à 63  $\mu\text{m}$  et  $77,5 \pm 14,6 \%$  ( $n=14$ ) après tamisage à 250  $\mu\text{m}$  (Fig. 2.9). Il semble donc que, malgré la faible densité de la résine (1,1  $\text{g}/\text{cm}^3$  ; Sigma-Aldrich), les fragments aient un impact sur le rendement final. En effet, le tamisage à 63  $\mu\text{m}$ , qui supprime uniquement les fragments de diamètre inférieur à 63  $\mu\text{m}$ , entraîne une légère baisse des rendements, de l'ordre de 3-4 %, alors que le tamisage à 250  $\mu\text{m}$ , abaisse le rendement de 10-15 %. La valeur de 77,5 % obtenue dans ce dernier cas est, de plus, très proche du rendement moyen de l'ancien protocole au cours de la même période (79,3 %). Il apparaît donc nécessaire de tamiser la résine échangeuse d'ions avant son utilisation afin d'éviter de fausser les rendements par la présence de fragments de billes de résine. De plus l'observation à la loupe binoculaire montre une absence quasi-totale de fragments dans les échantillons de cristaux de phosphate d'argent (2-3 fragments au maximum, et de grande taille donc faciles à enlever).



**FIGURE 2.9** – Influence du tamisage de la résine échangeuse d'ions sur le rendement du protocole. *Ligne grise : intervalle de confiance à 95%.*

L'observation à la loupe binoculaire a également mis en évidence un deuxième problème : la présence d'une certaine quantité de fibres d'origine inconnue dans les échantillons, ce qui nécessite un tri à l'aide d'une pince fine, avant l'analyse au spectromètre de masse.

### 2.2.8 - Description du protocole final

Ces tests sur différents paramètres du protocole permettent d'aboutir au protocole final suivant :

Trois milligrammes d'échantillon, réduit en poudre, sont dissout dans 1 mL d'acide fluorhydrique, HF (2M), dans un tube Oakridge de 10 mL en polypropylène, pendant 12-24 heures. Le résidu constitué de fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ), qui se forme au cours de cette étape, et de matériel non dissout, est séparé de la solution contenant les ions phosphates

par centrifugation (5 minutes à 2500 tours/minutes). Trois rinçages par addition d'1 mL d'eau distillée suivis de centrifugations supplémentaires permettent de récupérer le maximum de solution. L'étape suivante correspond à la neutralisation de la solution par ajout d'1 mL d'hydroxyde de potassium KOH (2M), et à la fixation des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  par ajout de 1,5 mL de résine Amberlite™ échangeuse d'ions. La solution est agitée pendant 12-24 heures afin de favoriser les fixations des ions sur les billes de résine. Ensuite, les billes sont séparées de la solution et rincées 5 fois par ajout de 7-8 mL d'eau distillée pour éliminer au maximum la solution. L'étape d'élution se fait par ajout de 6 mL de nitrate d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . La solution est à nouveau agitée, pendant 4 heures, pour permettre un relargage maximum des ions phosphates dans la phase liquide. Les billes de résines sont ensuite séparées de la solution et rincées avec 1 mL d'eau distillée. Puis, afin de permettre la cristallisation des cristaux de phosphate d'argent, 0,1 mL d'ammoniac,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , et 3 mL d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent sont ajoutés. Les erlenmeyers contenant la solution sont alors placés dans un bain thermostaté à 70°C pendant 6 heures. Afin de maintenir le volume de solution à peu près constant au cours de la cristallisation, il est nécessaire d'ajouter 0,6 mL d'eau distillée tous les quarts d'heure. Ensuite, les cristaux qui se sont formés sont récupérés par filtration sous vide sur des filtres en acétate de cellulose et placés à l'étuve à 50°C pendant 2-3 heures.

L'observation des cristaux de phosphate d'argent ainsi obtenus à l'aide d'un microscope optique montre la présence de deux types de cristaux, comme dans le cas du protocole de macrochimie. Cependant, dans le cas de la minichimie, les grands cristaux ont une forme hexagonale moins nette, voire même pentagonale. Leur taille est également inférieure de moitié ( $20 \pm 1 \mu\text{m}$  ;  $n=34$ ). On observe également des amas de cristaux de plus petite taille. Là encore, la forme des amas est variée, et les cristaux sont, là encore, deux fois plus petit que ceux obtenus par macrochimie ( $5,5 \pm 1 \mu\text{m}$  ;  $n=25$ ).

### **2.3 - MISE AU POINT DU PROTOCOLE D'ANALYSE ON-LINE**

---

Contrairement au protocole précédent où la masse de phosphate d'argent obtenue permettait de réaliser des extractions off-line par pyrolyse sur une ligne d'extraction sous vide, le protocole miniaturisé nécessite une extraction on-line. Entre 450 et 500  $\mu\text{g}$  de phosphate d'argent sont mélangés à 500  $\mu\text{g}$  de graphite nickelé dans une capsule en argent, et pour chaque échantillon, six capsules sont préparées afin de répliquer l'analyse. L'utilisation de graphite nickelé au lieu de graphite pur améliore la réaction lors de la pyrolyse, alors que l'utilisation d'argent à la place de l'étain améliore la qualité de la chromatographie (Lécuyer *et al.*, 2007). Les capsules sont ensuite placées à dégazer

pendant 6-12 heures dans une étuve à 70°C. La pyrolyse est réalisée à 1270°C par un analyseur élémentaire EuroVector EuroEA3028-HT (Fig. 2.10). A cette température, le gaz formé n'est plus du CO<sub>2</sub> comme dans le cas de l'extraction sur ligne, mais du monoxyde de carbone, CO. Le gaz qui est formé au cours de la pyrolyse est ensuite porté par un flux continu d'hélium vers un spectromètre de masse GV Isoprime (Fig. 2.10).



**FIGURE 2.10** - Analyseur élémentaire EuroVector EuroEA3028-HT (droite) et spectromètre de masse GV Isoprime (gauche).

Afin de comparer les deux méthodes d'extraction, différents échantillons d'apatites synthétiques et naturelles de  $\delta^{18}\text{O}$  compris entre 3 et 30 ‰, ont été analysés conjointement via les deux méthodes. Ces différents échantillons ont tous été préparés selon le protocole décrit par Lécuyer *et al.* (1993). Les résultats obtenus ont permis d'établir la droite de correction suivante, d'équation (Lécuyer *et al.*, 2007) :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{on-line}} = 0,926(\pm 0,011) \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{off-line}} + 1,887(\pm 0,176) \quad (2.2)$$

$$(r^2 = 0,997 ; p < 0,001 ; n=25)$$

La reproductibilité des analyses on-line sur des échantillons préparés selon le protocole de Lécuyer *et al.* (1993) est de 0,2 ‰ environ. Cette reproductibilité est très proche de celle obtenue par analyse off-line (Fig. 2.11). Dans le cas des échantillons préparés selon le protocole miniaturisé, l'analyse répétée du standard SRM 120c permet d'obtenir une valeur de  $21,6 \pm 0,5$  ‰ (n=75) (Fig. 2.12), similaire à celles obtenues par O'Neil *et al.* (1994) ou Lécuyer (2004). Cependant, au cours de la mise au point progressive du protocole de chimie en phase liquide d'un côté et de l'analyseur élémentaire d'un autre côté, une diminution notable de la variabilité a été observée. Ainsi, sur les six dernières séries d'échantillons, l'analyse du standard SRM 120c donne une valeur de  $\delta^{18}\text{O}$  de  $21,6 \pm 0,2$  ‰.

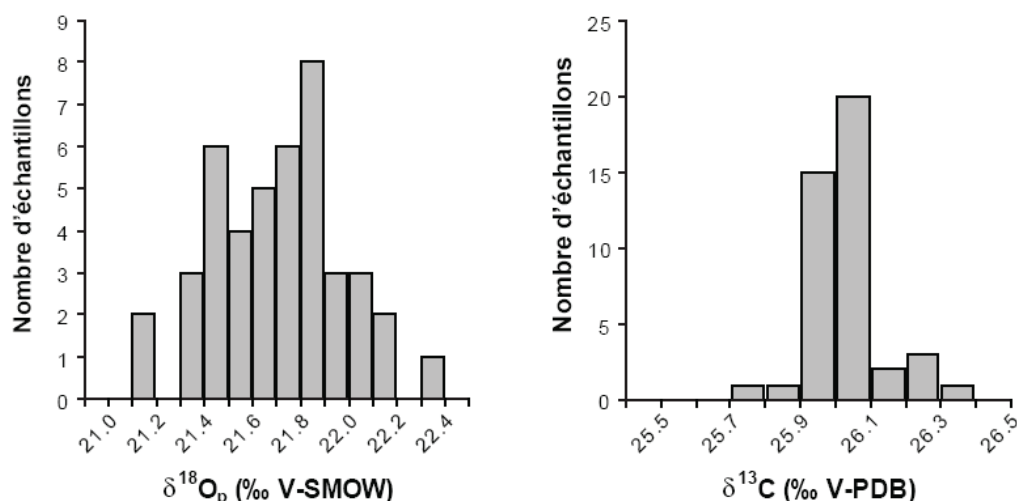


FIGURE 2.11 – Reproductibilité des analyses off-line d'échantillons de SRM 120c préparés selon le protocole de Lécuyer *et al.* (1993).

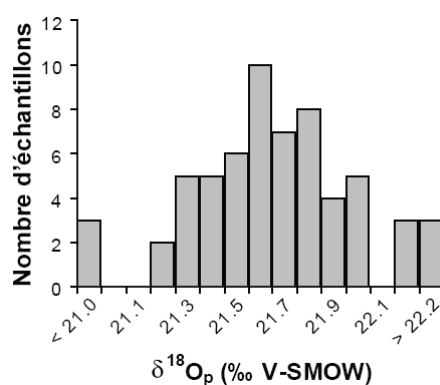


FIGURE 2.12 – Reproductibilité des analyses on-line d'échantillons de SRM 120c préparés selon le protocole miniaturisé.

La miniaturisation du protocole a donc permis de diminuer par 10 la masse d'échantillon nécessaire, ce qui permet d'analyser des dents de très petite taille, mais également d'étudier les variations intra-dent du  $\delta^{18}\text{O}$  avec une meilleure résolution. De plus, la reproductibilité des analyses, même si elle reste moins bonne que celle des analyses off-line, tend à s'en rapprocher. Un autre avantage de cette miniaturisation est la réduction des quantités de réactifs, d'un facteur 1,3 pour l'Amberlite™ jusqu'à un facteur 5 pour le nitrate d'argent et l'ammoniac, ce qui permet, naturellement, de diminuer le coût des analyses.

## 2.4 - ARTICLE : HIGH-PRECISION DETERMINATION OF $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ RATIOS OF SILVER PHOSPHATE BY EA-PYROLYSIS-IRMS CONTINUOUS FLOW TECHNIQUE

Publié dans *Journal of Mass Spectrometry* 42, 36-41.



# High-precision determination of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of silver phosphate by EA-pyrolysis-IRMS continuous flow technique

Christophe Lécuyer,<sup>1\*†</sup> François Fourel,<sup>1</sup> François Martineau,<sup>1</sup> Romain Amiot,<sup>1</sup> Aurélien Bernard,<sup>1</sup> Valérie Daux,<sup>2‡</sup> Gilles Escarguel<sup>1</sup> and John Morrison<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire CNRS UMR 5125 'Paléoenvironnements & Paléobiosphère', Université Claude Bernard Lyon 1, Campus de la Doua, F-69622, Villeurbanne, France

<sup>2</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR CEA/CNRS 1572, L'Orme des Merisiers, Bât. 701, CEA Saclay, 91191 Gif/Yvette Cedex, France

<sup>3</sup> GV Instruments, Crewe Road, Wythenshawe, Manchester, M23 9BE, UK

Received 7 June 2006; Accepted 28 September 2006

A high-precision, and rapid on-line method for oxygen isotope analysis of silver phosphate is presented. The technique uses high-temperature elemental analyzer (EA)-pyrolysis interfaced in continuous flow (CF) mode to an isotopic ratio mass spectrometer (IRMS). Calibration curves were generated by synthesizing silver phosphate with a 13‰ spread in  $\delta^{18}\text{O}$  values. Calibration materials were obtained by reacting dissolved potassium dihydrogen phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) with water samples of various oxygen isotope compositions at 373 K. Validity of the method was tested by comparing the on-line results with those obtained by classical off-line sample preparation and dual inlet isotope measurement. In addition, silver phosphate precipitates were prepared from a collection of biogenic apatites with known  $\delta^{18}\text{O}$  values ranging from 12.8 to 29.9‰ (V-SMOW). Reproducibility of  $\pm 0.2\text{‰}$  was obtained by the EA-Py-CF-IRMS method for sample sizes in the range 400–500  $\mu\text{g}$ . Both natural and synthetic samples are remarkably well correlated with conventional  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  determinations. Silver phosphate is a very stable material and easy to degas and, thus, could be considered as a good candidate to become a reference material for the determination of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of phosphate by high-temperature pyrolysis. Copyright © 2006 John Wiley & Sons, Ltd.

**KEYWORDS:** phosphate; oxygen isotope; pyrolysis; continuous flow; biogenic apatite

## INTRODUCTION

The oxygen isotope analysis of silver phosphate precipitated from biogenic phosphates opens up a large spectrum of paleoenvironmental applications<sup>1–3</sup> where elemental analyzer-pyrolysis-continuous flow-isotope ratio mass spectrometry techniques (EA-Py-CF-IRMS) play an important role<sup>4,5</sup> owing to their precision, speed of measurement and sensitivity. For example, intra-tooth micro sampling of continental hypsodont (continuous growth) vertebrates provides isotopic data used to calculate tooth growth rate, past seasonality and mean air temperatures.<sup>6</sup> Calibration curves and an adequate choice of reference material are required in order to compare EA-Py-CF-IRMS data with that obtained by conventional offline techniques such as the use of either

fluorination,<sup>7,8</sup> or graphite reduction<sup>9,10</sup> of silver phosphate. To date, for EA-Py-CF-IRMS techniques, calibration curves have been generated by analyzing internal laboratory standards from various oxygen-bearing compounds (e.g. sucrose, silver nitrate, barium sulfate, potassium dihydrogen phosphate) presenting various degrees of chemical stability with time and which exhibit a large spread in  $\delta^{18}\text{O}$  values as shown by Morrison<sup>11</sup> and Kornexl *et al.*<sup>12</sup> To produce the most accurate  $^{18}\text{O}$ -phosphate calibration curves, we propose a method based on easily synthesized silver phosphate samples generated from water samples with different  $\delta^{18}\text{O}$  values to avoid matrix effects and deterioration of the reference material with time.

## EXPERIMENTAL

### Analytical techniques

#### *Synthesis of silver phosphate internal standards*

Eleven samples of dissolved potassium dihydrogen phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) were prepared to promote oxygen isotope exchange using double deionized water samples (DDWs) of various oxygen isotope compositions (Table 1). In each run,

\*Correspondence to: Christophe Lécuyer, Laboratoire CNRS UMR 5125, 'Paléoenvironnements & Paléobiosphère', Université Claude Bernard Lyon 1, Campus de la Doua, F-69622 Villeurbanne, France. E-mail: clecuyer@univ-lyon1.fr

†Also at Institut Universitaire de France, 103 Boulevard Saint-Michel, 75005 Paris, France.

‡Also at Université Paris 6, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.

**Table 1.** Oxygen isotope compositions of water samples that reacted with  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  to produce silver phosphate that were analyzed both by conventional offline and EA-Py-CF-IRMS techniques. Yields correspond to chemical recoveries during the precipitation of silver phosphate from dissolved  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . SD = Standard Deviation

Sample	Yield (wt%)	$\delta^{18}\text{O}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )		$\delta^{18}\text{O}$ ( $\text{PO}_4$ )		$\delta^{18}\text{O}$ ( $\text{PO}_4$ )	
		AquaPrep	SD	Offline method	SD $1\sigma$	Online method	SD $1\sigma$
P1	95.8	-29.44	0.01	3.23	0.07	4.80	0.24
P2	89.9	-25.06	0.01	3.36	0.03	5.01	0.17
P3	92.4	-17.97	0.02	5.95	0.07	7.04	0.17
P4	93.2	-14.37	0.02	8.27	0.17	9.36	0.31
P5	91.7	-10.41	0.02	8.91	0.02	10.31	0.18
P6	93.5	-4.73	0.03	10.85	0.11	12.08	0.14
P7	93.5	-1.66	0.02	12.51	0.06	13.58	0.26
P8	94.3	0.42	0.01	13.53	0.05	14.56	0.13
P9	95.8	2.49	0.04	14.55	0.12	15.05	0.28
P10	93.6	5.29	0.03	15.77	0.11	16.45	0.27
P11	96.2	8.07	0.01	15.84	0.04	17.12	0.12

**Table 2.** Oxygen isotope compositions of silver phosphates obtained from biogenic apatites that were analyzed both by conventional off-line and EA-Py-CF-IRMS techniques. SD = Standard Deviation

Sample	Material	Reference	$\delta^{18}\text{O}$ ( $\text{PO}_4$ ) offline	SD $1\sigma$	$\delta^{18}\text{O}$ ( $\text{PO}_4$ ) online	SD $1\sigma$
TH003	Turtle plate	Amiot <i>et al.</i> <sup>16</sup>	12.80	0.16	13.59	0.20
TH007b	Crocodile tooth	Unpublished	13.05	0.17	13.54	0.15
MA2	Human tooth	Daux <i>et al.</i> <sup>15</sup>	15.24	0.11	16.25	0.25
ES4	Lingulid shell	Lécuyer <i>et al.</i> <sup>10</sup>	15.93	0.19	15.91	0.08
TU005	Crocodile tooth	Amiot <i>et al.</i> <sup>16</sup>	16.40	0.14	17.49	0.15
DOM4	Human tooth	Daux <i>et al.</i> <sup>15</sup>	17.10	0.12	17.82	0.17
L1D	Fish tooth	Lécuyer <i>et al.</i> <sup>17</sup>	18.00	0.15	19.09	0.17
AST53	Fish tooth	Lécuyer <i>et al.</i> <sup>17</sup>	18.70	0.08	19.35	0.29
D36	Fish tooth	Lécuyer <i>et al.</i> <sup>17</sup>	18.90	0.13	19.84	0.11
TH006	Dinosaur tooth	Amiot <i>et al.</i> <sup>16</sup>	20.20	0.17	20.61	0.27
93362	Fish tooth	Lécuyer <i>et al.</i> <sup>17</sup>	20.30	0.15	20.75	0.09
D35	Fish tooth	Lécuyer <i>et al.</i> <sup>17</sup>	21.30	0.10	21.44	0.23
TC13400E	Bovidae tooth	Unpublished	23.90	0.14	24.02	0.38
REP8	Snake vertebrae	Lécuyer <i>et al.</i> <sup>18</sup>	29.85	0.05	28.99	0.19

50 mg of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  was dissolved in 35 ml of deionized water. The resulting solutions had a concentration of  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  ( $10.6 \text{ mM l}^{-1}$ ) of phosphate ions with a pH of 5 at ambient temperature;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  was the dominant phosphate species. The solutions were transferred into Ace Glass Pyrex tubes sealed with a threaded Teflon plug. These reaction tubes were placed in an oven for 7 days at 373 K. This protocol ensured sizable oxygen isotope exchange between dissolved phosphate and water according to Lécuyer *et al.*<sup>13</sup> Each sample of dissolved phosphate was quantitatively precipitated as silver phosphate.<sup>14</sup> Chemical recoveries ranged from 90 to 96 wt% (Table 1).

#### Synthesis of silver phosphate from natural apatites

Fourteen samples of modern or fossil biogenic apatites were selected for their large published range of  $\delta^{18}\text{O}$  values,<sup>15–19</sup> except samples TH007b and TC13400E, (Table 2). The oxygen isotope compositions of these marine invertebrates (lingulids) and terrestrial or aquatic vertebrates (fish, reptiles, mammals) bound the isotopic range of biogenic apatites, which reflects variations in body or ambient temperature

and oxygen isotope composition of ingested water and food. Silver phosphate was synthesized from all these samples according to a protocol adapted from the original method published by Crowson *et al.*<sup>14</sup> and slightly modified by Lécuyer *et al.*<sup>7</sup> After dissolution of 15 to 30 mg of powdered apatite in 2 M HF at 25 °C for 24 h, the  $\text{CaF}_2$  that precipitated was separated from the solution, which included the phosphate, by centrifugation. The  $\text{CaF}_2$  precipitate was rinsed three times using DDW and the rinse water was added to the solution which was neutralized with a 2 M KOH solution. Cleaned Amberjet strong anion exchange resin (2 ml) was added to the neutralized solution in polypropylene tubes. The tubes were placed on a shaker table for 12 h to promote the ion exchange process. Excess solution was discarded and the resin was washed five times with DDW to remove the traces of ionic contaminants. To elute the phosphate ions quantitatively from the resin, 25–30 ml of 0.5 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  was added to bring the pH of the solution to 7.5–8.5, and the tubes were gently shaken for about 5 h. Silver phosphate was precipitated from the eluted solution. Following the method of Firsching,<sup>20</sup> the solution was placed

C. Lécuyer *et al.*

in a 250-ml Erlenmeyer flask and about 1 ml of concentrated  $\text{NH}_4\text{OH}$  was added to raise the pH to 9–10. Fifteen milliliters of ammoniacal  $\text{AgNO}_3$  solution was added to the flask. Upon heating this solution to  $70^\circ\text{C}$  in a thermostatic bath, millimeter-sized yellow crystals of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  precipitated. The crystals of silver phosphate were collected on a Millipore filter, washed three times with DDW and air-dried at  $50^\circ\text{C}$ .

#### Preparation of synthetic silver phosphate working standards

Water samples with  $\delta^{18}\text{O}$  values varying from  $-29.4\text{‰}$  to  $+8.1\text{‰}$  (Table 1) were reacted with  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  with an initial  $\delta^{18}\text{O}$  value of  $11.7 \pm 0.2\text{‰}$ . After 1 week of reaction at 373 K, we obtained a pool of eleven samples of about 145 mg of silver phosphate. Each sample was analyzed three times according to the off-line method described above providing a  $\delta^{18}\text{O}$  value range from  $3.2\text{‰}$  to  $16.1\text{‰}$  (Table 1).

Water samples used to generate synthetic silver phosphates were calibrated for  $\delta^{18}\text{O}$  values using an automated  $\text{CO}_2$  equilibration technique developed by Horita *et al.*<sup>21</sup> Aliquots of 200  $\mu\text{l}$  of water were automatically equilibrated with  $\text{CO}_2$  and analyzed using a MultiPrep system on-line with a GVI IsoPrime dual inlet IRMS. Reproducibility was typically  $\pm 0.03\text{‰}$  (Table 1).

#### $\delta^{18}\text{O}$ of silver phosphate

##### Data obtained with conventional techniques

The first set of oxygen isotope data was obtained by the following conventional off-line method. Aliquots of 8 mg of silver phosphate along with 0.5 mg of pure graphite were weighed into tin reaction capsules and loaded into quartz tubes and degassed for 30 min at  $80^\circ\text{C}$  in vacuum. Silver phosphate was reduced to carbon dioxide at a temperature of  $1100^\circ\text{C}$  following the protocol of Lécuyer *et al.*<sup>10</sup> adapted from O'Neil *et al.*<sup>9</sup> The  $\text{CO}_2$  produced during this reaction was directly trapped in liquid nitrogen avoiding any kind of isotopic reaction with quartz at high temperature. The oxygen isotope ratio of the gas was measured with a VG Prism II mass spectrometer in dual inlet mode. The isotopic data represent averages of triplicate analyses and are presented with respect to the V-SMOW scale (Tables 1 and 2). The average standard deviation equals  $0.11 \pm 0.05\text{‰}$  when combining both analyses of silver phosphates from synthetic and natural phosphates (Table 3). Silver phosphate precipitated from standard NBS120c (natural Miocene phosphorite from Florida) gave an average  $\delta^{18}\text{O}$  value of  $21.70 \pm 0.10$  ( $n = 16$ ). Calibration of the 'graphite method' described above has been made with oxygen isotope measurements using fluorination. As this technique ensures a total conversion of apatite oxygen to carbon dioxide, any bias resulting from the so-called 'scale compression factor' (Vennemann *et al.*)<sup>8</sup> has been corrected by using two standards of distinct oxygen isotope composition. For NBS120c, we obtained a comparable mean  $\delta^{18}\text{O}$  value of  $21.70 \pm 0.14\text{‰}$  ( $n = 21$ ). To bracket the isotopic range documented in this study, we analyzed the 'Durango apatite' which gave a mean  $\delta^{18}\text{O}$  value of  $+9.45\text{‰}$  ( $n = 3$ ) by off-line pyrolysis against a value of  $+9.6\text{‰}$  obtained by fluorination using  $\text{BrF}_5$  reagent (C. France-Lanord, personal communication).

**Table 3.** Correlation (unbiased  $R^2$ ) between  $\delta^{18}\text{O}$  mean values and standard deviations (SD), and mean expected  $\delta^{18}\text{O}$  SD. For both 'synthetic' and 'natural' data sets, and off-line and online techniques, estimated  $\delta^{18}\text{O}$  SD appear to be uncorrelated to their associated  $\delta^{18}\text{O}$  mean values (significance level  $\alpha > 0.05$  in all four cases after a Holm's correction of the individual  $p$ -values for limiting the overall experimental error rate)<sup>22</sup>. This relation remains insignificant after grouping the 'synthetic' and 'natural' data sets into a 'total' dataset, thus allowing the estimate of the expected  $\delta^{18}\text{O}$  SD-values for the two analytical techniques

	Unbiased $R^2$ ( $p$ -value) [ $H_0: R^2 = 0; H_1: R^2 \neq 0$ ]	Expected $\delta^{18}\text{O}$ SD ( $\mu \pm 1\sigma$ )
Synthetic – off-line method	0.031 ( $p = 0.60$ )	$0.077 \pm 0.045$
Synthetic – on-line method	$9.9 \times 10^{-4}$ ( $p = 0.93$ )	$0.206 \pm 0.067$
Natural – off-line method	0.396 ( $p = 0.016$ )	$0.133 \pm 0.038$
Natural – on-line method	0.107 ( $p = 0.25$ )	$0.195 \pm 0.083$
Total – off-line method	0.0699 ( $p = 0.21$ )	$0.108 \pm 0.049$
Total – on-line method	0.0055 ( $p = 0.73$ )	$0.200 \pm 0.075$

##### Data obtained with EA-Py-CF-IRMS technique

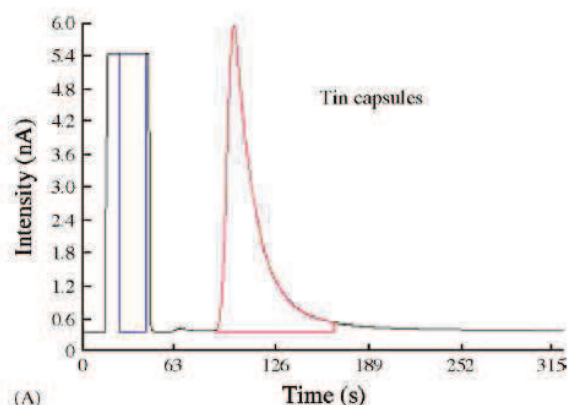
A second set of oxygen isotope data was obtained by averaging five measurements of aliquots of 400–500  $\mu\text{g}$  of the same silver phosphate samples mixed with 500 mg of nickelized carbon and reduced to CO by high-temperature EA-pyrolysis using a EuroVector EuroEA3028-HT system interfaced in continuous flow (CF) mode to an IRMS (GVI IsoPrime). The samples were placed in silver foil capsules and loaded into the autosampler of the high-temperature elemental analyzer. Pyrolysis was performed at  $1270^\circ\text{C}$ . The ceramic reaction tube was packed with glassy carbon in the presence of nickelized graphite to generate CO gas. CO from the sample was then transferred by He flow into the mass spectrometer. Reference CO was introduced through the IsoPrime dual inlet system. The  $\delta^{18}\text{O}$  value of NBS120c was arbitrarily fixed at  $21.7\text{‰}$  for correction of instrumental mass fractionation during the CO isotopic analysis. The average standard deviation equals  $0.20 \pm 0.075\text{‰}$  when combining both analyses of silver phosphates from synthetic and natural phosphates (Table 3). Aliquots of silver phosphates from NBS120c were analyzed several times a day in order to account for possible instrumental drift.

## RESULT AND DISCUSSION

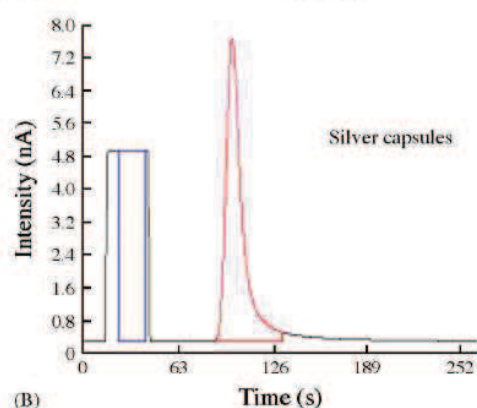
The measurement of oxygen isotopes by EA-Py-CF-IRMS is where most of our efforts were concentrated in this experiment. We started from the fundamental oxygen pyrolysis works reported by Werner *et al.*,<sup>23</sup> Farquhar *et al.*,<sup>24</sup> Koziet,<sup>25</sup> Bréas *et al.*,<sup>26</sup> and Kornexl *et al.*<sup>12</sup> and adapted them to our samples. All the measurements were done with a

**JMS**

Oxygen isotope analysis of silver phosphate

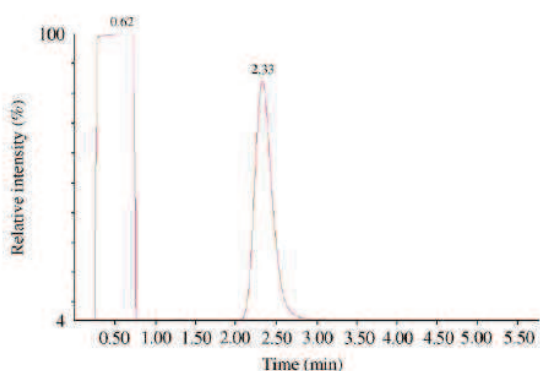


(A)



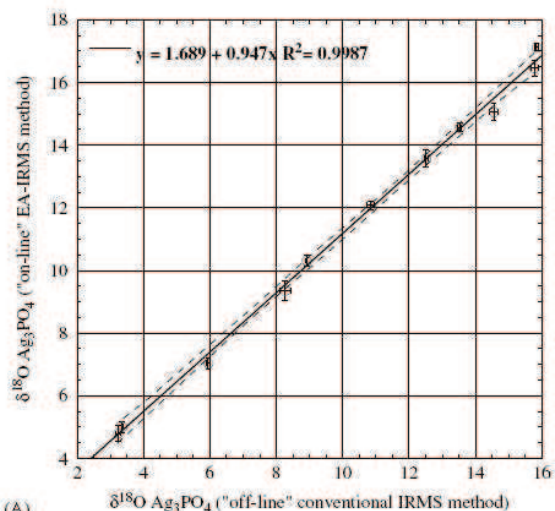
(B)

**Figure 1.** Mass 28 chromatograms corresponding to two  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  samples prepared with a tin capsule (A) and with a silver capsule (B).

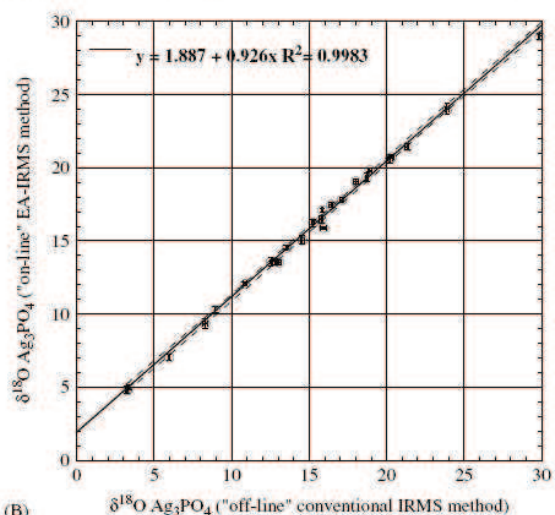


**Figure 2.** Typical mass 28 chromatogram obtained from  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sample with the optimized pyrolysis conditions. See the text for more explanations.

standard EuroVector EuroEA3028-HT elemental analyzer. On the basis of the results presented by Morrison,<sup>11</sup> we did not use a glassy carbon inner tube when pyrolyzing at a temperature of 1270 °C. In fact, we found that using the glassy carbon tube affected the shape of the chromatographic CO peak and increased the frequency of tube cleaning to remove the pyrolysis residues. We compared the results



(A)



(B)

**Figure 3.** Linear relation between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  data obtained with EA-Py-CF-IRMS for  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  samples versus  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  data obtained with conventional offline techniques. (A) Synthetic  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  samples only ( $n = 11$ ); unbiased  $R^2 = 0.9987$  [99% CI: [0.9947; 0.9998]], Least-Squares model:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{online}} = (0.947 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{offline}}) + 1.689$  (99% CI on the slope: [0.885; 0.986], 99% CI on the intercept: [1.271; 2.241]); (B) Both natural and synthetic  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  samples ( $n = 25$ ); unbiased  $R^2 = 0.9985$  (99% CI: [0.9932; 0.9994]); Least-Squares model:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{on-line}} = (0.926 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{off-line}}) + 1.889$  (99% CI on the slope: [0.916; 0.968], 99% CI on the intercept: [1.132; 2.059]). Dashed curves around the regression lines: 99% confidence belts on the predicted values; all confidence intervals (CI) estimated by a coupled parametric-nonparametric bootstrap with 10 000 iterations.

using silver capsules instead of tin capsules and noticed significant deterioration of chromatography while using tin (Fig. 1). It was therefore decided to use silver capsules for all the samples analyzed. Critically, we also noticed that

reproducibility markedly improved by drying the samples at 70 °C overnight before placing them in the EA carousel. Following the discussion by Morison,<sup>11</sup> it was found that adding nickelized graphite to each silver capsule along with the silver phosphate sample (50:50) improved the reaction and lifetime of the reactor. Figure 2 shows an example of a typical chromatogram demonstrating a well-resolved and sharp CO peak. Throughout the experiments, we did not notice any significant intersample memory effect. It is recommended to replace the reactor tube after the analyses of about 300 consecutive samples.

We investigated whether the resulting 13‰ range in isotopic compositions for the eleven 'synthetic' silver phosphate samples could be used to intercalibrate the two analytical methods via a least-squares linear regression approach. A best fit line was computed between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  data obtained with EA-Py-CF-IRMS for synthetic  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  samples as the dependent variable and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  data obtained with conventional offline techniques as the independent variable ( $R^2 = 0.998$ ; Fig. 3(A)). The quality of the fit demonstrates that EA-Py-CF-IRMS is a suitable method for determining precise ( $1\sigma = 0.2 \pm 0.075\text{‰}$ ) oxygen isotope compositions for small samples ( $\approx 400\text{--}500\ \mu\text{g}$ ) of silver phosphate. The results obtained on synthetic phosphates were confirmed by the measurements of silver phosphate obtained from the collection of biogenic apatites which lie on the regression line without deteriorating the quality of the fit with a  $R^2$  of 0.9983 (Fig. 3(B)). We have repeated the conventional  $\delta^{18}\text{O}$  procedure for sample REP8 with 8 years in between the two measurements and obtained two values at 29.85‰ and 29.79‰, which demonstrates that the silver phosphate is stable for at least 8 years and thus would be an appropriate reference material.

## CONCLUSIONS

The two sets of data obtained in this study clearly demonstrate that EA-Py-CF-IRMS can be reliably used for the high-precision ( $1\sigma = 0.2\text{‰}$ ) determination of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of phosphates. The protocol we have developed for the synthesis of silver phosphates offers a unique solution to the problem of generating working standards that are adapted to the analysis of biogenic apatites. The EA-Py-CF-IRMS setup we have used is significantly simpler than those previously published.<sup>23–26</sup> Pyrolysis performed below 1400 °C, without the need for a glassy carbon tube, makes this technique cheaper. Silver phosphate is easy to degas and maintains isotopic integrity for at least 8 years, which demonstrates that it is a good candidate for a reference material for the determination of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of phosphate by EA-Py-CF-IRMS.

## Acknowledgements

The authors thank two anonymous reviewers who contributed to improve the scientific content of this work.

## REFERENCES

1. Fricke HC, O'Neil JR. Inter- and intra-tooth variation in the oxygen isotope composition of mammalian tooth enamel phosphate: implications for palaeoclimatological and palaeobiological research. *Paleogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 1996; **126**: 91.
2. Fricke HC, Clyde WC, O'Neil JR, Gingerich PD. Evidence for rapid climate change in North America during the latest Paleocene thermal maximum: oxygen isotope compositions of biogenic phosphate from the Bighorn Basin (Wyoming). *Earth Planet. Sci. Lett.* 1998a; **160**: 193.
3. Fricke HC, Clyde WC, O'Neil JR, Gingerich PD. Intra-tooth variations in  $\text{d}18\text{O}$  ( $\text{PO}_4$ ) of mammalian tooth enamel as a record of seasonal variations in continental climate variables. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1998b; **62**: 1839.
4. Joachimski MM, van Geldern R, Breisig S, Day J, Buggisch W. Oxygen isotope evolution of biogenic calcite and apatite during the middle and late Devonian. *Int. J. Earth Sci.* 2004; **93**: 542.
5. Joachimski MM, von Bitter PH, Buggisch W. Constraints on Pennsylvanian glacioeustatic sea-level changes using oxygen isotopes of conodont apatite. *Geology* 2006; **34**: 277.
6. Sharma S, Joachimski MM, Tobschall HJ, Singh IB, Tewari DP, Tewari R. Oxygen isotopes of bovid teeth as archives of paleoclimatic variations in archaeological deposits of the Ganga plain, India. *Q. Res.* 2004; **62**: 19.
7. Lécuyer C, Grandjean P, O'Neil JR, Capetta H, Martineau F. Thermal excursions in the ocean at the Cretaceous-Tertiary boundary (northern Morocco): the  $\text{d}18\text{O}$  record of phosphatic fish debris. *Paleogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 1993; **105**: 235.
8. Venneman TW, Fricke HC, Blake RE, O'Neil JR, Colman A. Oxygen isotope analysis of phosphates: a comparison of techniques for analysis of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . *Chem. Geol.* 2002; **185**: 321.
9. O'Neil JR, Roe LJ, Reinhard E, Blake RE. A rapid and precise method of oxygen isotope analyses of biogenic phosphate. *Isr. J. Earth Sci.* 1994; **43**: 203.
10. Lécuyer C, Grandjean P, Barrat J-A, Nolvak J, Emig C, Paris F, Robardet M.  $\text{d}18\text{O}$  and REE contents of phosphatic brachiopods: A comparison between modern and lower Paleozoic populations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1998; **62**: 2429.
11. Morrison J. A new high temperature EA-pyrolysis-IRMS solution to  $\text{d}18\text{O}$  analyses of phosphates. *Application Brief AB10*, Micromass, 1999.
12. Kornel BE, Gehre M, Höfling R, Werner RA. On-line  $\text{d}18\text{O}$  measurements of organic and inorganic substances. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1999; **13**: 1685.
13. Lécuyer C, Grandjean P, Sheppard SMF. Oxygen isotope exchange between dissolved phosphate and water at temperature  $< 135\text{ °C}$ : Inorganic versus biological fractionations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1999; **63**: 855.
14. Crowson RA, Showers WJ, Wright EK, Hoering TC. A method for preparation of phosphate samples for oxygen isotope analysis. *Anal. Chem.* 1991; **63**: 2397.
15. Daux V, Lécuyer C, Adam F, Martineau F, Vimeux F. Oxygen isotope composition of human teeth and the record of climate changes in France (Lorraine) during the last 1700 years. *Clim. Change* 2005; **70**: 445.
16. Amiot R, Lécuyer C, Buffetaut E, Escarguel G, Fluteau F, Martineau F. Oxygen isotopes from biogenic apatites suggest widespread endothermy in Cretaceous dinosaurs. *Earth Pl. Sci. Lett.* 2006; **246**: 41.
17. Lécuyer C, Picard S, Garcia JP, Sheppard SMF, Grandjean P, Dromart G. Thermal evolution of Tethyan surface waters during the middle-late Jurassic: Evidence from  $\text{d}18\text{O}$  values of marine fish teeth. *Paleoceanography* 2003; **18**: 1076, doi:10.1029/2002PA000863.
18. Lécuyer C, Grandjean P, Mazin J-M, de Buffrénil V. In *Secondary Adaptation to Life in Water II*, University of Copenhagen (Denmark), *Geologisk Museum*, 13–17 September, ISBN 87-88114-22-8, Hoch E and Brantsen AK (eds). University of Copenhagen: Copenhagen, Denmark, 1999; 33.
19. Zazzo A, Lécuyer C, Mariotti A. Experimentally-controlled carbon and oxygen isotope exchange between bioapatites and water under inorganic and microbially-mediated conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2004; **68**: 1.

20. Firsching FH. Precipitation of silver phosphate from homogeneous solution. *Anal. Chem.* 1961; **33**: 873.
21. Horita J, Ueda A, Mizukami K, Takatori I. Automatic dD and d18O analyses of multi-water samples using H<sub>2</sub>- and CO<sub>2</sub>-water equilibration methods with a common equilibration set-up. *Appl. Radiat. Isot.* 1989; **40**: 801.
22. Holm S. A simple sequentially rejective multiple test procedure. *Scand. J. Stat.* 1979; **6**: 65.
23. Werner RA, Kornel BE, Rossman A, Schmidt HL. On-line determination of d18O values of organic substances. *Anal. Chim. Acta* 1996; **319**: 159.
24. Farquhar GD, Henry BK, Styles JM. A rapid on-line technique for determination of oxygen isotope composition of nitrogen-containing organic matter and water. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1997; **11**: 1554.
25. Koziet J. Isotope ratio mass spectrometric method for the on-line determination of oxygen-18 in organic matter. *J. Mass Spectrom.* 1997; **32**: 103.
26. Bréas O, Guillou C, Reniero F, Sada E, Angerosa F. Oxygen-18 measurement by continuous flow pyrolysis/isotope ratio mass spectrometry of vegetable oils. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1998; **12**: 188.

# Chapitre 3

**Les bisons des steppes du Pléistocène  
moyen de Coudoulous (Lot, France) :**

**Reconstitution des variations saisonnières de  
paléotempérature en période glaciaire**





### **3.1 - DESCRIPTION DU GISEMENT DE COUDOULOUS (LOT, FRANCE)**

---

#### **3.1.1 - Localisation et cadre géologique**

Le gisement de Coudoulous est situé dans le Sud-Ouest de la France, non loin de la ville de Cahors, dans le département du Lot, et plus précisément sur la commune de Tour-de-Faure, au lieu-dit La Bouygue (coordonnées : 44°28'N ; 1°39'E) (Fig. 3.1). Le site se trouve actuellement à un kilomètre environ de la confluence entre le Lot et la rivière Célé et surplombe d'une centaine de mètres ces deux cours d'eau. L'altitude du gisement est de 280 mètres au dessus du niveau de la mer et de 150 mètres environ au dessus du lit du Lot (Fig. 3.2a). Du point de vue géologique, le site appartient aux formations karstiques du Quercy, localement appelées Causse de Gréalou. Le réseau karstique, qui s'est formé ici en régime noyé, même s'il est aujourd'hui perché, bien au dessus du lit de la Célé et du Lot, est creusé au sein de calcaires micritiques du Callovien (164,7-161,2 Ma), d'une épaisseur de 50 mètres et de calcaires oolithiques et sublithographiques de l'Oxfordien (161,2-155,7 Ma) (Astruc *et al.*, 1992 ; Brugal *et al.*, 1998 ; Jaubert *et al.*, 2005) (Fig. 3.2b). Les différentes cavités karstiques ont été découvertes en 1954 par le Groupe Spéléologique du Quercy puis lors de travaux d'aménagement en 1955 et 1956. L'intérêt fossilifère du site a été signalé par G. Maury en 1966. Une première série de campagnes de fouilles a eu lieu de 1978 à 1980 sous la direction de J. Clottes et E. Bonifay, et a été suivie de nouvelles excavations entre 1993 et 2003 sous la direction de J. Jaubert et J.-P. Brugal. Le site fossilifère de Coudoulous correspond à trois cavités distinctes (Fig. 3.3) : (1) Coudoulous I, un aven ouvrant sur une salle de 15 mètres de diamètre environ et rempli de sédiments sur une hauteur allant jusqu'à six mètres ; (2) Coudoulous II, une grotte riche en fossiles et en formations stalagmitiques ; et (3) Coudoulous III, une poche karstique remplie de sédiments sur une épaisseur de 9 mètres, mais très pauvre en restes fossiles.

#### **3.1.2 - Stratigraphie et datation**

L'épaisseur des dépôts atteint environ six mètres au niveau de la Section Nord du site. La mise en place des dépôts karstiques est souvent complexe : formation d'un cône détritique au niveau de l'ouverture, progression latérale et verticale des dépôts, limitation du système par les parois de la cavité, phénomènes d'affaissement, coulées sèches, et accumulations gravitaires, arrêts de l'approvisionnement en cas de colmatage de l'ouverture. Cependant, l'étude détaillée des dépôts sédimentaires du site a permis de délimiter 10 ensembles stratigraphiques (Fig. 3.4). Un plancher stalagmitique, dit inférieur est situé au niveau de la couche 8 et un deuxième, ou supérieur, est intercalé entre les

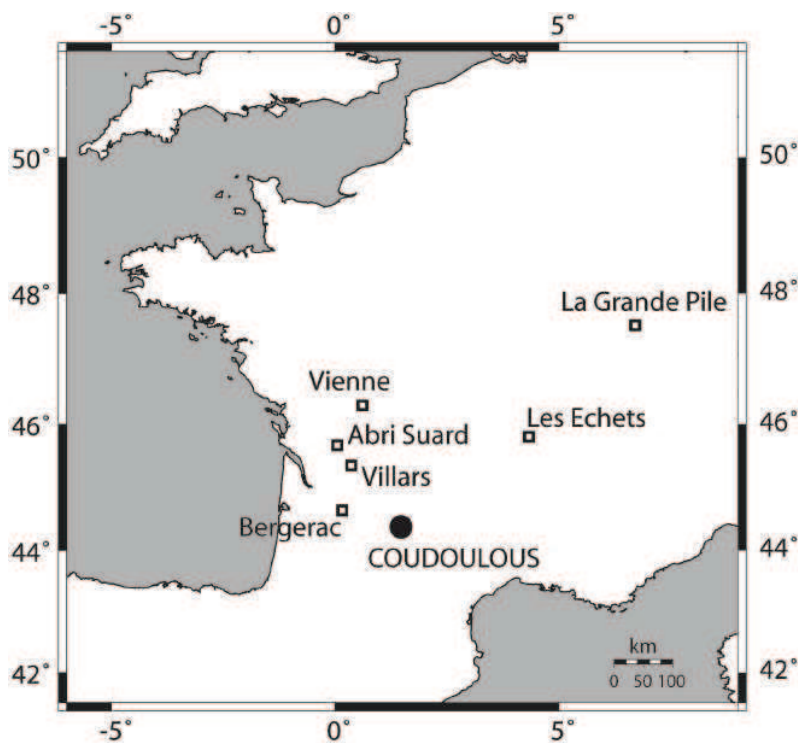


FIGURE 3.1 – Localisation du gisement de Coudoulous et des autres sites français mentionnés dans le chapitre 3.

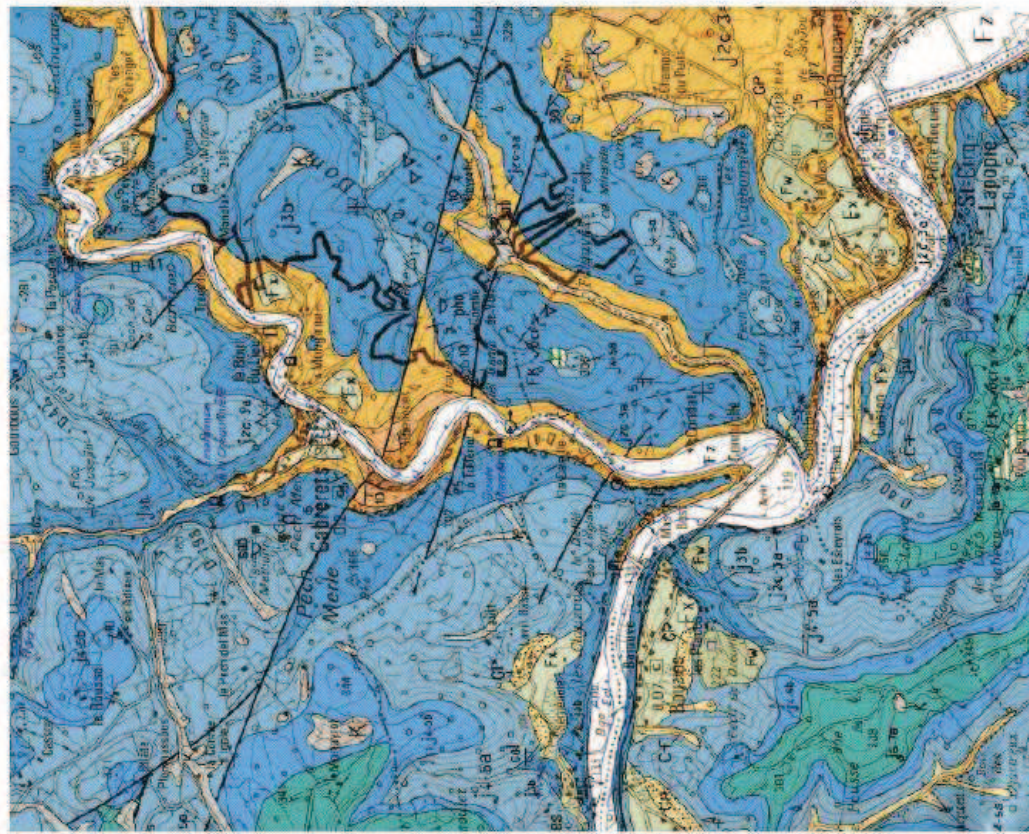
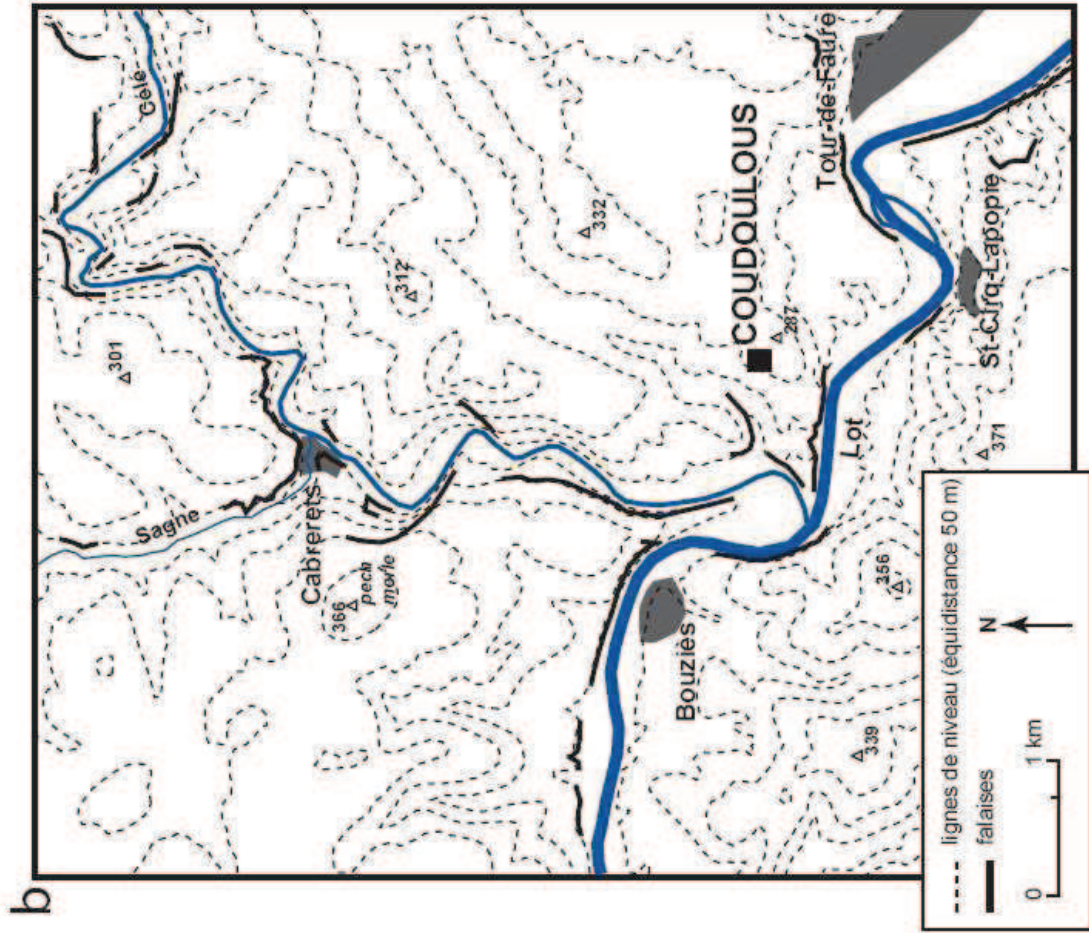
FIGURE 3.2 – (a) Carte géologique et (b) carte topographique de la région de Coudoulous (d'après Astruc et al., 1992 ; Jaubert *et al.*, 2005). ↓ →

JURASSIQUE

- j6-7a : Oxfordien à Kimméridgien basal (brèches polygéniques)
- j4-5b : Oxfordien (calcaires micritiques)
- j4-5a : Oxfordien (calcaires oolithiques massifs)
- j3b : Callovien (calcaires micritiques en bancs)
- j2c-3a : Bathonien terminal et Callovien basal (marnes et calcaires)
- j2b : Bathonien moyen et supérieur (marnes et calcaires)
- j1b-2a : Bajocien supérieur et Bathonien inférieur (calcaires)

FORMATIONS SUPERFICIELLES

- Fz : alluvions récentes des basses plaines
- Fx : alluvions des moyennes terrasses
- Fw : alluvions de la haute terrasse du Lot
- C-F : colluvions et alluvions des vallées secondaires
- GP : grèzes (éboulis cryoclastiques) et cailloutis
- K : remplissage de dolines et cailloutis des vallées sèches suspendues



ensembles 3 et 2. La dynamique sédimentaire des dépôts inférieurs est dominée par les chutes gravitaires et les coulées sèches ; le manque de matrice ayant empêché la formation de coulées boueuses (Jaubert *et al.*, 2001). Au contraire, les ensembles supérieurs montrent des traces de solifluxion, en plus des éboulements gravitaires. Cette différence est due à un colmatage quasi complet de la cavité, mais également à la présence d'une matrice plus abondante et d'origine éolienne.

L'élaboration d'une chronologie précise dans des dépôts karstiques est souvent très difficile à cause, notamment, de tous les phénomènes d'éboulements. Les excavations de Coudoulous I n'échappent pas à ce problème. L'étude de la cavité karstique n'a pas livré d'indices qui auraient pu permettre de dater sa formation. Cependant, les karsts les plus anciens dans la région datent de l'Eocène, ce qui a conduit Astruc *et al.* (1992) à avancer un âge Eocène. Différents indices, tels que la forme en cloche des cavités et l'état de surface des parois, suggèrent que les cavités karstiques de Coudoulous se soient formées en régime noyé. L'ensemble 9-10 constitué des argiles de base, n'a pas non plus pu être daté, cependant, il correspond à un dépôt d'argiles par décantation en contexte de karst profond. Le premier repère chronologique vient de la datation du plancher stalagmitique inférieur grâce à des analyses géochimiques. Des datations  $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$  ont été réalisées par spectrométrie alpha au CERAK de l'Université de Mons par Y. Quinif, sur des spéléothèmes. Un âge de  $240 \pm 80$  ka a été proposé pour la section Nord. L'étude de spéléothèmes d'autres sections a donné des âges légèrement différents et globalement

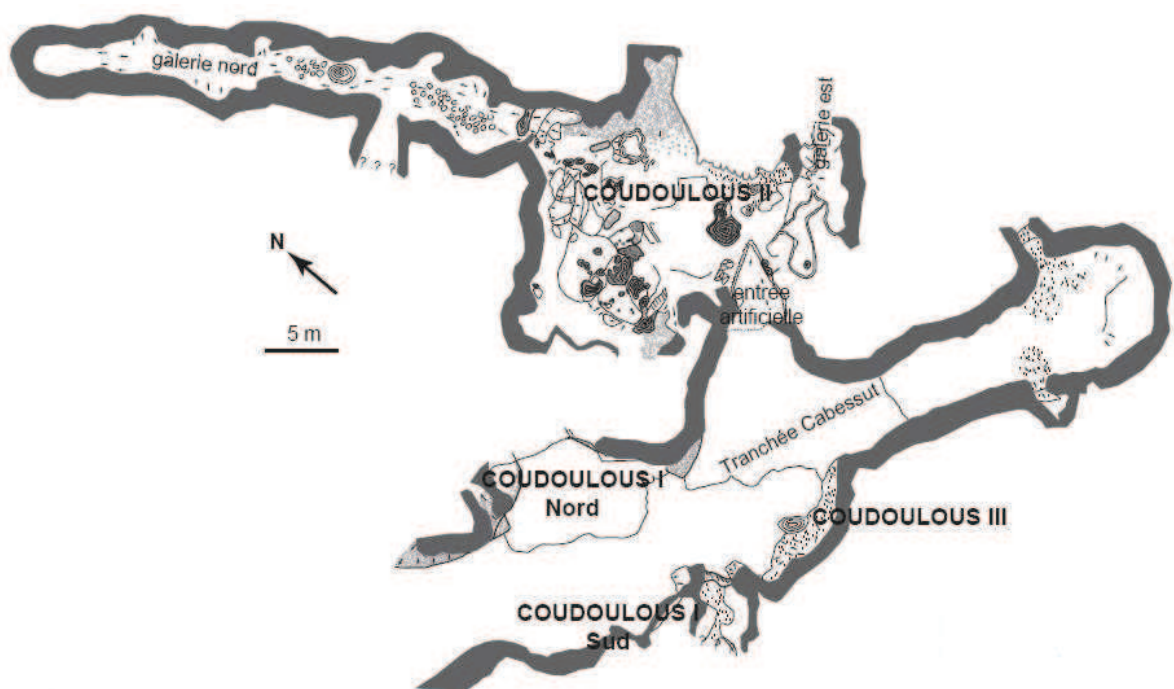
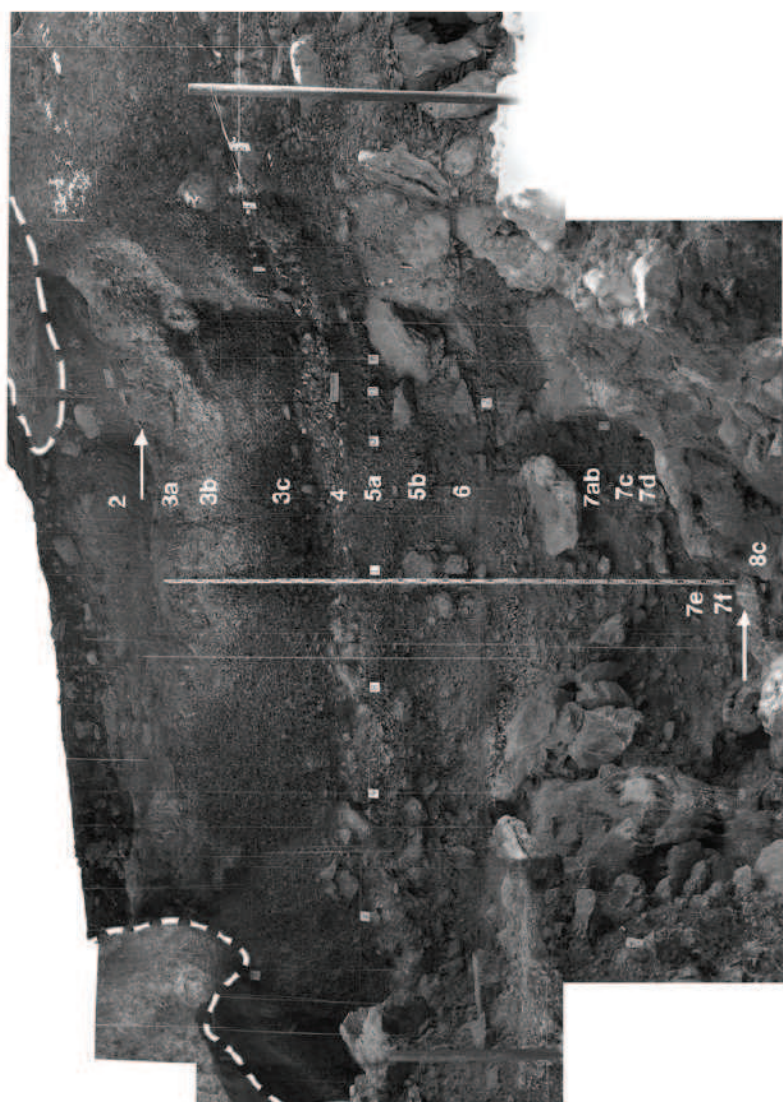
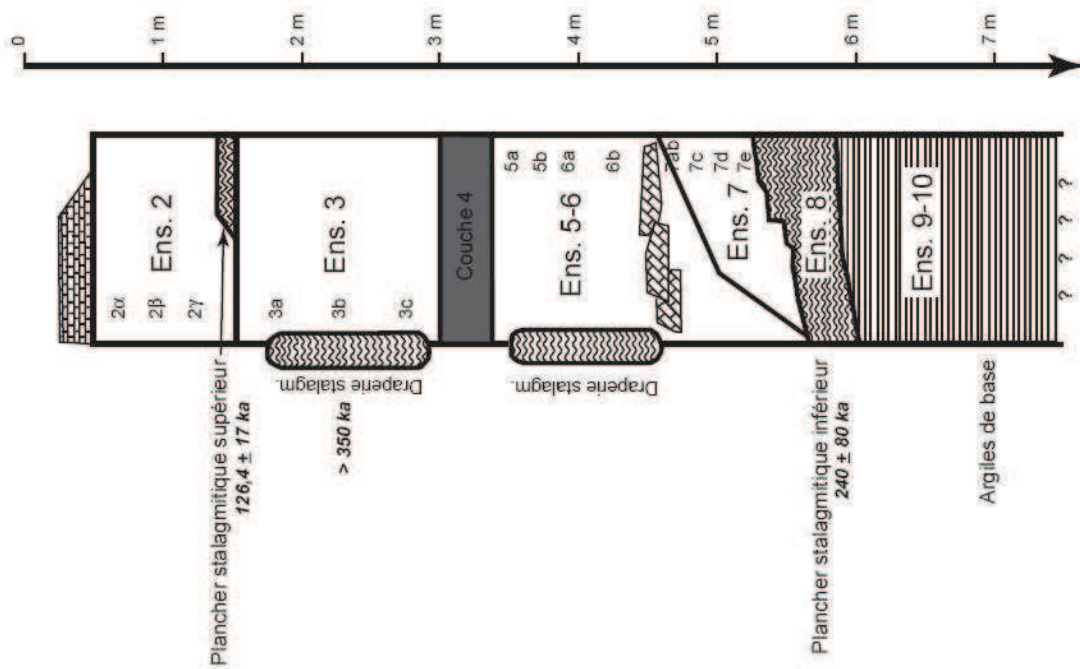


FIGURE 3.3 – Plan du site de Coudoulous (d'après Jaubert *et al.*, *in prep.*).

FIGURE 3.4 – Stratigraphie et datation de l'excavation Coudoulous I Nord (d'après Jaubert *et al.*, 2001 ; 2005). →



compris entre 200 000 et 300 000 ans (Jaubert *et al.*, 2001). Il semble donc qu'il y ait eu plusieurs générations de concrétions (e.g. 8g, 8e, 8c, 8a) qui se sont formées lors de l'assèchement progressif des salles, puis dépôt de formations clastiques qui témoignent d'un démantèlement de l'encaissant, mais également d'un apport extérieur détritique provenant du plateau (ensemble 7). Différents évènements sédimentaires (solifluxion, tassement) ou climatiques (développement possible d'un névé en 7b-7a) perturbent ces couches. Les apports clastiques, chutes gravitaires et coulées sèches ponctuent également les ensembles suivants (5-3), avec un maximum d'apport détritique extérieur au niveau de la couche 4. L'ensemble 3 marque également un ralentissement dans la sédimentation détritique puis un arrêt, marqué par le développement d'une sédimentation biochimique de spéléothèmes. Des datations ont été réalisées sur des fragments du Plancher stalagmitique supérieur, et ont donné un âge de  $126,4 \pm 17$  ka. Les ensembles 2 et 1 sont marqués par un retour des apports détritiques avec éboulements et solifluxion. Le colmatage de l'aven est presque complet à ce stade, ce qui permet la stabilisation des parois. De plus, contrairement aux ensembles plus anciens, il y a présence en plus grande quantité de matrice, ici d'origine éolienne. Différents indices sédimentologiques (cryoclastisme, concrétionnement...) ont permis de mettre en évidence des niveaux qui se sont accumulés dans des conditions climatiques rigoureuses alors que d'autres se sont déposés dans des conditions plus douces. Ces alternances, associées aux datations des deux planchers stalagmitiques ont permis de proposer deux hypothèses de chronostratigraphie pour le gisement de Coudoulous (Jaubert *et al.*, 2001). Selon la première hypothèse (chronologie courte), l'ensemble des niveaux se serait déposé au cours du stade isotopique 6, alors que selon la deuxième hypothèse (chronologie longue), le dépôt des couches aurait eu lieu du stade 8 au stade 5. Les incertitudes dans la datation des deux planchers stalagmitiques ne permettent pas de trancher de manière définitive entre ces deux hypothèses.

Seuls les ensembles 8 à 4 se sont révélés fossilifères. L'étude de la microfaune a été entreprise par M. Jeannet et celle de la macrofaune par J.-P. Brugal. La découverte de restes juvéniles d'ours et de lion a révélé que la cavité a été utilisée comme tanière par ces animaux. Cependant, les restes de carnivores les plus abondants sont ceux des Canidés, probablement à cause de leur activité prédatrice et nécrophage. Il semble en effet que lors du dépôt des couches 8 à 5, l'ouverture de l'aven ait pu jouer comme un piège naturel pour les herbivores et donc constituer une source de nourriture facile pour certains carnivores plus ou moins charognards. Une centaine de vestiges lithiques ont également été retrouvés dans ces niveaux, mais leur facture semble plutôt suggérer une présence discrète et épisodique de l'homme préhistorique, au Paléolithique ancien.

**FIGURE 3.5** – Contexte sédimentologique, paléontologique, climatique et chronologique des différents niveaux (d'après Couchoud, 2006). →

Unité stratigraphique	Dynamique sédimentaire (d'après Kervazo)	Type de fréquentation humaine et animale (d'après Jaubert et Brugal)	Indications paléoclimatiques		Attribution chronologique
			Microfaune (d'après Jeannet)	Faune (F) (d'après Brugal) Géologie (G) (d'après Kervazo)	
1	Colmatage final, pédogenèse	Aucune	Absente	Amélioration jusqu'au climat actuel (G)	MIS 1
2	Colluvionnement, éboulisation sporadique, apports éoliens, solifluxion			Pérglacière (G)	MIS 2 à 4
Plancher supérieur	Concrétionnement			Tempéré humide (G)	MIS 5
3	Eboulisation, coulées sèches, gel secondaire			Froid (G)	MIS 6 ?
4	Eboulisation, apport de sédiments du plateau, bioturbation, tassement, altération chimique	Plusieurs centaines de bisons : acquisition saisonnière par rabattage de troupeaux vers ce piège naturel, exploitatoir des carcasses par l'homme	Phase la plus continentale, températures basses et amplitudes maximales, l'enneigement devait perdurer plus de 3 mois par an	Continental steppique (F), intermédiaire steppique (G)	MIS 6
5	Agrandissement de l'ouverture de l'aven, édification d'un cône d'éboulis plus ou moins ouvert, par passées (ruissellement et infiltrations), coulées sèches, solifluxion, cryoclastisme	Matériel peu abondant, de type comparable à celui de 7, action humaine toujours discrète	Recrudescence du froid, intense pluviosité	Froid, quelques phases d'amélioration dans une ambiance globalement rigoureuse (G/F)	MIS 6
6			Radoucissement caractérisé par l'influence océanique		
7sup		Plusieurs milliers de restes, lieu de reproduction et de prédation pour les carnivores, d'hibernation pour les ours, piège pour les herbivores, consommés par les carnassiers et occasionnellement les hommes	Net refroidissement	Transition	MIS 6-7
7moy 7inf	Fin du concrétionnement, éboulisation gravitaire (colmatage par infiltration de matrice terreuse)				
8a	Concrétionnement biochimique, égouttements	Occupation par quelques rapaces (apport de microfaune), premiers artefacts	Température élevée, fort taux d'humidité	Tempéré humide (G)	
8b	Eboulisation, petites coulées boueuses, sédimentation (bio-)chimique				
8c	Concrétionnement important, les égouttements principaux sont périphériques, corrosion, évaporation			Chaud à tempéré, humide durablement (G)	MIS 7 ou 9
8d	Effondrement (soutirage ?), ouverture du toit				
8g-e 8e 8g	Concrétionnement polyphasé important en ambiance de karst interne mais évolution des conditions aérologiques (ouverture ?)			Chaud à tempéré, humide durablement (G)	Interglacière antérieure à 400 ka
9	Remaniement des argiles (soutirage, coulées boueuses)		Chaud (G)		
10	Décantation d'argiles anciennes en karst interne			Tertiaire ?	

En combinant les données paléoclimatiques issues de l'étude des micro- et macro-faunes et des indices sédimentologiques, Couchoud (2006) a pu reconstituer de manière qualitative les variations paléoclimatiques au cours du dépôt des couches de Coudoulous I (Fig.3.5). On observe une alternance de période avec un climat tempéré, chaud ou humide (niveaux 9-10, 8g, 8e, 8c, 8a, 6, plancher supérieur, 1) et de période au climat froid et/ou continental (niveaux 7, 5, 4, 3, 2).

### 3.1.3 - Description du niveau 4 du site de Coudoulous I

La couche 4 du gisement de Coudoulous I est constituée d'un cailloutis grossier dans une matrice brun-rouge, sur une épaisseur de 40 centimètres environ et une surface fouillée de 25 m<sup>2</sup>. La fraction grossière est principalement constituée de calcaires, avec quelques très rares éléments de plancher. La fraction fine, peu abondante, est sablo-argileuse, de couleur brun-rouge. Sa structure grumeleuse pourrait être due à une forte activité biologique. Cette couche est également nettement intrusive et s'intercale de manière brutale entre les niveaux 5 et 3 qui sont tous deux composés de cailloutis assez grossiers. De plus, une part importante du dépôt intrusif semble provenir de la surface. Différents indices sédimentologiques montrent que les processus qui sont intervenus pendant le dépôt de cette couche ne correspondent pas avec ceux des autres niveaux : pas de solifluxion, pas de traces de coulées boueuses, pas de signes d'accumulation gravitaire (Jaubert *et al.*, 2001).

Cependant, la principale caractéristique de cette couche par rapport aux autres niveaux du site de Coudoulous I, est la très forte concentration en restes osseux. Ces os fossiles sont pour la plupart très blancs, fortement fragmentés et souvent pulvérulents. L'état des fragments d'os et la présence de silex parfois désilicifiés et friables semblent indiquer des variations acido-basiques de la teneur du sol. Parmi les restes fossiles identifiables, 98 % appartiennent au bison des steppes, *Bison priscus*, alors que les 2 % restants correspondent à des ossements de cheval (*Equus caballus*), de loup (*Canis lupus*), de renard (*Vulpes vulpes*) et de castor (*Castor fiber*). Les restes de microfaunes sont très peu abondants (Jaubert *et al.*, 2005). Cette couche 4 contiendrait les restes de plus de 200 individus de *Bison priscus* (Jaubert *et al.*, 2001). Cet assemblage quasi monophylétique suggère une accumulation lors d'évènements catastrophiques, comme la chute d'un troupeau ou d'une partie d'un troupeau dans l'aven de Coudoulous I. La présence de roches de la surface résulterait alors de l'agitation et des éboulis causés par la chute des animaux dans l'aven. De même, l'absence de granoclassement et l'origine des matériaux de remplissage suggèrent un piétinement du sol de la salle, ce qui est une fois encore en accord avec l'hypothèse de la chute d'un certain nombre de grands mammifères.



De plus, la couche 4 a livré de rares restes d'industrie lithique (Fig. 3.6), mais également des fragments d'os brûlés. L'industrie lithique, de type Moustérien, est plus élaborée que celle des couches 8 à 5 et correspond à la culture du Paléolithique moyen, ce qui est concordant avec les datations des Planchers stalagmitiques supérieur et inférieur. La nette différence entre les faunes des niveaux 8 à 5, résultant d'une accumulation naturelle et la faune monospécifique du niveau 4 montre bien que les hommes préhistoriques n'ont pas simplement utilisé un piège naturel, se contentant de récupérer les carcasses d'animaux tombés par hasard (Brugal & Jaubert, 1991), mais qu'ils se sont probablement servi, de manière saisonnière, de ce piège pour y rabattre des troupeaux de bisons (Brugal & David, 1993 ; Brugal & Jaubert, 1996 ; Brugal *et al.*, 1998). L'étude des surfaces d'abrasion des restes dentaires de bisons de la couche 4 a permis de mettre en évidence une structure d'âge de la population dominée par les juvéniles, puis les individus adultes et enfin les animaux âgés (Jaubert *et al.*, 2005). Ce type de courbe de mortalité est en général associé à des événements catastrophiques car sa structure est proche de la courbe démographique d'une population naturelle au sein d'un troupeau. De même, l'étude de séries dentaires et des dates d'éruption dentaire a montré un abattage saisonnier, probablement à la fin du printemps ou au début de l'été. L'action anthropique est également confirmée par l'observation sur certains os de fractures spirales caractéristiques de cassures sur ossements frais, de traces d'impacts, ainsi que des stries de découpes, dues à l'utilisation d'outils par l'homme (Jaubert *et al.*, 2005).



**FIGURE 3.6** – Nucléi en quartz provenant du niveau 4 du site de Coudoulous I (Jaubert *et al.*, 2005).

L'absence de concrétions stalagmitiques dans ce niveau a nécessité de réaliser des datations sur des restes fossiles. Cinq fragments d'os et trois dents ont ainsi été datées, grâce aux méthodes U/Th et ESR, entre 137 et 151 ka pour les restes osseux et entre 140 et 209 ka pour les dents (Jaubert *et al.*, 2001) (Table 3.1). Si l'on considère une incertitude de l'ordre de 15% dans la datation, on obtient grâce à une méthode Monte Carlo un âge médian de  $149 \pm 6$  ka pour le niveau 4. Cet âge correspond à la fin du stade isotopique 6

(MIS 6), ce qui est en accord avec la datation des planchers stalagmitiques inférieurs et supérieurs ainsi qu'avec les restes d'industrie lithique. Il semble donc que l'homme préhistorique qui a utilisé l'aven de Coudoulous I comme piège naturel au cours du Paléolithique moyen soit l'homme de Néanderthal (*Homo neanderthalensis*).

Echantillon	Nature	Age U/Th- ESR (ka)
COUI9501	Os	149 ± 23
COUI9502	Os	137 ± 21
COUI9503	Os	138 ± 21
COUI9504	Os	151 ± 23
COUI9505	Os	145 ± 22
COUI1999	Dent	209 ± 32
COUI9902	Dent	167 ± 26
COUI9903	Dent	140 ± 21

**TABLE 3.1** – Datation du niveau 4 du site de Coudoulous I par méthodes U/Th et ESR sur os et dents de *Bison priscus* (Jaubert *et al.*, 2005).

## 3.2 - ORIGINE, EVOLUTION ET ECOLOGIE DU GENRE *BISON*

---

### 3.2.1 - Phylogénie des Bovinae

Les bisons appartiennent à la classe des mammifères (Mammalia). Les travaux de phylogénie basés sur la morphologie (*e.g.* Shoshani & McKenna, 1998 ; Liu *et al.*, 2001 ; Novacek, 2001) placent les bisons au sein du groupe des ongulés (Ungulata) et plus précisément de l'ordre des Artiodactyla, caractérisés notamment par un nombre paire d'orteils ainsi qu'un astragale en forme de double poulie permettant une grande flexibilité du pied. Cependant, cette classification a été perturbée par le développement de phylogénies moléculaires incluant de nombreux taxons. Des travaux récents (*e.g.* Murphy *et al.*, 2001a ; 2001b ; Lin *et al.*, 2002 ; Amrine-Madsen *et al.*, 2003 ; Waddell & Shelley, 2003 ; Hudelot *et al.*, 2003 ; Nikaido *et al.*, 2003 ; Reyes *et al.*, 2004 ; Springer *et al.*, 2004) placent les bisons au sein du groupe des Laurasiatheria et de l'ordre des Cetartiodactyla, ordre qui regroupe les artiodactyles des phylogénies basées sur la morphologie, les cétacés et les hippopotames. Parmi les Cetartiodactyla, les bisons sont classés au sein du sous-ordre Ruminantia qui regroupe les mammifères ruminants (antilopes, girafes, hippotragues, cervidés, caprins, bovins, ovins...), de la famille des Bovidae et de la sous-famille des Bovinae. Parmi les Bovinae, on trouve également les bovins domestique, les buffles, le zébu, le yack, le banteng, le gaur, l'antilope nilgaut ou l'éland. La définition d'espèces et de genres au sein des Bovinae pose de nombreux problèmes et est sujette à débats entre spécialistes, notamment à cause d'interfécondités entre « espèces ». Selon certains (*e.g.* Van Gelder, 1977 ; Wall *et al.*, 1992 ; Miyamoto *et al.*, 1993) le genre *Bison* ne serait qu'un

sous-genre du genre *Bos*. Le débat de l'assignation des bisons au genre *Bos* ou au genre *Bison* continue entre les partisans d'une approche morphologique ou phénétique et les partisans d'une approche phylogénétique (Winston, 1999 ; Freeman & Herron, 2001).

Il existe à l'heure actuelle deux espèces de bisons dans le monde : le bison d'Amérique du Nord (*Bison bison*) et le bison d'Europe (*Bison bonasus*) également appelé wisent ou żubr. L'espèce *Bison bison* est divisée en deux sous-espèces : (1) *Bison bison bison* (Linnaeus, 1758), le bison des plaines ; et (2) *Bison bison athabasca* (Rhoads, 1897), le bison des forêts. Dans le cas de l'espèce européenne, trois sous-espèces ont été décrites : (1) *Bison bonasus bonasus* (Linnaeus, 1758), le wisent des plaines, qui subsiste actuellement dans la forêt de Białowieża, à la frontière entre la Pologne et la Biélorussie ; (2) *Bison bonasus hungarorum* (Kretzoi, 1946), le wisent des Carpathes ; et (3) *Bison bonasus caucasicus* (Turkin & Satunin, 1904), le wisent du Caucase. Ces deux dernières sous-espèces sont considérées comme éteintes. Là encore, la définition des espèces et sous-espèces fait débat. Pour certains auteurs (e.g. Corbet, 1978 ; Corbet & Hill, 1991), *Bison bison* et *Bison bonasus* pourraient appartenir à la même espèce, et en seraient donc deux sous-espèces. Cependant, la plupart des travaux conservent la classification présentée ci-dessus avec un genre *Bison* distinct du genre *Bos*, deux espèces de bisons et cinq sous-espèces (e.g. McDonald, 1981 ; Meagher, 1986 ; Van Zyll de Jong, 1986). Les études de phylogénie moléculaire, qu'elles soient basées sur l'ADN nucléaire et ribosomal (e.g. Wall *et al.*, 1992 ; Pitra *et al.*, 1997) ou sur l'ADN mitochondrial (e.g. Miyamoto *et al.*, 1989 ; 1993 ; Buntjer *et al.*, 2002 ; Hassanin & Ropiquet, 2004 ; Agnarsson & May-Collado, 2008) montrent que si l'on distingue les genres *Bos* et *Bison*, le genre *Bos* forme alors un groupe paraphylétique. Ces données plaident en faveur d'une intégration du genre *Bison* au sein du genre *Bos*, avec deux nouvelles espèces : *Bos bison* et *Bos bonasus*, même si à l'heure actuelle, pour des raisons notamment historiques, le genre *Bison* est conservé. Dans la plupart des phylogénies des Bovinae proposées à ce jour, les deux espèces de bisons forment un groupe monophylétique avec comme espèce la plus proche, le Yak (*Bos grunniens*). Ce résultat émerge de phylogénies basées sur les caractères morphologiques (e.g. Coolidge, 1940 ; Groves, 1981 ; Geraads, 1992) (Fig. 3.7a-c) mais également dans celles basées sur l'analyse de l'ADN nucléaire (e.g. Wall *et al.*, 1992 ; Pitra *et al.*, 1997 ; Buntjer, 1997 ; Buntjer *et al.*, 2002 ; Verkaar *et al.*, 2004) (Fig. 3.7d). Ces arbres phylogénétiques ont la particularité de présenter une bonne correspondance entre les distances génétiques et les distances géographiques (Lenstra & Bradley, 1999). Cependant, plusieurs études sur des séquences d'ADN mitochondrial ont montré un schéma bien différent, le bison d'Amérique du Nord étant rapproché du Yak alors que le bison d'Europe est rapproché du bétail domestique (Janecek *et al.*, 1996 ; Verkaar *et al.*, 2004 ; Hassanin &

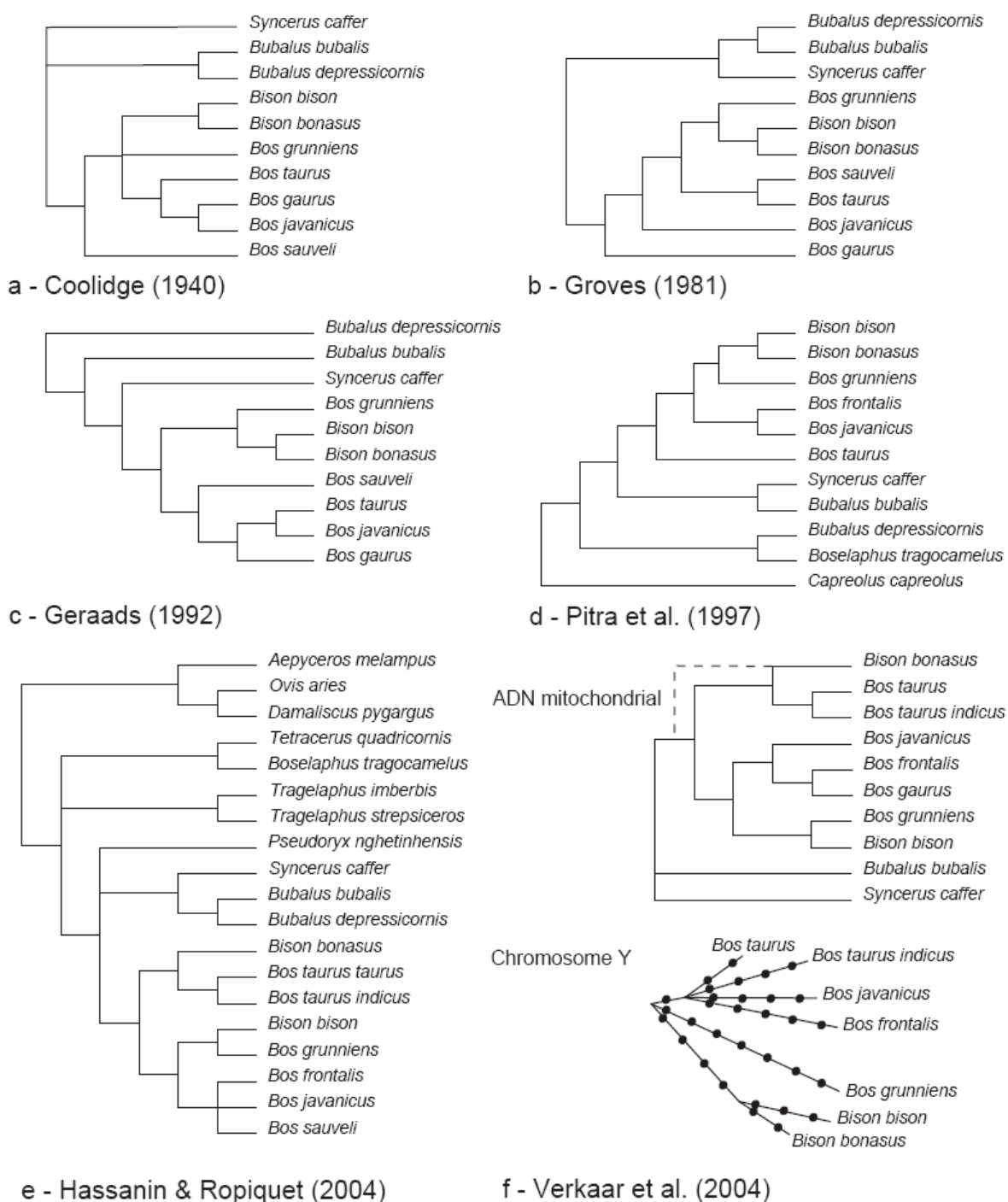


FIGURE 3.7 – Phylogénie morphologique (a-c) et moléculaire (d-f) des Bovinae.

Ropiquet, 2004 ; Agnarsson & May-Collado, 2008) (Fig. 3.7e-f). Pour expliquer ces différences, Buntjer (1997) suggère une conservation d'un polymorphisme ancestral et des évènements de recombinaison qui perturberaient les reconstitutions phylogénétiques. Verkaar *et al.* (2004) ont analysé des séquences de gènes mitochondriaux et de gènes situés sur le chromosome Y afin d'étudier respectivement la lignée femelle et la lignée mâle. Ils obtiennent dans le cas de l'ADN mitochondrial, un arbre avec les deux espèces de

bisons séparées au sein du genre *Bos*, alors que les données sur le chromosome Y font du genre *Bison* un groupe monophylétique avec le Yak comme espèce la plus proche (Fig. 3.7f). Ces travaux leur ont permis de distinguer quatre lignées femelles menant à différentes espèces : (1) bétail domestique (*Bos taurus*) et zébu (*Bos taurus indicus*) ; (2) wisent (*Bison bonasus*) ; (3) bison d'Amérique (*Bison bison*) et yak (*Bos grunniens*) ; et (4) banteng (*Bos javanicus*), gaur (*Bos gaurus*) et gayal (*Bos frontalis*). Ces lignées, dans le cas des bisons, sont en désaccord avec les données sur l'ADN nucléaire, ce qui indique une origine plus complexe des espèces de bisons, avec notamment, possibilité d'intervention de processus d'hybridation ou de « lineage sorting ». Il semble donc préférable d'utiliser la phylogénie basée sur l'ADN nucléaire qui fait des deux espèces de bisons un groupe monophylétique. De plus, d'après Ritz *et al.* (2000), la divergence du genre *Bison* au sein du genre *Bos* serait datée entre 1,23 Ma et 460 ka, alors que les données paléontologiques montrent un âge nettement plus ancien, ce qui suggère la persistance d'hybridations.

### 3.2.2 - Ecologie du bison d'Europe : *Bison bonasus*

Le bison d'Europe (Fig. 3.8) mesure approximativement 3 mètres de long et entre 1,8 et 2,0 mètres au garrot. Il peut peser entre 300 et 900 kilogrammes et sa durée de vie est d'environ une vingtaine d'années à l'état sauvage (*e.g.* Grzimek, 1975 ; Krasinski, 1978). Il vit actuellement dans un habitat composé de forêts et de prairies, se nourrit principalement de feuilles, de brindilles et d'écorce d'arbres, et consomme jusqu'à environ 45 litres d'eau par jour (Ricciuti, 1973). Il se distingue du bison américain par un pelage plus court au niveau du cou, de la tête et de la partie antérieure du corps, par des cornes et une queue plus longues, ainsi que par une couleur plus claire. Le wisent est un animal grégaire qui vit en général en petits groupes de 8 à 13 individus en moyenne. Ces groupes ne correspondent pas à des structures familiales, et sont donc très malléables, les échanges d'individus entre groupes étant fréquents. Il existe également des groupes de bison d'Europe composés uniquement de mâles, mais ces groupes sont en général de très petite taille. De plus, la notion de territorialité est peu marquée chez ces animaux. En effet, le wisent ne défend pas son territoire, et les aires des différents groupes se superposent largement. Lors de la période du rut, d'août à octobre, les mâles combattent en entremêlant leurs cornes, comme les taureaux, et non par des chocs frontaux comme chez le bison d'Amérique. La période de gestation dure 264 jours en moyenne et les femelles donnent naissance à un seul petit à la fois à la fin du printemps (mai-juin) (Krasinski & Raczyński, 1967). Le veau peut courir au bout de trois heures, et est sevré entre le 7<sup>ème</sup> et le 12<sup>ème</sup> mois (Gadbury *et al.*, 2000). La croissance dure environ 6 ans.



**FIGURE 3.8** – *Bison bonasus* et localisation des principales populations réintroduites (d'après IUCN).

Historiquement, l'aire de répartition du wisent recouvrait une grande partie de l'Europe occidentale et centrale, depuis l'Angleterre et la France jusqu'en Russie, et depuis la Suède jusqu'à la Volga et le Caucase. L'expansion des populations humaines a entraîné le déclin des populations de *Bison bonasus*. Il a pratiquement disparu de Gaule au VIII<sup>ème</sup> siècle, du nord de la Suède au XI<sup>ème</sup> siècle et d'Angleterre au XII<sup>ème</sup> siècle. En France, les derniers individus qui subsistaient dans les Ardennes et les Alpes s'éteignirent au cours du XV<sup>ème</sup> siècle. Le dernier spécimen de wisent des Carpathes a été tué en 1790. Les populations de wisent ont décliné continuellement jusqu'à la Première Guerre Mondiale, pendant laquelle les troupes allemandes ont pratiquement totalement exterminé les derniers spécimens de la forêt de Białowieża en Pologne. Le dernier bison d'Europe sauvage a été abattu en Pologne en 1919, et l'espèce n'a survécu qu'en captivité jusqu'à la fin de la Seconde Guerre Mondiale. Depuis 1951, plusieurs programmes ont été lancés pour réintroduire le bison européen en Europe de l'Est, notamment dans la forêt de Białowieża en Pologne, en Biélorussie, dans la réserve naturelle de Prioksko-Terrasny en Russie et dans le Caucase (Fig. 3.8). A l'heure actuelle, on estime la population à environ 3 000 individus vivant en Pologne, Lituanie, Biélorussie, Ukraine, Roumanie, Russie, Slovaquie, Lettonie, Kirghizistan et Moldavie. Des projets de réintroduction sont également à l'étude en Allemagne et aux Pays-Bas. Tous ces animaux proviennent de seulement deux lignées. Certains troupeaux descendent d'un groupe de sept *Bison bonasus bonasus*, alors que les autres troupeaux descendent d'un groupe de douze autres animaux dont peut-être un spécimen de *Bison bonasus caucasicus*. La très faible diversité génétique causée par la quasi-extinction de l'espèce nécessite une forte surveillance des troupeaux réintroduits (Pucek *et al.*, 2004). Le bison d'Europe est d'ailleurs considéré par l'IUCN (International

Union for Conservation of Nature) comme espèce « vulnérable ». De plus, une partie des animaux réintroduits ne sont pas des bisons d'Europe au sens strict. En effet, différentes tentatives d'hybridation ont été réalisées après la Seconde Guerre Mondiale. Ainsi, une partie des bisons du Caucase occidental sont en réalité des hybrides de *Bison bonasus* et de *Bison bison* (Kraśiński, 1978 ; Pucek, 1984 ; 1986 ; 1991), alors qu'une partie des bisons de la forêt de Białowieża sont des hybrides entre *Bison bonasus* et du bétail, ces hybrides étant également appelés żubroń (Ward *et al.*, 1999).

### 3.2.3 - Ecologie du bison d'Amérique du Nord : *Bison bison*

Le bison d'Amérique du Nord mesure entre 2,1 et 3,5 mètres de long, pour une hauteur au garrot comprise entre 1,7 et 1,9 mètres et un poids allant de 400 kilogrammes jusqu'à une tonne (Fig. 3.9). Son pelage sur la partie antérieure du corps est plus long que chez le bison d'Europe alors que celui de la queue est plus court. De plus, ses cornes sont plus courtes et moins courbées. Son milieu de vie correspond généralement à un habitat de type prairie et les bisons nord-américains se nourrissent principalement d'herbe et de carex. L'accouplement a lieu en août et septembre, et la période de rut donne lieu à des combats entre mâles essentiellement à base de charges et de chocs frontaux. La gestation dure en moyenne 285 jours, et la femelle donne naissance à un unique petit. Le sevrage a lieu avant le 12<sup>ème</sup> mois et les jeunes bisons sont matures à partir de trois ans. Comme chez le bison d'Europe, les principales menaces pour le bison d'Amérique, si l'on exclut l'homme, sont les loups et les ours, notamment le grizzly, qui cependant s'attaquent rarement aux adultes, mais plutôt aux jeunes et aux individus âgés ou blessés.

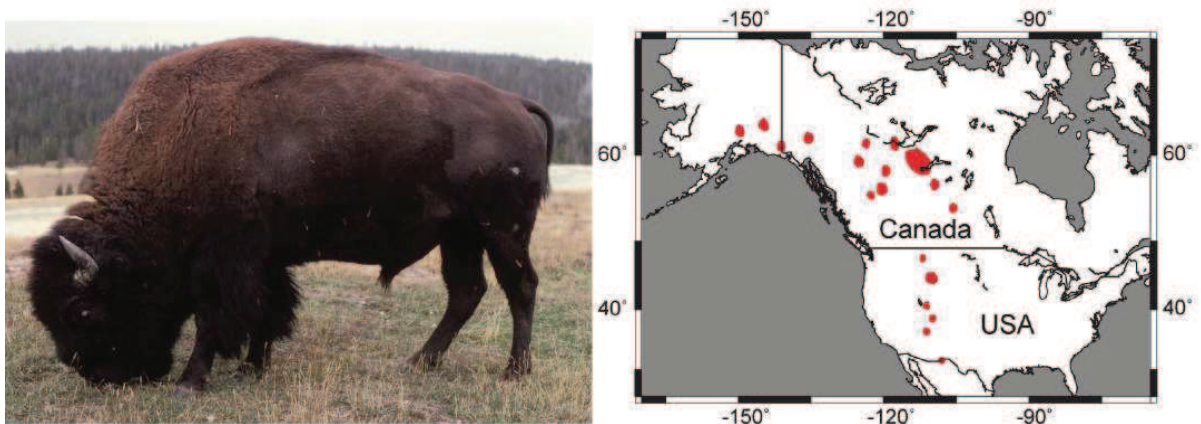


FIGURE 3.9 – *Bison bison* et localisation des principales populations (d'après IUCN).

L'aire de répartition géographique de *Bison bison* s'étendait, avant la colonisation de l'Amérique du Nord par les Européens, du Nord du Canada (Great Slave Lake) jusqu'au Mexique en passant par la quasi-totalité du territoire des Etats-Unis (Fig. 3.9). La population de bisons avant la colonisation est estimée à environ cinquante millions de têtes. Avant le

XIX<sup>ème</sup> siècle, les bisons se réunissaient en gigantesques troupeaux pouvant atteindre des milliers ou des dizaines de milliers d'individus lors de grandes migrations, sur plusieurs centaines de kilomètres de distance, en général en direction du sud, à la recherche de meilleures pâtures pour l'hiver. L'étude des pistes laissées par ces troupeaux gigantesques de bisons a permis de mettre en évidence une direction préférentielle vers le Sud, même si certaines pistes sont orientées Est-Ouest. Cependant, au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle, les bisons ont été massacrés en Amérique du Nord, notamment pour affaiblir les populations indiennes et les cantonner dans leurs réserves, ou pour les commerces des peaux et des langues, ou encore pour faciliter les cultures et l'élevage de leurs troupeaux par les fermiers en éliminant la compétition. En 1890, la population de bisons des plaines était réduite à quelques centaines d'animaux environ. Au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, des efforts privés et gouvernementaux ont permis de rétablir en partie ces populations, et aujourd'hui, on estime leur nombre à environ 250 000-350 000 individus. Cependant, la plupart de ces animaux proviennent de troupeaux élevés en captivité et réintroduits. Seul le troupeau de Yellowstone provient d'animaux ayant toujours vécu à l'état sauvage. A l'heure actuelle, les mâles vivent isolés ou alors en petits groupes comme chez *Bison bonasus*, et ne rejoignent les groupes de femelles que durant la période de reproduction. Les groupes de femelles atteignent en général 50-60 individus, d'après une étude de Lott (1974) sur les populations du Montana (USA).

Comme pour les populations de *Bison bonasus*, le génome de la plupart des groupes de *Bison bison* a été pollué par des croisements et des hybridations avec du bétail domestique (Polzhien *et al.*, 1995 ; Ward *et al.*, 1999 ; Halbert *et al.*, 2005). A l'heure actuel, des études génétiques ont montré qu'il ne subsiste que quatre groupes d'animaux non contaminés par des croisements, dans le Yellowstone National Park (Wyoming, Montana, Idaho, USA), dans les Henry Mountains (Utah, USA), dans le Wind Cave National Park (South Dakota, USA) et sur Elk Island (Alberta, Canada), mais malheureusement, trois d'entre eux souffrent de la brucellose. Seulement 12 000 à 15 000 bisons ne présenteraient aucun gène de bétail d'après certains travaux sur l'ADN mitochondrial, mais ce type d'étude ne concernant que la lignée femelle, il est possible que ce nombre soit encore plus faible. De même, le génome de la sous-espèce *Bison bison athabascaae* a été contaminé lors de l'introduction de nombreux individus de *Bison bison bison* dans l'ouest du Canada. A l'heure actuelle, seul un groupe de quelques centaines de bisons des forêts découvert en Alaska en 1957 semble relativement préservé.



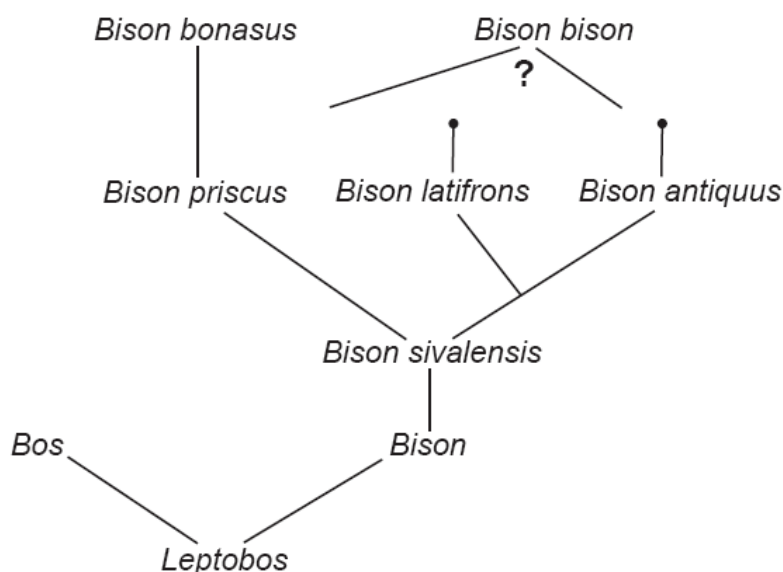
### 3.2.4 - Position phylogénétique et paléoécologie du bison des steppes : *Bison priscus*

Le genre *Bison* comprend, en plus des deux espèces actuelles, douze espèces fossiles, aujourd'hui éteintes (Geraads, 1992 ; McKenna & Bell, 1997 ; Nowak, 1999 ; Lott, 2002) : (1) *Bison priscus* (Bojanus, 1827) qui a peuplé les steppes d'Europe, d'Asie et d'Amérique du Nord au cours du Pléistocène ; (2) *Bison latifrons* (Harlan, 1825) du Pléistocène d'Amérique du Nord ; (3) *Bison [bison] antiquus* (Leidy, 1852) d'Amérique du Nord, entre 22 000 et 10 000 ka ; (4) *Bison [bison] occidentalis* du Pléistocène d'Amérique du Nord également et qui s'éteint vers 5 000 ka ; (5) *Bison menneri* (Sher, 1997) du Pléistocène d'Untermassfeld en Allemagne ; (6) *Bison palaeosinensis* (Teilhard & Piveteau, 1930) de Chine ; (7) *Bison shoetensacki* (Freudenberg, 1914) d'Europe ; (8) *Bison sivalensis* (Falconer, 1878) d'Inde et du Pakistan ; (9) *Bison tamanensis* (Vereshchagin, 1959) de Russie ; (10) *Bison voigtstedtensis* (Fisher, 1965) d'Europe de l'Ouest ; (11) *Bison alaskensis* (Rhoads, 1897) ; (12) *Bison crassicornis* (Richardson, 1854) d'Amérique du Nord. Les distinctions entre les différentes espèces et leurs relations phylogénétiques entre elles et avec les autres Bovinae sont encore mal connues à l'heure actuelle, et la validité de plusieurs espèces est sujette à caution. Certains auteurs suggèrent, par exemple, de rassembler toutes les formes du Pléistocène supérieur dans l'espèce *Bison priscus*, les variations observées étant interprétées comme variations géographiques et chronologiques.

L'origine du genre *Bison* semble remonter au Pliocène supérieur / Pléistocène inférieur. Les premières espèces de bisons sont *Bison sivalensis* de l'Inde et du Pakistan et *Bison palaeosinensis* de Chine. Ces formes plus petites et plus fines que les bisons actuels se sont étendues à toute l'Eurasie (*Bison tamanensis*, *Bison voigtstedtensis*, *Bison schoetensacki*). Ensuite, une forme de taille nettement plus grande est apparue : *Bison priscus*, le bison des steppes. Son aire de répartition paléobiogéographique comprenait l'Eurasie, depuis l'Espagne jusqu'à la Sibérie, mais également l'Amérique du Nord. *Bison priscus* qui est apparu au cours du Pléistocène, il y a environ 900 000 ans, s'est éteint au début de l'Holocène. Des formes de plus grande taille se sont développées en Amérique du Nord (*Bison latifrons*). Puis la taille des bisons a diminué, que ce soit en Amérique du Nord avec les formes *Bison antiquus*, *Bison crassicornis* ou *Bison occidentalis* puis finalement *Bison bison*, ou en Europe avec *Bison bonasus* (Guthrie, 1990).

Les relations phylogénétiques entre les différentes espèces fossiles de bisons sont également discutées. McDonald (1981) dresse un arbre phylogénétique basé sur des caractères morphologiques dans lequel une espèce ancestrale, *Bison sivalensis*, donnerait naissance à deux branches distinctes, l'une menant à *Bison priscus*, et l'autre menant à *Bison latifrons* et *Bison antiquus*. *Bison bonasus* descendrait, selon cet arbre phylogénétique, de *Bison priscus* alors que l'ancêtre de *Bison bison* serait probablement

*Bison priscus*, mais les relations avec *Bison latifrons* et *Bison antiquus* restent confuses (Fig. 3.10). D'autres auteurs interprètent plutôt une partie des espèces de bisons fossiles comme de la diversité géographique et chronologique autour d'une seule espèce (Flerov, 1967 ; 1977 ; Guthrie, 1970 ; 1980 ; Wilson, 1975 ; 1978). Des analyses d'ADN mitochondrial de bisons fossiles du Pléistocène de Sibérie et d'Amérique du Nord, datés entre 10 et 60 ka par datation Carbone 14, ont montré que les populations nord-américaines actuelles sont plus proches des bisons fossiles d'Amérique du Nord (Douglas, 2006).



**FIGURE 3.10** – Phylogénie du genre *Bison* (d'après McDonald, 1981 in Douglas, 2006).

En plus des connaissances sur la position phylogénétique du bison des steppes (*Bison priscus*), la découverte des restes de bisons congelés en Alaska et en Sibérie a révélé certains aspects de l'écologie de ces animaux disparus. La plus célèbre et la mieux étudiée de ces « momies » est celle surnommée « Blue Babe », découverte en 1979 dans une mine d'or au nord de Fairbanks, dans l'Alaska (USA) (Fig. 3.11). Le surnom de l'animal provient de la couleur bleue donnée par les argiles dans lesquelles la carcasse était enfouie. L'étude de ce spécimen a notamment permis de déterminer les causes de la mort de l'animal, tué par des lions, ainsi que certaines techniques de chasse des lions du Pléistocène. De plus, ce spécimen a apporté des informations sur le bison des steppes (Guthrie, 1990). Le pelage de *Bison priscus* au niveau des membres et de la tête était plus court que celui de *Bison bison* et ressemblait davantage à celui de *Bison bonasus*. La queue était plus courte que celle des deux espèces actuelles. Le pelage au niveau de la tête, de la queue et des pattes antérieures était très sombre, alors que celui qui couvrait le dos était plutôt brun-ocre (« rusty brown » ; « reddish brown »). Une autre momie a été décrite (Flerov, 1977) et montre une coloration plus claire des différentes parties du corps.



**FIGURE 3.11** – « Blue Babe », un bison des steppes momifié (Guthrie, 1990).

Cependant, cette momie provenant de Sibérie, il est possible que ces variations soient dues à des différences locales ; ou alors à un dimorphisme sexuel, la momie russe étant celle d'une femelle de 2-3 ans alors que « Blue Babe » était un mâle adulte âgé de 8 ans environ, d'après les stries de croissance de ses cornes et l'usure de ses dents. La comparaison avec les peintures des grottes préhistoriques de France et d'Espagne permet de mettre en évidence de petites différences entre les populations de bisons des steppes des deux continents (Fig. 3.12). Ces différences de pelages ne sont pas surprenantes puisque l'on en observe également à l'heure actuelle entre les différences sous-espèces et populations de bisons. Le pelage des animaux peints est similaire à celui de « Blue Babe » avec une tête, des membres, un ventre, une bosse et une queue très sombre et le reste du corps brun-rouge. La préservation de la kératine des cornes de « Blue Babe » semble indiquer qu'elles étaient de couleur sombre. Leur taille est supérieure à celles des bisons actuels, mais elles se placent parmi les valeurs basses de la gamme de variation chez *Bison priscus*. Les sabots, quant à eux, sont similaires en taille et en forme à ceux des bisons modernes. En l'absence de la bosse, les tentatives de reconstitution menées par Guthrie (1990) lui ont permis de suggérer que la tête du bison des steppes était maintenue en position relativement haute par rapport au bison d'Amérique, mais assez similaire à ce qu'on observe chez le bison d'Europe ainsi que sur les peintures réalisés par les hommes préhistoriques en France et en Espagne. En ce qui concerne le comportement des bisons en période de reproduction, plusieurs indices suggèrent des combats fréquents et violents entre mâles. Chez les bisons d'Amérique actuels, les mâles chargent tête contre tête avec de violents chocs frontaux, alors que chez les bisons européens, les mâles entremêlent leurs cornes et se battent en poussant leur adversaire. Les indices concernant *Bison priscus* semblent suggérer un mode de combat différent de celui de *Bison bison*, notamment grâce à l'étude des cornes de nombreux spécimens fossiles et de la structure des os du crâne au niveau du front. Les joutes entre mâles étaient probablement constituées d'une succession

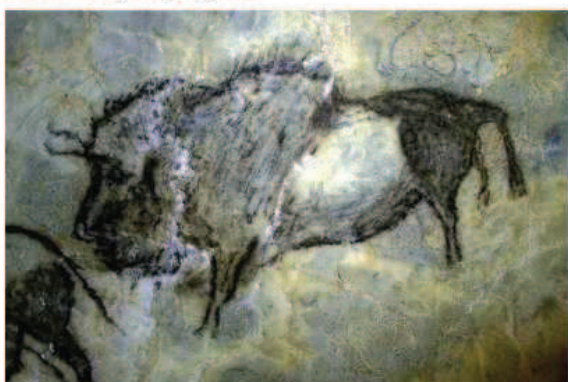
de charges sur de très courtes distances, poussées et combat pendant lequel les animaux essayaient de blesser l'adversaire avec leurs longues cornes.



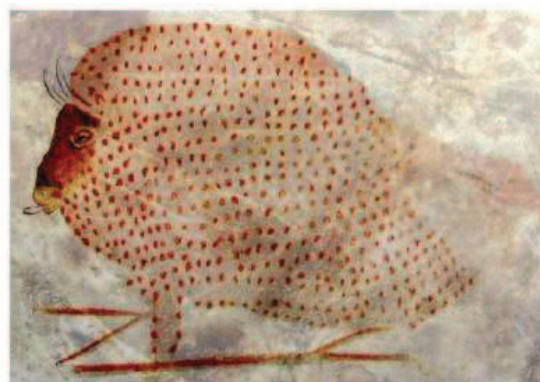
Altamira, Espagne



Altamira, Espagne



Santimamine, Espagne



Marsoulas, France



Niaux, France



Lascaux, France



La Madeleine, France

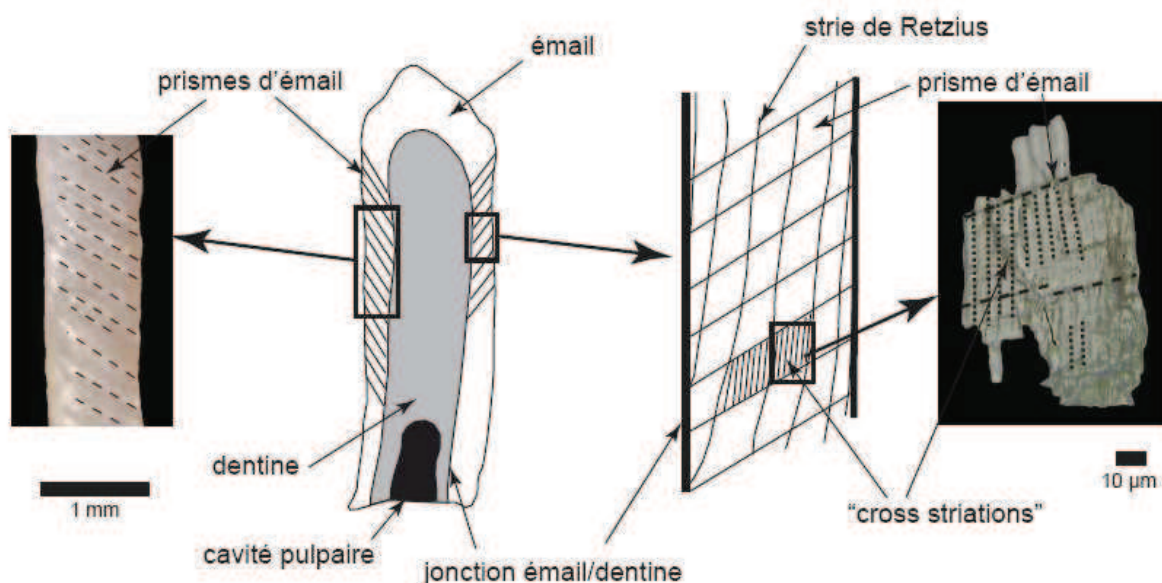
**FIGURE 3.12** – Le bison des steppes dans l'art préhistorique (peintures pariétales et gravure).

En ce qui concerne le régime alimentaire des bisons, les deux espèces actuelles ont des alimentations très différentes : les bisons d'Amérique sont des brouteurs (« grazers »), les herbes constituant en général 80 à 90% de leur régime alimentaire (Meagher, 1971 ; Peden *et al.*, 1974 ; Hansen, 1976 ; Hubbard & Hansen, 1976 ; Vavra & Sneva, 1978 ; Van Vuren, 1984), alors que les bisons d'Europe consomment principalement des feuilles, des brindilles et de l'écorce (« browsers ») (Borowski *et al.*, 1967). L'étude des fragments de plantes prélevés dans les cavités en entonnoir au sommet de molaires de 44 fossiles de *Bison priscus* a montré que 80 % des restes végétaux proviennent de graminées, contre seulement 10 % de dicotylédones, 7 % de bois et d'écorce et 3 % de mousses. Ce régime alimentaire de type « grazer » chez les bisons des steppes de l'Alaska est confirmé par l'étude de l'usure dentaire de 13 molaires de *Bison priscus* du gisement de La Berbie daté du Paléolithique moyen/supérieur (Dordogne, France) par Merceron et Madelaine (2006). En effet, les résultats de l'analyse en composantes principales réalisée dans cette étude placent les valeurs de *Bison priscus* dans la gamme de variation des « grazers » actuels.

### 3.2.5 - Croissance et minéralisation des dents de Bovinae

Les dents de bovidés constituent un excellent matériel pour l'enregistrement des variations saisonnières comme l'ont montré différentes études (*e.g.* Fricke & O'Neil, 1996 ; Fricke *et al.*, 1998a ; Gadbury *et al.*, 2000 ; Zazzo *et al.*, 2002 ; Balasse *et al.*, 2003 ; Higgins & MacFadden, 2004 ; Sharma *et al.*, 2004 ; Zazzo *et al.*, 2005 ; Merceron *et al.*, 2006). Cet enregistrement est permis par le mode de formation et de croissance de la dent. Les bovinés ont des dents de type hypsodonte, à haute couronne. La croissance se fait à deux niveaux : (1) du collet vers l'apex de la dent, mais également (2) depuis la limite entre l'émail et la dentine vers la surface de la dent (Hillson, 1992) (Fig. 3.13). Chez les grands mammifères bovinés actuels, ces taux de croissance sont de l'ordre de, respectivement, 1 mm/semaine et 1 mm/mois (Kohn *et al.*, 2002). Ce mode de croissance des prismes de l'émail dentaire par incréments se manifeste par la présence de stries de Retzius dans l'émail qui forment un angle d'environ 5 à 10° par rapport à la limite entre émail et dentine, ainsi que de « cross striation » qui correspondent à des incréments journaliers (Fig. 3.13). La partie la plus ancienne de la couronne se situe du côté de l'apex, alors que les parties les plus jeunes se trouvent à la limite entre la couronne et la racine. Chez les bisons actuels ou chez le bétail, la croissance des différents types de dents dure environ un an pendant lequel, les incréments d'émail enregistrent les variations du  $\delta^{18}\text{O}$  des fluides corporels de l'animal. Cependant, l'abrasion du sommet de la dent lors de la mastication tout au long de la vie de l'animal entraîne une perte d'informations. Le taux d'usure des dents de bisons actuels a été étudié par Haynes (1984) qui a déterminé une valeur moyenne de 1.7 millimètres par an pour la première molaire de *Bison bison*. D'autres travaux sur des restes

de bisons fossiles provenant du site préhistorique du Vore Buffalo Jump (Wyoming, USA) ont permis de déterminer des valeurs plus élevées, de l'ordre de 3,5 – 3,8 millimètres par an (Reher & Frison, 1980).



**FIGURE 3.13** – Croissance de l'émail dentaire chez les bovidés (modifié d'après Poure, 2005). Observation à la loupe binoculaire (gauche) et au microscope optique (droite).

Une autre caractéristique de la dentition des bovinés est la séquence de formation des dents, et notamment des molaires et prémolaires. En effet, les dents des bovinés ne se développent pas toutes simultanément. Les séquences de formation des dents de *Bison bison* (Gadbury *et al.*, 2000) et de *Bos taurus* (Fricke & O'Neil, 1996) sont très similaires (Fig. 3.14). Dans les deux cas, la séquence commence par la formation de la m1 in utero, à la fin de l'hiver précédant la naissance de l'animal. La croissance et la minéralisation de la m2 se déroule, quant à elle, durant la majeure partie de la première année de l'animal, été à été. La m3 et les trois prémolaires (p2, p3 et p4) se développent pendant la deuxième année de la vie de l'animal. Ainsi, l'ensemble de la dentition du bison est formée au bout de 2 à 2.5 années. Les dents m1 et de la m2 croissent successivement, les m2 et m3 ont une période de croissance commune de 2 à 3 mois (Wegrzyn & Serwatkas, 1984 ; Gadbury *et al.*, 2000) (Fig. 3.14).

Ces diverses informations permettent de sélectionner le matériel dentaire afin d'obtenir un enregistrement des variations saisonnières le plus complet possible. Tout d'abord, il est nécessaire de sélectionner les dents qui se trouvent dans le meilleur état de préservation, de manière à éviter que l'altération diagénétique efface le signal isotopique d'origine. Ensuite, il est préférable de sélectionner des dents dont la croissance est achevée, afin d'avoir un enregistrement au sein de la dent le plus long possible, tout en

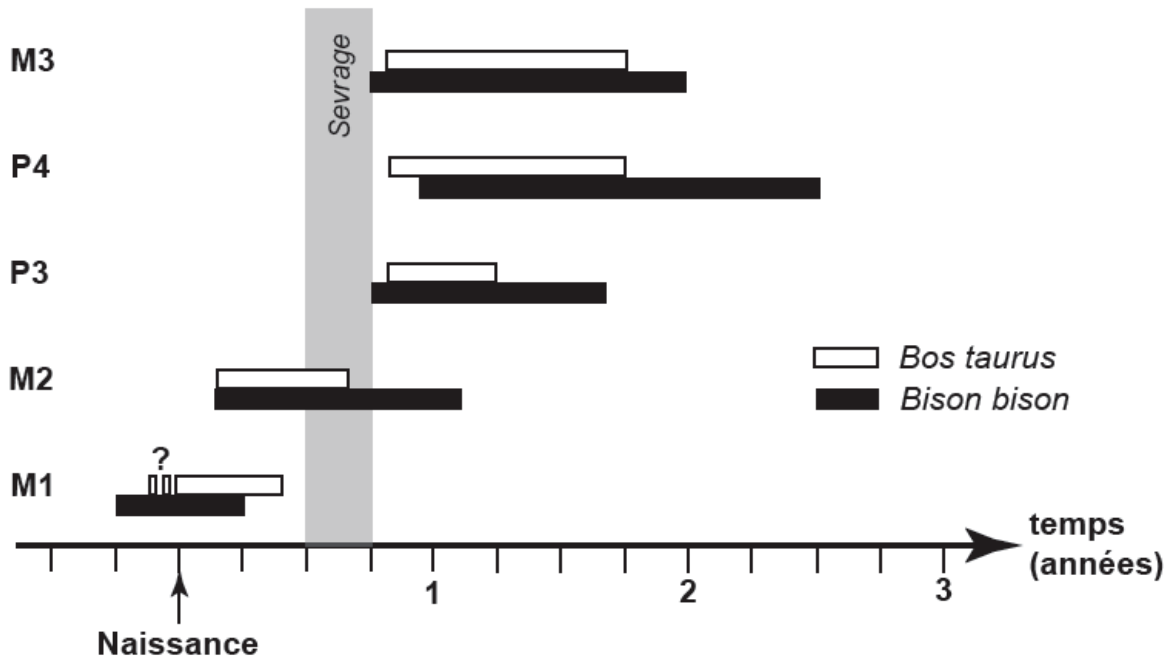


FIGURE 3.14 – Séquence de croissance des dents chez *Bos taurus* et *Bison bison* (d'après Fricke & O'Neil, 1996 / Gadbury *et al.*, 2000).

excluant les dents d'individus âgés chez lesquels l'abrasion lors de la mastication a éliminé une partie du signal. De plus, plutôt que de sélectionner un seul type de dents, qui ne permet que l'enregistrement d'une année, il est intéressant d'analyser des dents provenant d'une même série dentaire m1-m2-m3 afin d'obtenir les variations saisonnières sur une période plus longue, d'environ 2 à 3 ans.

### 3.3 - MATERIEL ET METHODE

Au cours de cette étude, neuf dents de *Bison priscus* provenant toutes de la couche 4 du site de Coudoulous I ont été analysées (Fig. 3.15). Contrairement aux fragments osseux présents en abondance dans cette couche 4 et qui sont souvent très mal préservés voire pulvérulents, les restes dentaires sont en général très bien préservés avec occasionnellement des séries dentaires encore en contact. La dénomination des spécimens correspond à la position de la dent selon la nomenclature (Smith & Dodson, 2003) et au numéro affecté à l'échantillon lors des excavations. Parmi ces neuf dents, toutes correspondent à des dents de la mâchoire inférieure, et de plus, trois ont été retrouvées en connexion, bien que l'os de la mâchoire ait disparu, et appartiennent donc à un seul et même individu (m1-371, m2-371 et m3-371). Les autres dents (une p3, une p4, deux m2 et deux m3) correspondent vraisemblablement à différents animaux. Le développement complet, la faible usure de l'apex et l'absence de racine des dents analysées montrent qu'elles appartenaient toutes à de jeunes adultes (probablement 3 à 5 ans).

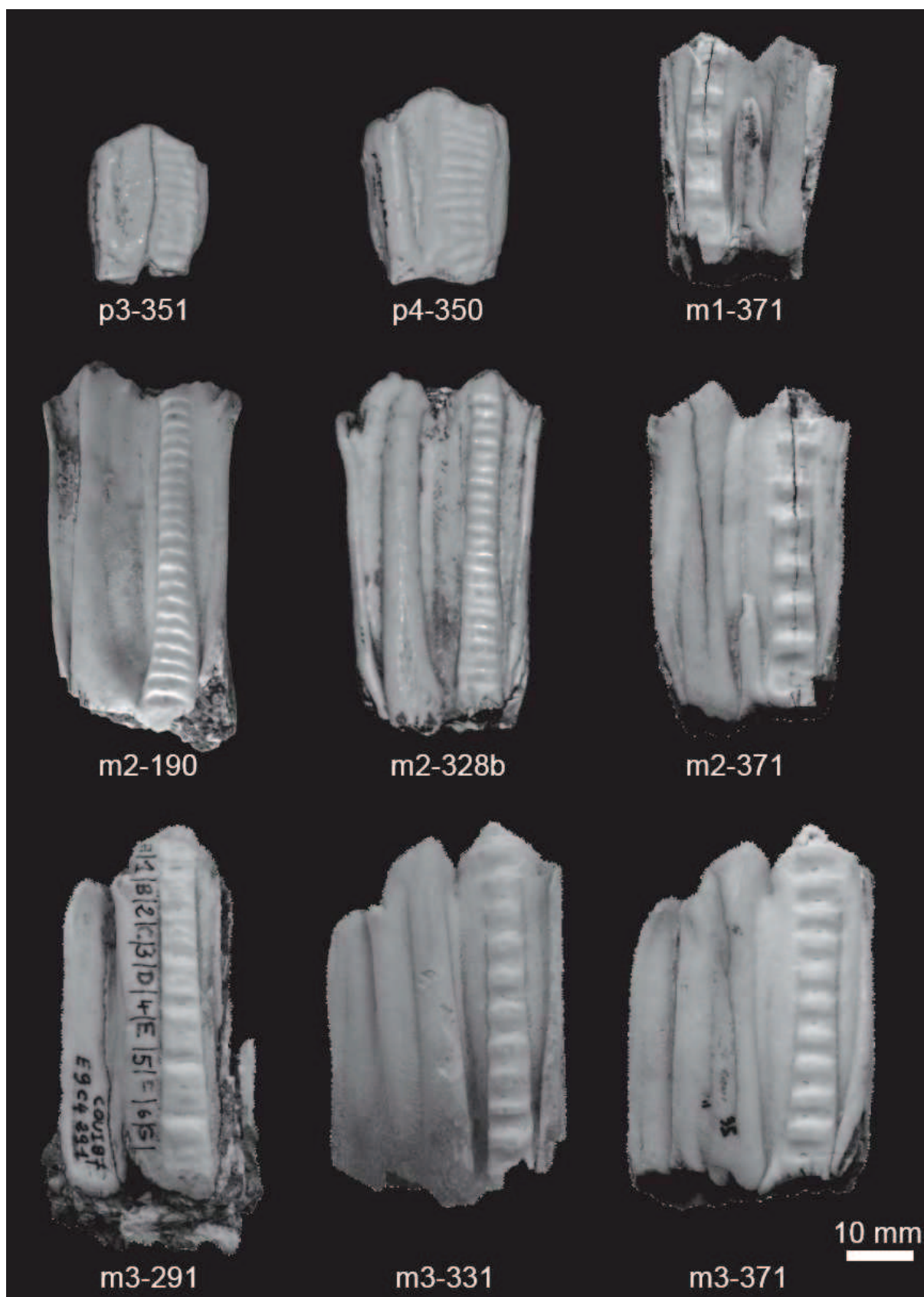
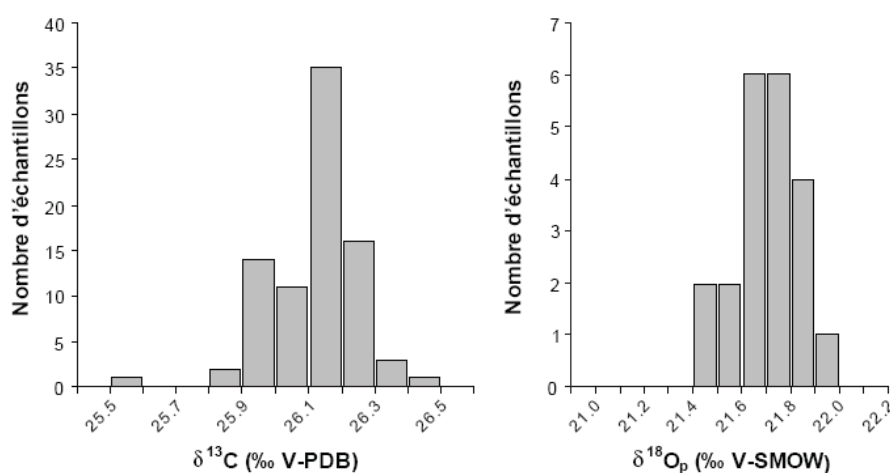


FIGURE 3.15 – Dents échantillonnées de *Bison priscus* provenant du niveau 4 du site de Coudoulous I Nord.



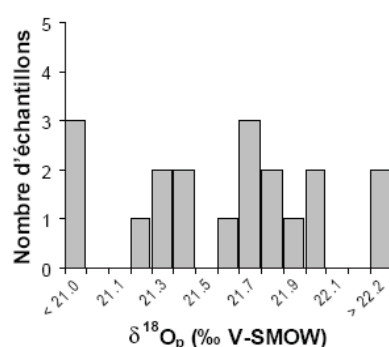
De manière à étudier les variations saisonnières enregistrées au cours de la croissance de la dent, l'échantillonnage a été réalisé en prélevant des échantillons de poudre d'émail le long de l'axe de croissance de la dent, du cervix jusqu'à l'apex (Fig. 3.15). Le prélèvement a été réalisé grâce à une mini-perceuse ©Dremel équipée d'une pointe diamantée. Chaque prélèvement a été effectué perpendiculairement à l'axe de croissance de la dent, ce qui permet de minimiser la durée moyennée dans l'échantillon, et le long de la cuspide la plus haute et la mieux préservée, selon la méthode employée conventionnellement (e.g. Bryant *et al.*, 1996 ; Fricke & O'Neil, 1996). La présence de cément sur certaines des dents a nécessité le décapage de cette couche pour atteindre l'émail sous-jacent.

Parmi les neuf dents étudiées, cinq ont été analysées par Kellie Poure dans le cadre de son stage de Master 2 (Poure, 2005). Pour chacune de ces dents (m1-371 ; m2-371 ; m3-371 ; m3-291 ; m3-331), entre cinq et dix échantillons de 40 milligrammes environ de poudre d'émail ont été prélevés. La préparation des échantillons a été réalisée selon le protocole de chimie en phase liquide décrit par Crowson *et al.* (1991) et légèrement modifié par Lécuyer *et al.* (1993). Ensuite, le rapport isotopique de l'oxygène des cristaux de phosphate d'argent  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  a été mesuré selon le protocole décrit par O'Neil *et al.* (1994) et modifié par Lécuyer *et al.* (1998) (Section 2.1). Le rapport isotopique du gaz ainsi obtenu est mesuré grâce au spectromètre de masse PRISM II™ du laboratoire UMR 5125 PEPS de l'Université Claude Bernard – Lyon 1. Des analyses du  $\delta^{18}\text{O}$  du standard SRM 120c ont été réalisées de manière répétée, afin de vérifier la reproductibilité des mesures, et ont donné une valeur moyenne de  $21,7 \pm 0,1 \text{ ‰}$  ( $n=10$ ) (Fig. 3.16). L'analyse du  $\delta^{13}\text{C}$  donne une valeur de  $-26,12 \pm 0,13 \text{ ‰}$  ( $n=84$ ) (Fig. 3.16), ce qui confirme la bonne reproductibilité des extractions par pyrolyse sous vide. L'incertitude analytique sur les mesures de  $\delta^{18}\text{O}$  effectuées est de  $0,2 \text{ ‰}$ .



**FIGURE 3.16** – Reproductibilité des échantillons de SRM 120c préparés selon le protocole de Lécuyer *et al.* (1993).

Les quatre autres dents de *Bison priscus* ont été analysées après miniaturisation du protocole de chimie en phase liquide réalisée au cours de cette thèse (Chapitre 2). Cela a permis de multiplier par deux le nombre de prélèvements par dent. Ainsi, entre dix et vingt-et-un échantillons de 3-4 mg ont été prélevés le long des dents p3-351, p4-350, m2-190 et m2-328b. La préparation des cristaux de phosphate d'argent a été réalisée selon le protocole décrit précédemment (Section 2.2.8). L'analyse des échantillons de phosphate d'argent a été réalisée selon le protocole décrit par Lécuyer *et al.* (2007) (Section 2.4) grâce à un analyseur élémentaire EuroVector EA3028-HT™ couplé à un spectromètre de masse GV IsoPrime™ par un flux continu d'hélium. Les analyses répétées de standard SRM 120c donnent une valeur de  $21,5 \pm 0,7 \text{ ‰}$  ( $n=19$ ) (Fig. 3.17). L'analyse de 2 à 7 capsules par échantillon montre une incertitude de  $0,27 \pm 0,11 \text{ ‰}$ .



**FIGURE 3.17** – Reproductibilité des échantillons de SRM 120c préparés selon le protocole de Bernard *et al.* (2009).

De plus, dans le but de comparer le climat qui régnait à Coudoulous il y a 150 000 ans au climat actuel, des données de  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations et de température provenant de la localité de Villars dans le département de la Dordogne (France) ont été utilisées (Table 3.2). La commune de Villars se situe à 130 kilomètres environ au Nord-Ouest du site de Coudoulous, et à une altitude de 180 mètres. Les échantillons d'eau météorique ont été collectés et analysés par Dominique Genty (LSCE) et les données de température ont été collectées et homogénéisées par Météo France. Les analyses isotopiques de l'eau de pluie ont été réalisées au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE, Gif/Yvette) selon le protocole d'équilibration eau /  $\text{CO}_2$  décrit par Horita *et al.* (1989) grâce à un spectromètre de masse THERMO Finnigan MAT 252. La reproductibilité des mesures est de l'ordre de  $0,05 \text{ ‰}$ .

Mois	Température Villars (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ Villars (V-SMOW ‰)	Température Bergerac (°C)
Jan.	5,1	-8,0	5,0
Fév.	5,4	-7,9	6,1
Mar.	8,6	-7,1	8,9
Avr.	10,0	-6,1	11,4
Mai	14,1	-5,2	15,0
Juin.	17,3	-4,6	18,4
Juil.	18,3	-4,6	20,3
Août.	18,8	-5,0	20,2
Sep.	15,7	-5,9	17,6
Oct.	12,7	-6,9	13,6
Nov.	8,1	-7,8	8,7
Déc.	5,1	-8,0	5,8

**TABLE 3.2** –  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations et températures mensuels à Villars et Bergerac (Dordogne, France) (Bernard *et al.*, 2009).

### 3.4 - RESULTATS

#### 3.4.1 - Reconstitution du signal isotopique intra- et inter-dents

Les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  des phosphates des différentes dents étudiées varient entre 15,0 ‰ et 19,1 ‰ (Table 3.3). De plus, on observe des variations intra-dent le long de l'axe de croissance, pour chacun des spécimens analysés (Fig. 3.18). La gamme de variations au sein des différentes dents est comprise entre 1,6 ‰ (m3-331) et 3,5 ‰ (m2-328b). Cette amplitude est nettement supérieure à l'incertitude analytique qui est de l'ordre de 0,3 ‰. Si l'on compare les valeurs maximales des différentes dents, on constate qu'elles se situent toutes entre 17,5 et 19,1 ‰, avec une valeur moyenne de  $18,2 \pm 0,5$  ‰. Les valeurs minimales, se situent toutes entre 15,0 et 16,5 ‰, à l'exception de p3-351 (17,3 ‰), avec une moyenne de  $15,7 \pm 0,5$  ‰. Les variations de  $\delta^{18}\text{O}$  intra-dent semblent donc relativement similaires d'une dent à l'autre.

La très grande similitude entre les séquences de formation des dents chez le bétail domestique (Fricke & O'Neil, 1996) et chez le bison d'Amérique du Nord (Gadbury *et al.*, 2000) (Fig. 3.14) permet de supposer que cette séquence était identique chez le bison des steppes. En effet, *Bos taurus* est plus éloigné phylogénétiquement de *Bison priscus* que *Bison bison* et pourtant la séquence de croissance des dents est identique. Ainsi, en faisant l'hypothèse d'une séquence similaire chez le bison des steppes, on peut tenter d'assembler les signaux isotopiques enregistrés dans les dents d'un même individu. Cette méthode a déjà été employée avec succès par Kohn *et al.* (1998) sur des dents de gazelles, Zazzo *et al.* (2002) sur des dents de *Tragoportax* ou Merceron *et al.* (2006) sur des dents de bovidés.

Echantillon	Distance /racine (mm)	Distance composite (mm)	$\delta^{18}\text{O}_p$ (V-SMOW ‰)
<b>P3-351</b>	1,0	109,5	18,9
	3,5	107,0	17,7
	5,5	105,0	17,3
	7,5	103,0	18,0
	9,5	101,0	19,1
	11,0	99,5	18,8
	13,0	97,5	18,8
	15,5	95,0	17,9
	17,0	93,5	18,6
	19,0	94,5	18,6
<b>P4-350</b>	4,0	124,0	16,1
	7,0	121,0	16,6
	9,5	118,5	16,7
	12,0	116,0	17,2
	14,5	113,5	17,6
	17,0	111,0	17,9
	19,0	109,0	18,2
	21,5	106,5	17,7
	24,0	104,0	17,5
	26,0	102,0	18,4
28,5	99,5	18,3	
<b>M1-371</b>	7,0	33,0	16,0
	15,5	24,5	15,4
	24,0	16,0	15,6
	31,5	8,5	17,0
	40,0	0,0	17,9
<b>M2-371</b>	6,0	79,5	16,3
	13,5	72,0	15,7
	19,5	66,0	16,9
	25,5	60,0	17,6
	33,5	52,0	18,0
	41,0	44,5	17,2
	47,0	38,5	16,7
	53,5	32,0	15,9
<b>M2-190</b>	5,0	85,0	15,6
	8,0	82,6	15,5
	10,5	80,6	15,8
	13,0	78,6	16,0
	15,5	76,5	15,9
	18,0	74,5	15,8
	20,5	72,5	15,8
	23,0	70,5	16,4
	26,0	68,0	15,6
	28,5	66,0	16,1
	31,5	63,6	16,9
	34,0	61,5	17,6
	36,5	59,5	17,4
	39,0	57,5	17,1
	42,0	55,1	17,3
	44,0	53,4	17,5
46,5	51,4	18,4	

Echantillon	Distance /racine (mm)	Distance composite (mm)	$\delta^{18}\text{O}_p$ (V-SMOW ‰)
<b>M2-190</b>	48,5	49,8	18,0
	51,5	47,4	18,2
	54,0	45,3	18,1
	56,5	43,3	18,2
<b>M2-328b</b>	8,0	78,3	15,3
	10,0	76,5	15,2
	12,5	74,2	15,0
	15,0	71,9	15,6
	17,0	70,1	15,7
	21,0	66,4	16,8
	23,5	64,1	16,5
	26,0	61,8	17,7
	28,0	59,9	18,4
	30,0	58,1	17,3
	32,5	55,8	17,5
	35,0	53,5	18,1
	40,0	48,9	18,5
	42,0	47,1	17,7
	44,0	45,2	18,4
	46,5	42,9	17,8
49,0	40,6	17,6	
51,0	38,8	17,4	
53,5	36,5	17,4	
<b>M3-371</b>	1,0	133,5	15,7
	4,5	130,0	16,1
	15,0	119,5	16,4
	20,0	114,5	17,1
	25,0	109,5	17,9
	30,0	104,5	18,0
	35,0	99,5	17,6
	40,0	94,5	17,0
	45,0	89,5	16,8
	51,0	83,5	16,4
57,0	77,5	16,6	
<b>M3-291</b>	15,0	120,1	16,5
	22,5	113,0	17,9
	31,0	105,0	18,2
	40,0	96,6	17,5
	48,0	89,0	16,6
	55,0	82,5	16,5
<b>M3-331</b>	5,0	115,8	16,4
	10,5	110,5	16,6
	25,5	95,9	17,5
	31,0	90,6	17,1
	36,5	85,2	16,2
	42,0	79,9	15,9
	53,0	69,2	16,6
	60,0	62,4	17,1

**TABLE 3.3** –  $\delta^{18}\text{O}_p$  des dents de *Bison priscus* du Pléistocène moyen de Coudoulous I (Lot, France).

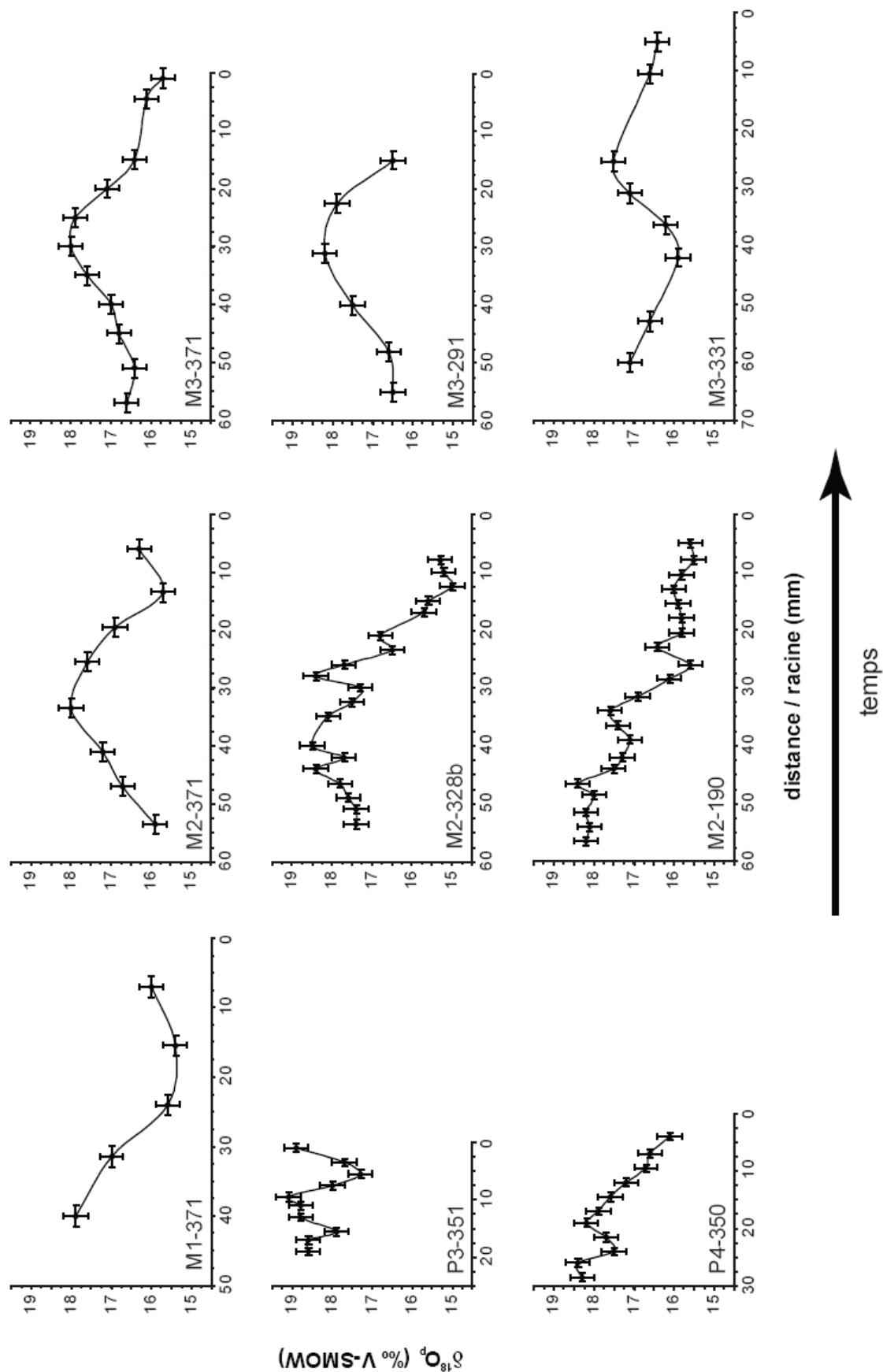


FIGURE 3.18 – Variations de la composition isotopique de l'oxygène des neuf dents de bison échantillonnées.

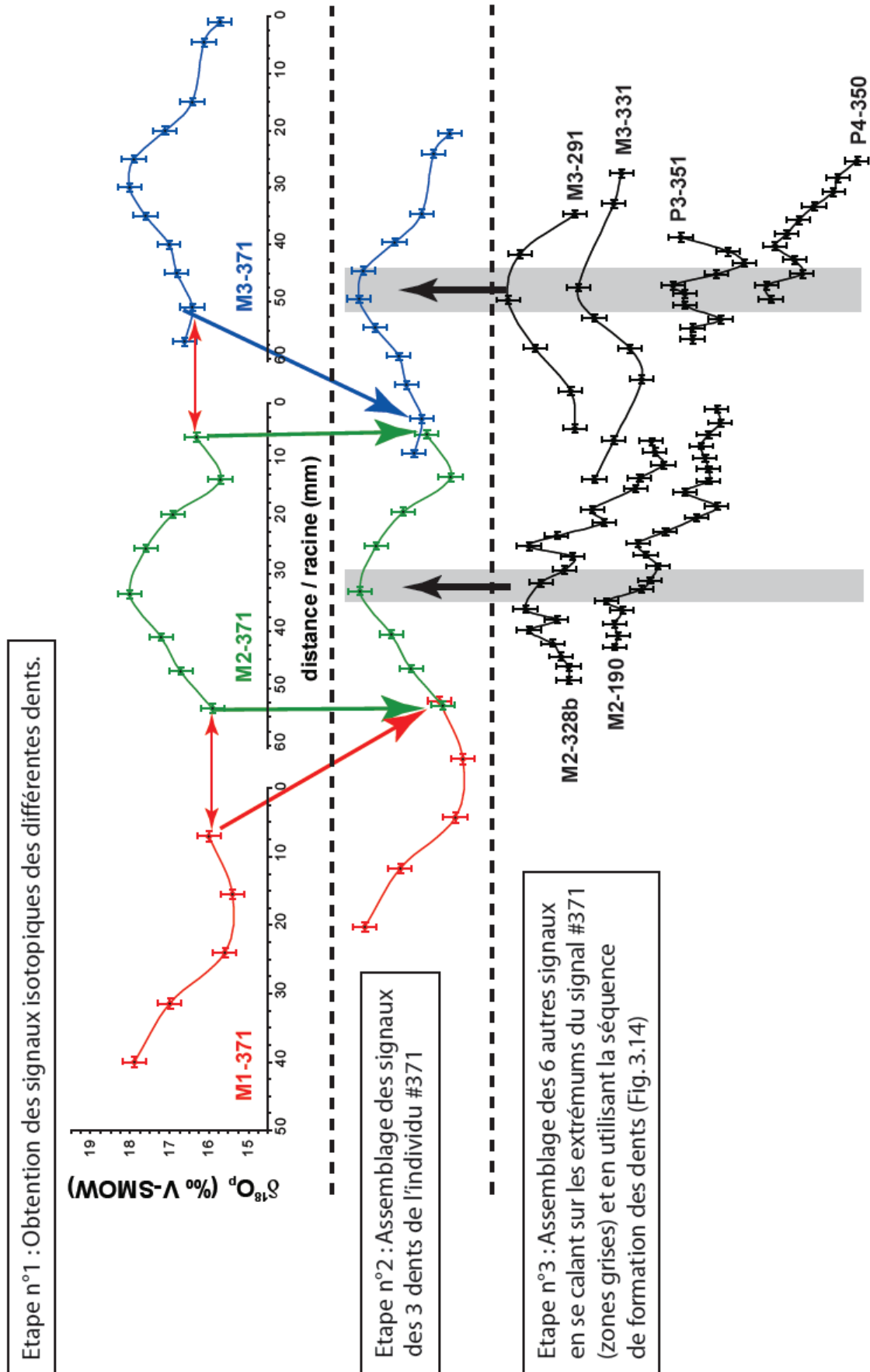


FIGURE 3.19 – Assemblage des signaux isotopiques des différentes dents de *Bison priscus* analysées.

Dans le cas des bisons de Coudoulous, il est possible d'assembler les signaux des trois molaires de l'individu #371 (Fig 3.19). En effet, la première molaire à se former est la m1, puis le début de la croissance de la m2 coïncide avec la fin de la croissance de la m1. Dans le cas du bison #371, la valeur la plus récente de la m1, du côté de la racine, est de 16,0 ‰ (7 mm), alors que la valeur la plus ancienne pour la m2 est de 15,9 ‰ (53.5 mm). La connexion des deux courbes au niveau de ces deux valeurs semble d'autant plus logique que ces deux points se trouvent dans des parties croissantes du signal intra-dent. La croissance de la dernière molaire, la m3, débute, quant à elle, peu de temps avant la fin de la croissance de la m2. Il y a donc croissance simultanée des deux dents pendant 2-3 mois. Cependant, si l'on compare les signaux isotopiques de m2-371 et de m3-371, on n'observe pas de zone de recouvrement des deux courbes. Ce problème peut avoir deux causes possibles : (1) soit la partie la plus récente de la m2, au niveau du collet de la dent, est manquante ; (2) soit la partie la plus ancienne de la m3, à l'apex de la dent fait défaut. Rien ne permet, dans le cas des dents m2-371 et m3-371, de rejeter l'une ou l'autre des hypothèses. La racine de la m2, comme celles de toutes les dents analysées ici, n'a pas été préservée, et la base de la couronne a pu être cassée ou manquante. L'apex de la m3 peut également faire défaut du fait de l'abrasion, lors du vivant de l'animal, du fait de la mastication. Si l'on fait abstraction de la première valeur de la m3 (16,6 ‰ à 57 mm), on constate que les valeurs de la m2 et de la m3 concordent (16,3 ‰ à 6 mm pour la m2 et 16,4 ‰ à 51 mm pour la m3). Il semble donc cohérent, en tenant compte de la séquence de croissance des molaires de bisons, de connecter les deux signaux au niveau de ces valeurs. Cet assemblage permet d'obtenir un signal d'aspect sinusoïdal dont la période et l'amplitude semblent constantes (Fig. 3.19). On définit une distance composite, le long du signal, avec pour point de départ la valeur de  $\delta^{18}\text{O}$  la plus ancienne (point 40 mm de la m1).

A partir de ce signal composite de référence, il est également possible de positionner les six autres signaux. Si l'on compare les autres m2 (#190 et #328b) et les autres m3 (#291 et #331) avec les m2 et m3 du bison #371, on constate que les signaux ont des formes similaires. Pour compenser les différences de taille entre les différentes dents, dues probablement à des différences de taux de croissance ou de taille des animaux, une normalisation par rapport aux spécimens #371 a été effectuée en appliquant un coefficient de correction (Table 3.4). Ce coefficient correspond au rapport de la distance le long de l'axe de la dent entre deux extrémums successifs, par cette même distance chez l'individu #371. Une courbe composite a été construite en utilisant les maximums et minimums du signal du bison #371 comme points d'ancrage pour positionner les extrémums des signaux des autres m2 et m3. Dans le cas des p3 et p4, il est nécessaire de se référer à la séquence de formation des dents chez les bovinés. On constate que leur croissance et leur minéralisation a lieu en même temps que celles de la m3. Il est alors possible d'assembler à



leur tour ces deux signaux supplémentaires en se basant une nouvelle fois sur les extrémums comme points d'ancrage.

Echantillon	Hauteur (mm)	sf	Taux de croissance (mm/an)
P3-351	25	1	53
P4-350	34	1	53
M1-371	40	1	53
M2-371	55	1	53
M2-190	68	0,81	65
M2-328b	60	0,92	58
M3-371	60	1	53
M3-291	64	0,94	56
M3-331	62	0,97	55

**TABLE 3.4** – Coefficient de correction (sf) et taux de croissance des dents de *Bison priscus* analysées.

Après assemblage des différents signaux, l'aspect sinusoïdal du signal de l'individu #371 est conservé (Fig. 3.20). On observe également une certaine variabilité autour d'un signal moyen. Pour estimer ce signal moyen, il est nécessaire de réaliser une régression non-linéaire par une fonction sinusoïdale classique du type :

$$y = -\frac{A}{2} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T} \cdot x - \varphi\right) + k \quad (3.1)$$

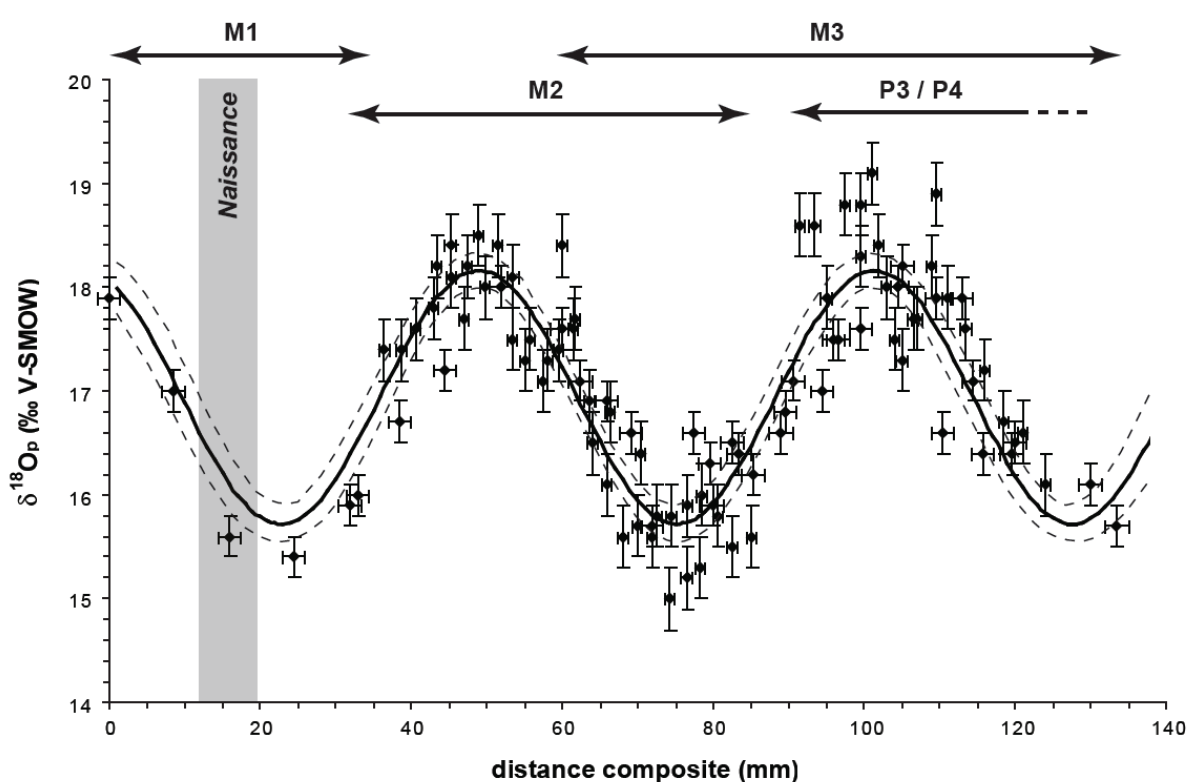
où A est l'amplitude du signal, T la période,  $\varphi$  le déphasage et k une constante.

Pour cela, un programme informatique a été réalisé, utilisant le langage FORTRAN 77. Le principe de ce programme est de faire varier les quatre paramètres explicités ci-dessus entre deux bornes définies par l'utilisateur et de ne conserver que la meilleure régression par rapport aux données selon la méthode des moindres carrés avec en abscisse, la distance composite, et en ordonnée, le  $\delta^{18}\text{O}$ . On obtient, grâce à ce programme, les valeurs suivantes pour les différents paramètres : (1) une amplitude de  $2,5 \text{‰} \pm 0,5 \text{‰}$  ; (2) une période de 53 mm ; (3) un déphasage de 1,16 radians ; et (4) une constante de 16,9 ‰. Le calcul du coefficient de détermination et du test de Fisher est réalisé selon les formules suivantes :

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \left[ \left( \delta^{18}\text{O}_{th}^i - \delta^{18}\text{O}_{moy} \right)^2 \right]}{\sum_{i=1}^n \left[ \left( \delta^{18}\text{O}_{mes}^i - \delta^{18}\text{O}_{moy} \right)^2 \right]} \quad (3.2)$$

$$F = \frac{r^2 \cdot (n - \lambda)}{(1 - r^2) \cdot (\lambda - 1)} \quad (3.3)$$

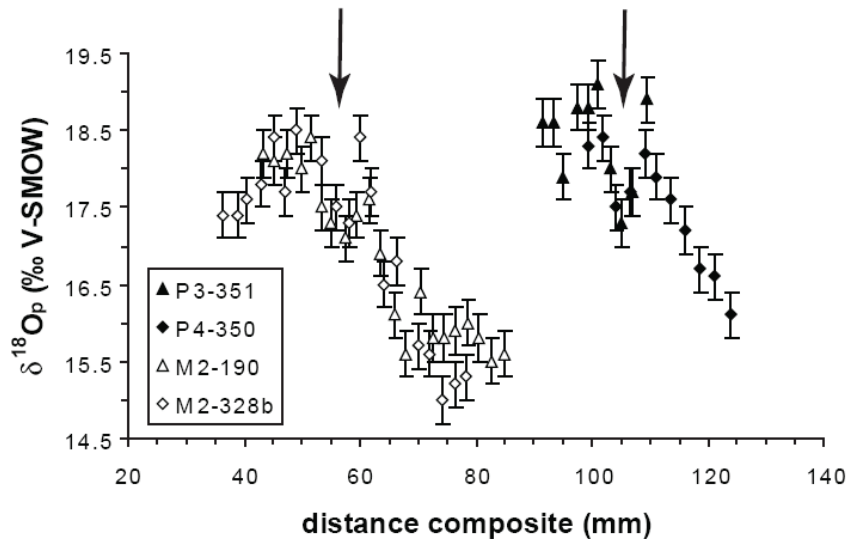
où  $n$  est le nombre de données,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{th}}^i$  le  $\delta^{18}\text{O}_p$  théorique de l'échantillon  $i$  obtenu grâce à l'équation 3.1,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{moy}}$  la valeur moyenne du  $\delta^{18}\text{O}_p$  des échantillons,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{mes}}^i$  la valeur réelle du  $\delta^{18}\text{O}_p$  de l'échantillon  $i$ , et  $\lambda$  le nombre de degrés de liberté (ici 4). Le programme donne comme résultat :  $r^2 = 0,78$  ( $n=99$  ;  $p \ll 0,001$ ). Un deuxième programme, également en FORTRAN 77, a été réalisé afin de déterminer l'intervalle de confiance à 95 % en utilisant une méthode de bootstrap. Cela met en évidence des variations autour de la courbe moyenne de l'ordre de  $\pm 0,5 \text{ ‰}$ .



**FIGURE 3.20** – Assemblage des différents signaux du  $\delta^{18}\text{O}_p$  obtenu pour les neuf dents de *Bison priscus* du Pléistocène moyen de Coudoulous I. Pointillés : intervalle de confiance à 95%.

Si l'on observe plus en détail les signaux des dents micro-échantillonnées, on constate une baisse de l'ordre de 1 ‰ au sein de la partie haute du signal sur une distance d'environ 5 à 10 millimètres (Fig. 3-21). Cette variation particulière n'est pas observée sur le signal des dents macro-échantillonnées. Le prélèvement d'échantillons de poudre d'émail de 30 à 40 mg a nécessité de creuser des encoches d'environ 3 mm de large, afin de ne pas atteindre la jonction émail / dentine, alors que pour les dents micro-échantillonnées, les bandes ne font que 1 à 1,5 mm de large. Selon le mode de croissance des dents de bovinés

décrit précédemment (section 3.2.5), il apparaît que plus l'encoche est large, plus elle recoupe de stries de Retzius et donc plus la durée intégrée dans l'échantillon est longue. Cela explique que les courbes des dents macro-échantillonnées apparaissent lissées par rapport à celle des dents micro-échantillonnées. Les variations de faible durée sont gommées par le pas d'échantillonnage plus grand.



**FIGURE 3.21** – Baisse du  $\delta^{18}O_p$  durant les deux saisons chaudes enregistrées (flèches).

Deux évènements, au cours de la vie de l'animal, pourraient avoir un impact sur le signal du  $\delta^{18}O_p$  des dents de bison : (1) la naissance qui a lieu au milieu de la croissance de la première molaire ; et (2) le sevrage de l'individu qui intervient avant le 12<sup>ème</sup> mois de la vie de l'animal. Ces deux bouleversements dans l'alimentation de l'animal, passage d'une alimentation en provenance de celle de la mère au lait maternel puis à une nourriture composée essentiellement d'herbe, ont-ils un impact sur le signal du  $\delta^{18}O_p$  ? Il semble que non, étant donné que le signal de la m1 ne semble pas perturbé par la naissance et conserve son allure sinusoïdale (Fig. 3-18). De même, la m2 qui se développe pendant la première année de l'animal, au cours de laquelle a lieu le sevrage, ne montre pas de perturbation de son signal isotopique (Fig. 3.18). Cette absence d'influence du sevrage sur le signal isotopique de l'oxygène avait déjà été remarqué chez le bison d'Amérique du Nord (Fricke & O'Neil, 1996 ; Gadbury *et al.*, 2000) et chez le cheval (Bryant *et al.*, 1996). Il est probable que cette modification de l'alimentation soit masquée par l'influence prépondérante de l'eau de boisson dans les variations du  $\delta^{18}O$  (Zazzo *et al.*, 2002).

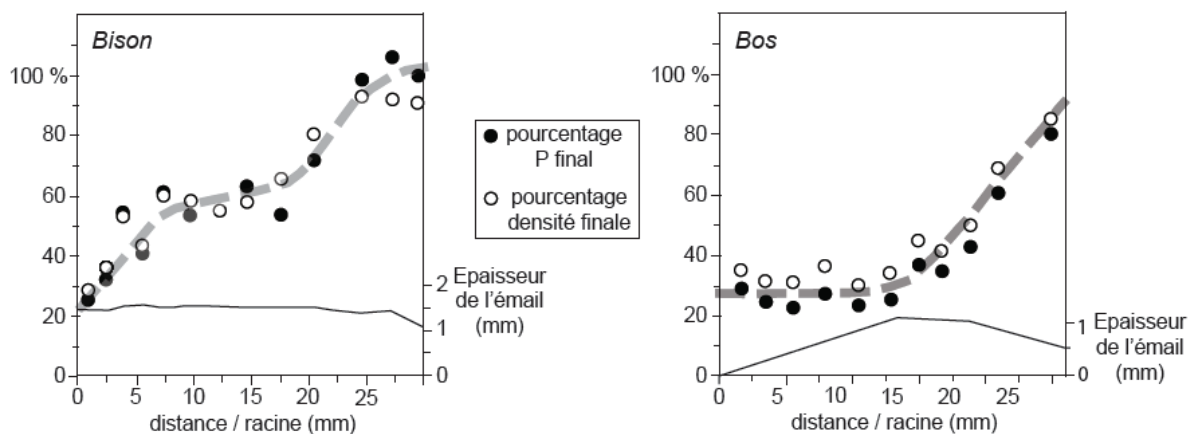
La régularité du signal sinusoïdal ainsi que son amplitude comparable à celles obtenues dans des populations actuelles de bétail, de moutons, de porcs ou de cerfs (Fricke *et al.*, 1998a) indiquent une préservation du signal isotopique originel et donc l'absence d'altération diagénétique. Comme vu précédemment, l'émail des dents de grands

mammifères aux latitudes moyennes et en climat non aride, enregistre essentiellement les variations du  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux environnementales. Dans ce cas, les variations observées dans les dents de *Bison priscus* peuvent être interprétées comme des variations saisonnières, les valeurs basses correspondant à la période hivernale et les valeurs hautes à la période estivale. Le long de la courbe composite, on peut observer 2,5 périodes, soit, si l'on suppose une origine saisonnière des variations, une durée de 2,5 années. Cette durée déterminée à partir de l'enregistrement isotopique est cohérente avec la durée de la formation des molaires estimée à 2 ans et 3 mois chez les bisons d'Amérique actuels (Gadbury *et al.*, 2000) et 2 ans chez le bétail (Fricke & O'Neil, 1996). La période T de la courbe sinusoïde, correspondant à 53 mm, permet d'estimer une vitesse de croissance d'environ 55 mm/an pour les dents de *Bison priscus* de Coudoulous, en tenant compte des coefficients appliqués aux signaux de deux m2 et deux m3 (Table 3.4). Cette valeur est en accord avec les vitesses de croissance, entre 40 et 55 mm/an, estimées pour des dents de bisons actuels et fossiles (Fricke & O'Neil, 1996 ; Gadbury *et al.*, 2000 ; Higgins & MacFadden, 2004). Si l'on s'intéresse à la variabilité du signal, on constate que plus de 90 % des données sont comprises dans une gamme de 1,5 ‰ autour de la sinusoïde moyenne (Fig. 3.20). Ces variations correspondent essentiellement à la variabilité inter-individuelle. En effet, les dents analysées correspondent à plusieurs animaux, d'âges différents au moment de leur mort, ou n'ayant pas été tués au cours du même épisode de chasse. Cette gamme de variation est cependant similaire à celles observées sur des groupes actuels de bétail, moutons, porcs ou cervidés de différentes localités en Europe, en Amérique du Nord ou en Asie par Fricke *et al.* (1998a) et qui sont comprises entre 1 et 2 ‰. La valeur de 1,5 ‰ des bisons de Coudoulous se situe dans cet intervalle. Cela semble indiquer que les spécimens analysés correspondent bien à une population naturelle et donc que le contexte climatique était identique lors de la mort des différents animaux abattus à Coudoulous, même s'ils n'ont pas été tués lors de la même chasse.

### 3.4.2 - Influence du processus de minéralisation sur le signal isotopique

Afin de reconstituer le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux météoriques locales, il est nécessaire d'utiliser une équation de fractionnement reliant le  $\delta^{18}\text{O}$  des phosphates et le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de pluie. A partir du  $\delta^{18}\text{O}$  moyen de la dent, il est possible, en utilisant ces équations, de déterminer le  $\delta^{18}\text{O}$  moyen des eaux environnementales. Cependant, dans le cas de l'étude des variations saisonnières, il ne faut pas négliger l'influence des processus de minéralisation. En effet, la croissance de l'émail des dents de bovinés se fait dans deux directions, depuis la jonction émail/dentine vers la surface et depuis le collet vers l'apex (Fig. 3.13). Chaque prélèvement recoupe plusieurs stries de Retzius, ce qui signifie que le signal correspond en

réalité à une moyenne sur une certaine période. En estimant qu'une dent se forme en une année, en tenant compte de la hauteur de la couronne dentaire (environ 50 mm en moyenne) et de la largeur des incréments (1-1.5 mm ou 3 mm), il est possible d'estimer que les prélèvements de 3-4 mg représentent une durée moyennée d'environ deux semaines alors que dans le cas des prélèvements de 30 mg, la durée est de l'ordre du mois. De plus, un autre processus rend l'interprétation du signal isotopique encore plus complexe : la durée de la minéralisation. En effet, lorsque le nouvel incrément d'émail se forme, sa densité et sa teneur en phosphore ne correspond qu'à 25 % des valeurs finales, une fois que cet incrément sera totalement minéralisé (Robinson *et al.*, 1978 ; Suga *et al.*, 1979 ; Sakae & Hirai, 1982 ; Passey & Cerling, 2002). L'étude des variations de ces deux paramètres le long de l'axe de croissance d'une première molaire de *Bison bison* par Passey & Cerling (2002) a permis de montrer que l'émail n'est complètement minéralisé qu'à partir de 25 mm depuis le collet (Fig. 3.22). Si l'on se réfère aux taux de croissance dentaire entre 40 et 55 mm/an déterminés dans différents travaux (Fricke & O'Neil, 1996 ; Gadbury *et al.*, 2000 ; Higgins & MacFadden, 2004), on peut estimer que le processus de minéralisation totale de l'émail d'une molaire de bison dure approximativement 6 mois. Cette valeur est en accord avec la durée de 6-7 mois nécessaire à la maturation complète de l'émail des dents de *Bos taurus* (Balasse, 2002). De plus, la variation de la densité et de la teneur en phosphore est approximativement linéaire sur cette période ce qui signifie que la minéralisation se fait de manière régulière (Fig. 3.22), et donc, que le signal isotopique enregistré dans un incrément va comporter 25 % de signal instantané, mais également 75 % de signal moyenné sur 6 mois. Cela ne va pas altérer la valeur moyenne du  $\delta^{18}\text{O}_p$  de la dent, qui pourra permettre, grâce à une équation de fractionnement de reconstituer le  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  moyen. En revanche, ce processus va modifier à la fois le déphasage et l'amplitude du signal isotopique de départ (Passey & Cerling, 2002 ; 2004 ; Higgins & MacFadden, 2004 ; Kohn, 2004).



**FIGURE 3.22** – Variation de la teneur en phosphore et de la densité de l'émail au cours du processus de minéralisation (d'après Passey & Cerling, 2002).

Une première étape dans la reconstitution du  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations va donc être de reconstituer le déphasage et l'amplitude du signal d'origine, et ce, à partir du signal du  $\delta^{18}\text{O}_p$  enregistré dans l'émail des dents de bison. Sans cela, la reconstitution des variations saisonnières n'est pas possible. Il va donc falloir dans un premier temps déterminer l'amortissement du signal (« dampening »), défini par Kohn (2004) comme la différence entre l'amplitude du signal environnemental de départ et l'amplitude du signal enregistré, divisée par l'amplitude du signal environnemental. Afin d'estimer l'amortissement causé par le processus de minéralisation, un troisième programme informatique a été réalisé, également en langage FORTRAN 77. Ce programme permet de reconstituer de manière simplifiée le signal sinusoïdal d'origine, à partir du signal du  $\delta^{18}\text{O}_p$  enregistré, en tenant compte uniquement du fait que le signal enregistré est l'amalgame de 25 % de signal instantané et de 75 % de signal moyenné sur 6 mois. Les stries de Retzius correspondant à une durée de l'ordre de 7 jours chacune, les courbes sinusoïdales ont été discrétisées, avec une valeur pour chaque semaine. Cette simulation informatique montre que pour obtenir un signal d'une amplitude de 2,5 ‰, il est nécessaire d'avoir un signal d'origine avec une amplitude de l'ordre de 4,3 ‰, ce qui correspond à un amortissement de l'ordre de 40-45 %. En plus de cette valeur d'amortissement, ce programme met en évidence un déphasage entre les deux signaux de l'ordre de 3-4 mois.

Mais, en plus du processus de maturation de l'émail qui va moyenniser le signal sur 6 mois, ce qui conduit à un amortissement de l'ordre de 40-45 %, il est également nécessaire de tenir compte du temps de résidence de l'oxygène dans le corps de l'animal qui ajoute un amortissement supplémentaire du signal de l'ordre de 10 % (Kohn & Cerling, 2002 ; Kohn *et al.*, 2002). Le facteur d'amortissement,  $d_f$  (« dampening factor »), de 50-55 % est cohérent avec les valeurs comprises entre 50 et 70 % proposées par Kohn (2004). Le signal d'origine a une amplitude de  $2,5 \pm 0,5$  ‰ et une valeur moyenne de 16,9 ‰. L'amplitude du signal d'origine est estimée en utilisant une méthode de type Monte Carlo qui permet de générer un lot d'amplitudes du signal initial  $A_i$ , telles que  $A_i \times (1-d_f)$  appartienne à l'intervalle  $[2,5 - \sigma ; 2,5 + \sigma]$ , c'est-à-dire  $[2 \text{ ‰} ; 3 \text{ ‰}]$ , avec  $d_f$  appartenant à l'intervalle  $[0,50 ; 0,55]$ . La moyenne de 1000 répétitions indépendantes donne une valeur de  $5,3 \pm 0,7$  ‰. Pour tester la validité de cette approche, le modèle suivant est utilisé :

- le signal de départ, qui correspond à la valeur du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'incrément s'il s'était formé de manière instantanée, en équilibre avec les fluides corporels, est représenté par une fonction sinusoïdale  $x$ , qui dépend du temps  $t$  :

$$x(t) = \frac{A_i}{2} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (3.4)$$

où  $\omega$  est la périodicité du signal ( $\pi/6$  dans le cas d'un signal annuel) et  $A_i$  l'amplitude initiale du signal.

- l'effet du temps de résidence de l'eau dans le corps sur une période  $\tau$  est modélisé par l'intégration de la fonction  $x(t)$  sur un intervalle de durée  $\tau$  :

$$y(t) = \frac{1}{\tau} \cdot \int_t^{t+\tau} x(w) dw \quad (3.5)$$

La fonction  $y(t)$ , qui résulte de l'intégration de la fonction sinusoïdale  $x(t)$ , est donc également une fonction sinusoïdale.

- l'influence du processus de minéralisation en deux étapes est également prise en compte. 25 % du signal enregistré reconstitué provient donc de la minéralisation « instantanée » alors que les 75 % restants correspondent à la minéralisation sur une période de  $n$  mois.

Ces différentes étapes permettent d'aboutir à l'équation théorique du signal reconstitué :

$$z(t) = 0,25 \cdot y(t) + 0,75 \times \frac{1}{n} \cdot \int_t^{t+n} y(w) dw \quad (3.6)$$

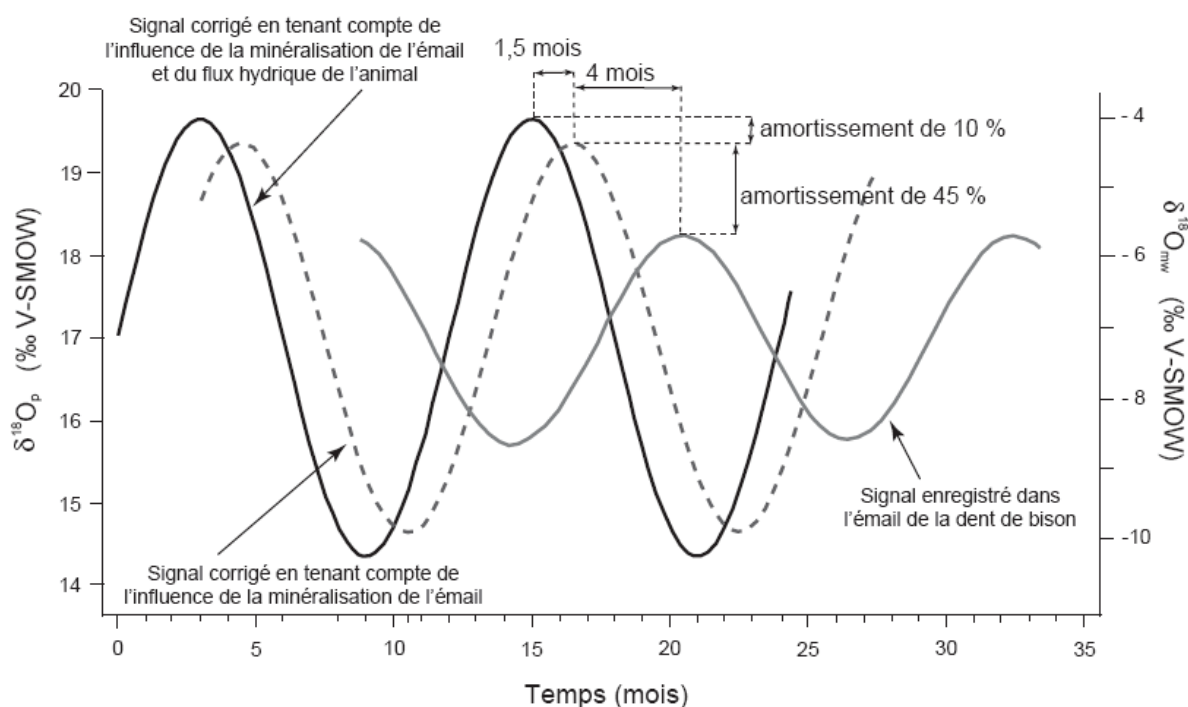
avec  $n = 6$  mois dans le cas du bison, ce qui donne après intégration :

$$z(t) = 0,25 \cdot \frac{3A_i}{\pi \cdot \tau} \left[ \cos(\omega \cdot t) - \cos(\omega \cdot t + \omega \cdot \tau) \right] \\ + 0,75 \cdot \frac{6A_i}{\pi^2 \cdot \tau} \left[ \sin(\omega \cdot t + \omega \cdot \tau) - \sin(\omega \cdot t) \right] \quad (3.7)$$

$z(t)$  est donc également une fonction sinusoïdale. Les paramètres inconnus sont ici, l'amplitude du signal initial,  $A_i$ , et le temps de résidence  $\tau$  de l'eau dans le corps du bison. Les valeurs de ces paramètres ont été ajustées afin d'obtenir un signal amorti ayant une amplitude de 2,5 ‰. La meilleure courbe est obtenue avec  $\tau = 3$  mois et  $A_i = 5,3$  ‰, ce qui permet de simplifier l'équation 3.7 pour obtenir la fonction  $z(t)$  suivante :

$$z(t) = -0,25 \cdot \frac{A_i}{2} \cdot \left[ \sin(\omega \cdot t) + \frac{1}{\omega} \cdot \cos(\omega \cdot t) \right] \quad (3.8)$$

Dans ce cas de figure, 10 % de l'amortissement sont dus au temps de résidence de l'eau dans le corps et 45 % sont dus au processus de minéralisation, ce qui est en accord avec les valeurs présentées précédemment (Fig. 3.23). L'amplitude de 5,3 ‰ est légèrement supérieure à celle de 4,3 ‰ obtenue à l'aide du programme FORTRAN 77, mais ce dernier ne prenait en compte que l'aspect minéralisation ce qui explique une sous-estimation de l'amplitude. Par contre, la valeur du temps de résidence  $\tau$ , de 3 mois, semble très supérieure à celles présentées par Kohn *et al.* (2002) et Kohn & Cerling (2002) qui sont de



**FIGURE 3.23** – Reconstitution du signal environnemental à partir du signal du  $\delta^{18}\text{O}_p$  enregistré dans l'émail des dents de bison en tenant compte des processus de minéralisation de l'émail et du flux hydrique de l'animal.

l'ordre 10-20 jours. Cette différence est due au fait que  $\tau$  dans l'équation 3.5 n'est pas un bilan des flux entrants et sortants de fluides, mais correspond au temps nécessaire pour baisser de 10 % le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau corporelle en tenant compte des variations sinusoïdales du  $\delta^{18}\text{O}$  du fluide entrant qui remplit le réservoir.

### 3.4.3 - Détermination de la saison de naissance chez *Bison priscus*

La croissance de la première molaire commence, chez le bison d'Amérique du Nord actuel, avant la naissance. La croissance de la dent commence 2-3 mois avant la parturition et s'achève 3 mois après (Fig. 3.14). Si l'on fait l'hypothèse qu'il en allait de même chez le bison des steppes, et à partir du signal isotopique de la dent m1-371, on peut estimer la période de naissance du bison #371. D'après la variation du  $\delta^{18}\text{O}$  le long de la dent, on en déduit que la naissance a eu lieu juste avant les valeurs minimales de la sinusoïdale (Fig. 3.20 – flèche), c'est-à-dire, à la fin de l'automne ou au début de l'hiver. Or, dans les populations de bisons actuels, la très grande majorité des naissances a lieu au printemps (Avril-Mai) et seules quelques naissances exceptionnelles ont lieu au début de l'automne, souvent à cause d'un stress ou d'une semi-captivité. Le fait que le signal de la m1-371 soit en phase avec les signaux de toutes les autres dents suggère une période de naissance unique (Balasse *et al.*, 2003). Il est peut vraisemblable que la saison de naissance du bison des steppes soit si différente de celles du bison d'Europe et du bison d'Amérique, et une



naissance à la fin de l'automne, en pleine période glaciaire, ne laisse rien présager de bon quant à la survie de l'animal. L'étude du processus de minéralisation et sa modélisation apporte la solution à ce problème. En effet, en plus de modifier l'amplitude du signal, la minéralisation progressive des incréments d'émail entraîne un décalage du signal isotopique d'approximativement 6 mois (Fig. 3.23), ce qui signifie que la saison de naissance réelle du bison des steppes n'était pas la fin de l'automne, mais la fin du printemps, ce qui est en accord avec toutes les observations sur la reproduction des bisons actuels.

#### 3.4.4 - Reconstitution du $\delta^{18}\text{O}$ des eaux météoriques

A partir du signal ainsi reconstitué, il est désormais possible de calculer les variations du  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  qui ont été enregistrées dans l'émail des dents de *Bison priscus*. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser une équation de fractionnement. Différentes équations ont été déterminées pour les mammifères en général ou pour différents groupes de mammifères. Une première équation de fractionnement, reliant le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux météoriques à celui des phosphates des dents de bovins (*Bos taurus*) provenant de 5 localités différentes en Nouvelle-Zélande et sur l'île de la Nouvelle-Amsterdam, a été établie par D'Angela & Longinelli (1990) (Fig. 3.24 – gris) :

$$\delta^{18}\text{O}_{mw} = 1,03(\pm 0,03) \cdot \delta^{18}\text{O}_p - 25,3(\pm 0,5) \quad (3.9)$$

$$(r^2 = 0,998 ; p << 0,001 ; n=5)$$

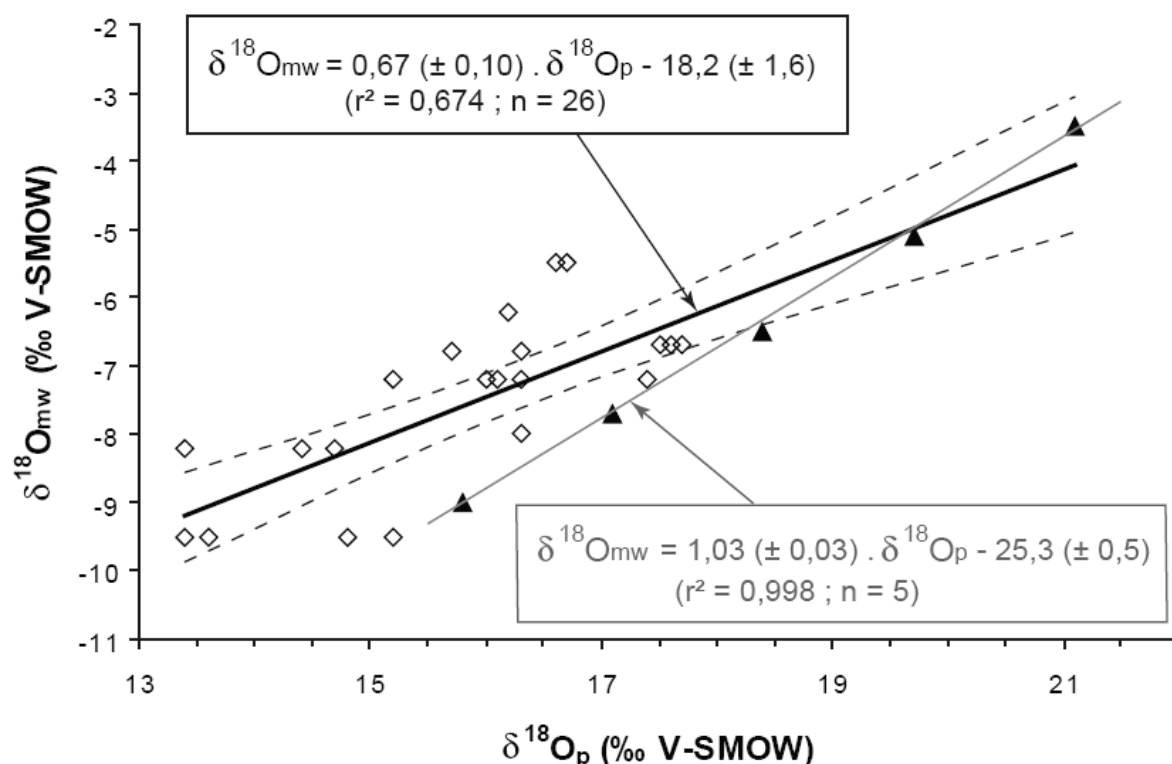
Si la base de données (Table 3.5) est agrandie pour y inclure celles de différentes localités de France et d'Italie, issues du même article, on constate un décalage entre les données européennes et néozélandaises, ce qui se traduit par un coefficient de détermination plus faible (Fig. 3.24 – noir) :

$$\delta^{18}\text{O}_{mw} = 0,67(\pm 0,10) \cdot \delta^{18}\text{O}_p - 18,2(\pm 1,6) \quad (3.10)$$

$$(r^2 = 0,674 ; p << 0,001 ; n=26)$$

Dans le cas du bétail, une part de l'eau de boisson, fournie par l'éleveur, provient en général des nappes phréatiques qui peuvent avoir un  $\delta^{18}\text{O}$  bien différent de celui de l'eau de pluie locale. La différence des sources de boisson est à l'origine des différences isotopiques entre bétail néozélandais et européen observées par D'Angela & Longinelli (1990).

Une deuxième étude a été réalisée par Hoppe (2006) sur le  $\delta^{18}\text{O}$  des carbonates de l'émail des dents de bison d'Amérique du Nord. Il est préférable d'utiliser ces données du fait de la plus grande proximité phylogénétique du bison des steppes avec le bison actuel qu'avec le bétail. De plus, l'utilisation de résultats provenant de bisons sauvages limite la possibilité d'influence anthropique. L'absence de corrélation entre les valeurs du  $\delta^{18}\text{O}$  et



**FIGURE 3.24** – Equation de fractionnement eau-phosphate chez *Bos taurus* (d'après les données de D'Angela & Longinelli, 1990). *Triangles noir* : spécimens de Nouvelle Zélande ; *ligne grise* : équation de fractionnement pour les spécimens néo-zélandais ; *losanges blancs* : spécimens européens ; *ligne noire* : équation pour l'ensemble des données ; *pointillés* : intervalle de confiance à 95%.

Localité	$\delta^{18}\text{O}_p$ (V-SMOW ‰)	$\delta^{18}\text{O}_{mw}$ (V-SMOW ‰)
Otago (inland Dunedin, NZ)	15,8±0,4	-9,0
Inland Napier (NZ)	17,1±0,1	-7,7
	18,4±0,3	-6,5
Auckland area (NZ)	19,7±0,4	-5,1
New Amsterdam Island	21,1	-3,5
Thonon-les-Bains (F)	14,3±0,9	-9,5
Verdun (F)	14,1±0,7	-8,2
Etampes (F)	16,2±0,8	-7,2
Normandie (F)	16,0±0,4	-6,8
Bretagne (F)	17,6±0,1	-6,7
Petralia (I)	16,3	-8,0
Palermo (I)	16,7±0,1	-5,5
Grosseto (I)	16,2	-6,2

**TABLE 3.5** –  $\delta^{18}\text{O}_p$  de bovins et  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations de différentes localités en Europe et Nouvelle Zélande (D'Angela & Longinelli, 1990).

l'humidité relative ( $r^2 = 0,046$  ;  $p = 0,59$  ;  $n=11$ ) montre clairement que le  $\delta^{18}\text{O}$  des phosphates de l'émail ne dépend que du  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux environnementales (Fig. 3.25). Cependant, pour appliquer ces résultats aux bisons de Coudoulous I, il est nécessaire de convertir les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  des carbonates en  $\delta^{18}\text{O}_p$ . Les carbonates et phosphates de l'apatite des dents de mammifères sont à l'équilibre isotopique et le  $\delta^{18}\text{O}_c$  peut être converti en  $\delta^{18}\text{O}_p$  grâce à l'équation de fractionnement déterminée par Zazzo *et al.* (2004b) :

$$\delta^{18}\text{O}_p = 0,973 \cdot \delta^{18}\text{O}_c - 8,12 \quad (3.11)$$

La régression linéaire, selon la méthode des moindres carrés, réalisée sur les données de Hoppe (2006), transformées suivant l'équation 3.11 (Table 3.6), permet d'établir l'équation de fractionnement suivante, entre le  $\delta^{18}\text{O}_p$  et le  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  (Fig. 3.26) :

$$\delta^{18}\text{O}_{mw} = 1,18(\pm 0,07) \cdot \delta^{18}\text{O}_p - 27,2(\pm 1,1) \quad (3.12)$$

$$(r^2 = 0,802 ; p < 0,001 ; n=62)$$

Afin de tenir compte des incertitudes sur le coefficient directeur de la régression linéaire, et sur l'ordonnée à l'origine, et de l'incertitude analytique sur les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_p$ , les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  ont été calculées grâce à une méthode du type Monte Carlo. Pour déterminer les valeurs, 1000 tirages au sort ont été réalisés pour les trois paramètres introduisant des incertitudes, dans leur intervalle ([1,11 ; 1,25] pour la pente ; [26,1 ‰ ; 28,3 ‰] pour l'ordonnée à l'origine et [ $\delta^{18}\text{O}_p - 0,3$  ‰ ;  $\delta^{18}\text{O}_p + 0,3$  ‰] pour les données de  $\delta^{18}\text{O}_p$ ). De plus, les calculs ont été réalisés, non pas sur le signal enregistré dans l'émail des dents, mais sur le signal du  $\delta^{18}\text{O}_p$  reconstitué afin de rendre compte des véritables variations saisonnières. Ainsi, à partir d'un signal du  $\delta^{18}\text{O}_p$  d'amplitude  $5,3 \pm 0,7$  ‰ et de valeur moyenne 16,9 ‰, on obtient des variations du  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  présentant une amplitude de  $6,3 \pm 0,5$  ‰ et une moyenne de  $-7,2 \pm 0,9$  ‰. En utilisant à nouveau une méthode de type Monte Carlo, il est possible de déterminer les valeurs maximale et minimale du signal sinusoïdal du  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$ , ce qui donne une gamme de variation entre  $-10,3 \pm 0,5$  ‰ et  $-4,1 \pm 0,5$  ‰. Les analyses effectuées sur des eaux de pluie collectées à Villars entre 1996 et 2006 montrent des moyennes mensuelles comprises entre -8 ‰ et -4.6 ‰ (Table 3.2). On constate donc une différence nette, de plus de 2 ‰, entre les différents minima, alors que l'écart entre les maxima est beaucoup plus faible et inférieur à 1 ‰. La répartition des précipitations à l'époque du site de Coudoulous I n'étant pas connue, il est difficile de savoir si le régime des précipitations était très dépendant des saisons ou non. Une saisonnalité différente des précipitations pourrait affecter le calcul du  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  moyen.

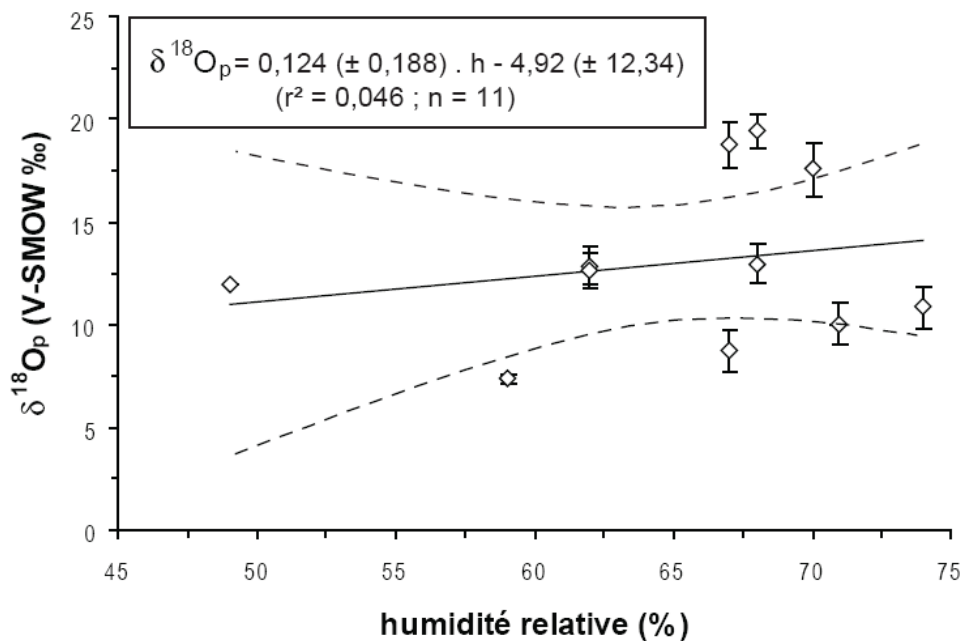


FIGURE 3.25 – Relation  $\delta^{18}\text{O}_p$  – humidité relative chez *Bison bison* (d'après les données de Hoppe, 2006). Pointillés : intervalle de confiance à 95%.

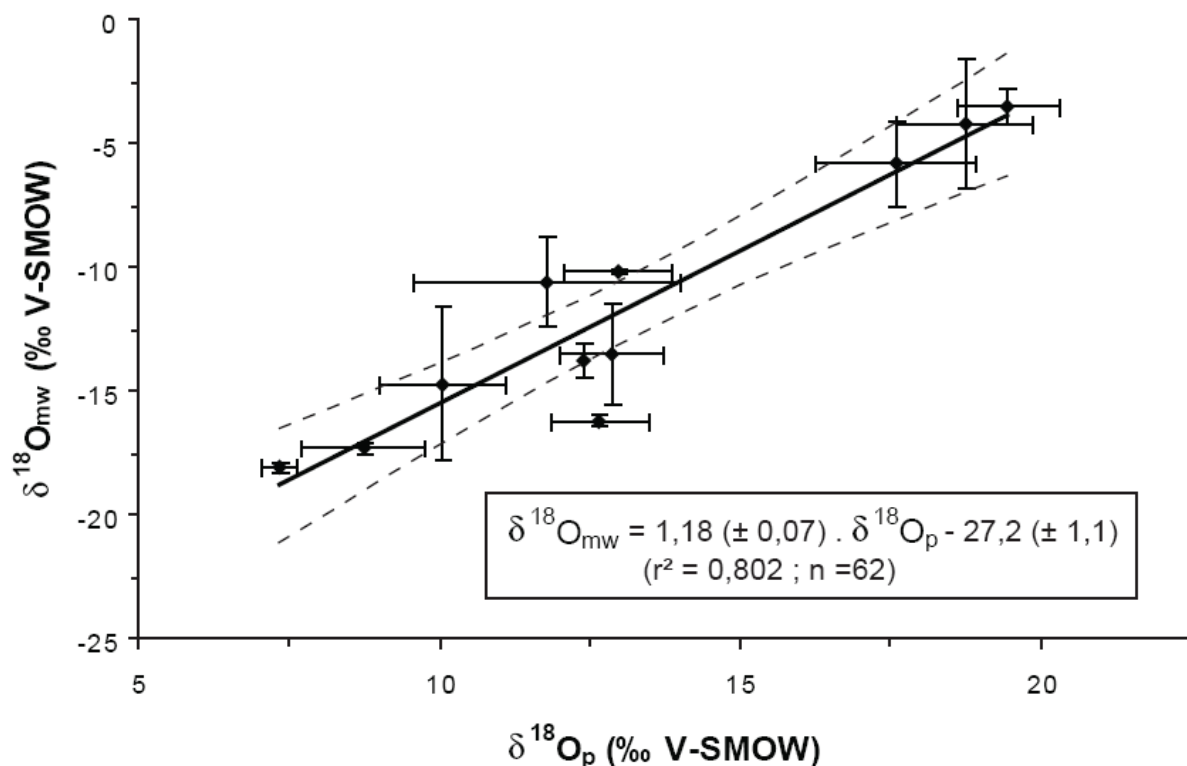
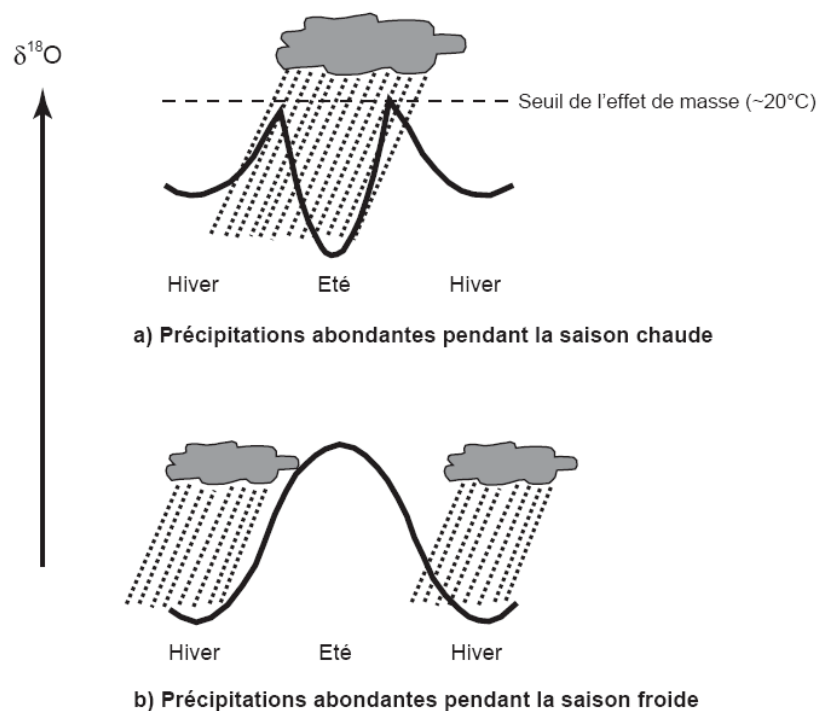


FIGURE 3.26 – Equation de fractionnement eau-phosphate chez *Bison bison* (d'après les données de Hoppe, 2006). Pointillés : intervalle de confiance à 95%.

Les chutes importantes, de l'ordre de 1 ‰, observées au niveau de l'enregistrement de la période chaude sur les dents de *Bison priscus* (Fig. 3.21) peuvent avoir été causées par plusieurs phénomènes. Etant donné que cette perturbation affecte le signal isotopique sur une distance d'environ 5-10 mm, si l'on prend en compte le taux de croissance moyen de 55 mm/an déterminé auparavant, cette baisse du  $\delta^{18}\text{O}_p$  correspond à une perturbation du signal isotopique de l'ordre de 1 à 2 mois maximum. Au cours de la période chaude, aux latitudes moyennes, des variations du  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  peuvent être attribuées à plusieurs causes : (1) des variations intra-saisonniers de température ; (2) une différence dans la source des précipitations ; (3) un phénomène d'effet de masse qui correspond à un appauvrissement relatif en  $^{18}\text{O}$  des précipitations quand la température de l'air dépasse un seuil d'environ 20°C et quand les précipitations à cette période sont très importantes (Dansgaard, 1964 ; Rozanski *et al.*, 1993 ; Fricke & O'Neil, 1999 ; Bowen & Wilkinson, 2002 ; Straight *et al.*, 2004 ; Higgins & MacFadden, 2004) (Fig. 3.27). L'étude de dents de chevaux et de bisons provenant de déserts du Sud-Ouest des Etats-Unis a montré que ce phénomène d'effet de masse pouvait entraîner une baisse de l'ordre de 2 ‰ dans les variations intra-dent du  $\delta^{18}\text{O}$ . Cependant, dans le cas des bisons de Coudoulous, ce phénomène est relativement peu marqué et la baisse du  $\delta^{18}\text{O}_p$  est mineure par rapport aux variations annuelles. En l'absence d'une connaissance détaillée du régime des précipitations, il est cependant très difficile de déterminer la part réciproque des trois phénomènes évoqués.



**FIGURE 3.27** – Influence de la répartition des précipitations au cours de l'année sur le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de pluie : (a) situation avec effet de masse ; (b) situation sans effet de masse (d'après Higgins & MacFadden, 2004).

Localité	$\delta^{18}\text{O}_c$ (V-SMOW ‰)	$\delta^{18}\text{O}_p$ (V-SMOW ‰)	Localisation des échantillons d'eau	$\delta^{18}\text{O}_w$ (V-SMOW ‰)	Humidité relative (%)
National Bison Range	17,6	9,0	Clark Fork (Missoula, MT)	-17,3±0,2	67
	18,3	9,7			
	15,8	7,3			
	17,6	9,0			
Theodore Roosevelt National Park	18,0	9,4	Bear Den Creek (Mandaree, ND)	-14,7±3,1	71
	17,0	8,4			
	18,4	9,8			
	19,8	11,1			
	19,2	10,6			
	19,6	11,0			
Yellowstone National Park	15,7	7,2	Cashe Creek (Jackson, WY)	-18,1±0,2	59
	16,1	7,5			
Ordway Prairie Preserve	19,8	11,1	Grand River (Little Eagle, SD)	-10,6±1,8	74
	19,9	11,2			
	20,4	11,7			
	18,0	9,4			
Badlands National Park	22,5	13,8	Belle Fourche River (Elm Springs, SD)	-13,5±2,0	62
	21,9	13,2			
	21,7	13,0			
	19,8	11,1			
	20,4	11,7			
	21,7	13,0			
	21,6	12,9			
	22,0	13,3			
	22,5	13,8			
Wind Cave National Park	22,0	13,3	Castle Creek (Hill City, SD)	-16,2±0,2	62
	22,3	13,6			
	21,9	13,2			
	21,9	13,2			
	20,7	12,0			
	21,0	12,3			
	19,8	11,1			
	21,2	12,5			
Fort Niobrara National Wildlife Refuge	19,7	11,0	Dismal River (Thedford, NE)	-10,2±0,1	68
	21,9	13,2			
	20,9	12,2			
	22,1	13,4			
	22,3	13,6			
	22,5	13,8			
	22,1	13,4			
	21,9	13,2			
Henry Mountains Wilderness	20,7	12,0	Dolores River (Cisco, UT)	-13,8±0,7	49

Localité	$\delta^{18}\text{O}_c$ (V-SMOW ‰)	$\delta^{18}\text{O}_p$ (V-SMOW ‰)	Localisation des échantillons d'eau	$\delta^{18}\text{O}_w$ (V-SMOW ‰)	
Tallgrass Prairie Preserve	27,8	18,9	Neosho River (Parsons, KS)	-5,8±1,7	70
	27,9	19,0			
	27,3	18,4			
	25,4	16,6			
	25,3	16,5			
	24,9	16,1			
Wichita Mountains National Wildlife Refuge	27,6	18,7	Washita River (Dickson, OK)	-3,5±0,7	68
	28,0	19,1			
	27,9	19,0			
	29,2	20,3			
	28,7	19,8			
	28,1	19,2			
	26,9	18,1			
	29,0	20,1			
	29,6	20,7			
Santa Catalina Island	25,8	17,0	Precipitation (Santa Maria, CA)	-4,2±2,6	67
	28,4	19,5			
	28,5	19,6			
	27,3	18,4			
	26,8	18,0			
	28,8	19,9			

**TABLE 3.6** –  $\delta^{18}\text{O}_p$  de bisons et  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations de différentes localités en Amérique du Nord (Hoppe, 2006).

### 3.4.5 - Méthodes de reconstitution des variations saisonnières de température

A ce jour, plusieurs équations liant le  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations et la température de l'air ont été établies, que ce soit à partir de moyennes annuelles (Dansgaard, 1964 ; Yurtsever, 1975 ; Rozanski *et al.*, 1992 ; Von Graffenstein *et al.*, 1996 ; Amiot *et al.*, 2004) (équations 1.46-49), ou à partir de moyennes mensuelles ou saisonnières (Fricke & O'Neil, 1999). Il a été montré par de nombreux travaux que les variations du  $\delta^{18}\text{O}_p$  des dents ou des défenses de grands mammifères reflètent de manière relativement précise les variations saisonnières du  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux météoriques et environnementales (Koch *et al.*, 1989 ; Bryant *et al.*, 1996 ; Fricke & O'Neil, 1996 ; Fricke *et al.*, 1998a ; Stuart-Williams & Schwarcz, 1997 ; Sharp & Cerling, 1998 ; Gadbury *et al.*, 2000 ; Zazzo *et al.*, 2002 ; Sharma *et al.*, 2004).

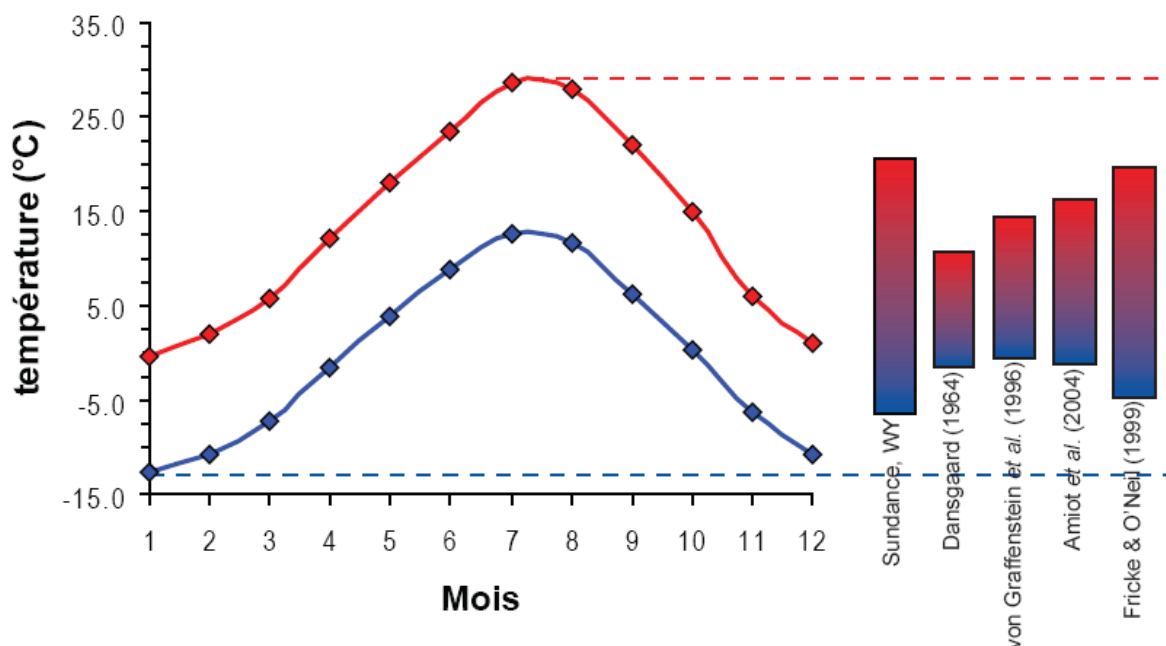
Afin de tester les différents systèmes d'équations disponibles, les données provenant d'une molaire de bison du Wyoming (USA), datant de 500 ans étudiée par Fricke & O'Neil (1996) ont été utilisées comme test (Table 3.7). Afin de vérifier la qualité des reconstitutions de température, il semble correct de considérer que le climat dans le Wyoming a peu

changé au cours des 500 dernières années et donc que l'on peut se servir de données météorologiques actuelles comme référence. Actuellement, les amplitudes saisonnières sont fortes dans le Wyoming, avec des températures moyennes annuelles à Sundance (WY, USA) allant de -6,4°C en janvier à 20,6°C en été avec une moyenne annuelle d'environ 6-7°C. Les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_p$  le long de l'axe de croissance de la dent analysée varient de 12,7 à 15,8 ‰. L'amplitude du signal est de 3,1 ‰ avec une valeur moyenne de 14,3 ‰ environ. Si l'on se réfère au modèle de croissance dentaire décrit précédemment, on peut déterminer que le signal d'origine avait une amplitude de 7,2 ‰ avec une valeur moyenne identique de 14,3 ‰. Si l'on utilise l'équation de fractionnement établie à partir des données de Hoppe (2006), on obtient des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  comprises entre -14,6 et -6,1 ‰. Si l'on applique maintenant les équations basées sur des moyennes annuelles de  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  et température, établies par Dansgaard (1964), Von Graffenstein *et al.* (1996) et Amiot *et al.* (2004) on obtient des températures minimales de, respectivement : -1,3, -0,2 et -0,9°C, ainsi que des températures maximales de 11,0, 14,4 et 16,5°C. Ces valeurs extrêmes donnent des amplitudes de température de 12,3, 14,6 et 17,4°C respectivement, ce qui est nettement inférieur à l'amplitude réelle de 27°C (Fig. 3.28). Ces trois équations reliant le  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations et la température de l'air ne permettent de reconstituer, dans le cas de notre exemple, que 46, 54 et 64 % de la variation réelle. Il ne semble donc pas judicieux d'employer ce type d'équation pour tenter de reconstituer des variations saisonnières de température. Le fort amortissement des variations saisonnières que cela entraîne est dû à la grande différence d'échelle de temps entre des équations basées sur des grandeurs moyennes annuelles et des données qui correspondent à un signal moyenné sur une durée d'environ un mois.

Echantillon	Position	$\delta^{18}\text{O}_p$ (V-SMOW ‰)
m3 - <i>Bison</i>	1	13,5
	2	14,0
	3	15,8
	4	15,2
	5	13,2
	6	12,7
	7	15,1
	8	15,4

TABLE 3.7 –  $\delta^{18}\text{O}$  d'une molaire de bison du Wyoming (USA) (Fricke & O'Neil, 1996).



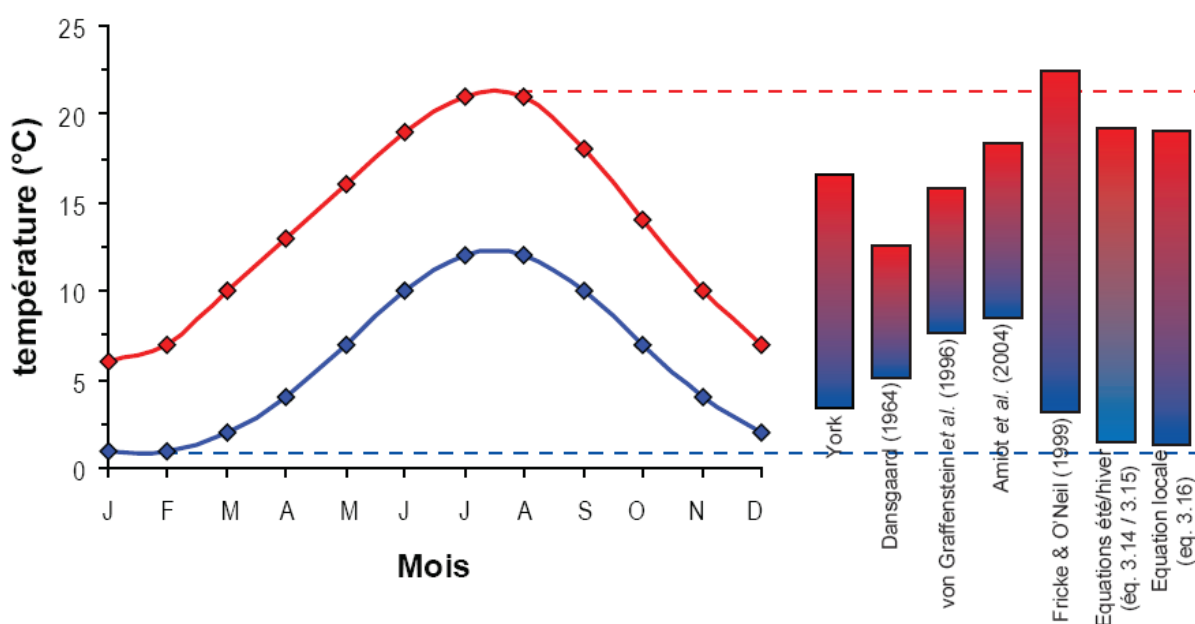


**FIGURE 3.28** – Comparaison des différentes méthodes de reconstitution des températures saisonnières dans le cas d'un bison du Wyoming (USA). *Bleu : température moyenne mensuelle minimale ; rouge : température moyenne mensuelle maximale.*

Pour éviter ce problème, Fricke & O'Neil (1999) ont proposé d'utiliser des équations établies à partir de données moyennées sur la saison chaude ou sur la saison froide. Si l'on applique l'équation hivernale au minimum de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$  déduit de la m3 de bison du Wyoming, on obtient une température de  $-4,7^{\circ}\text{C}$  alors que si l'on applique l'équation estivale au maximum, on détermine une température de  $20,0^{\circ}\text{C}$ . L'amplitude thermique saisonnière reconstituée grâce à cette approche, de l'ordre de  $25^{\circ}\text{C}$ , permet de reconstituer 93 % de l'amplitude thermique réelle (Fig. 3.28). Contrairement aux équations précédentes, ces équations basées sur des périodes plus brèves, de l'ordre de la saison, permettent une très bonne reconstitution, à la fois des températures saisonnières maximales et minimales, mais également de l'amplitude thermique annuelle. Une troisième méthode, basée sur des données locales de température et de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$  peut également être employée, mais l'absence de stations de la base de données GNIP/ISOHIS dans le Wyoming ou dans les états voisins empêche de tester cette approche.

Les dents de bétail provenant de la région de York (Grande-Bretagne) et analysées par Fricke *et al.* (1998a) (Table 3.6) permettent, quant à elles, de tester ces différentes approches, en milieu tempéré océanique et non plus en milieu continental comme dans le cas du Wyoming. Les températures moyennes mensuelles dans le Yorkshire varient entre  $3,5^{\circ}\text{C}$  en janvier et  $16,5^{\circ}\text{C}$  en juillet et août, avec une moyenne annuelle d'environ  $10^{\circ}\text{C}$ . L'assemblage des signaux isotopiques des dents de bovins donne un signal sinusoïdal de  $17,2\text{‰}$  de moyenne et de  $2,2\text{‰}$  d'amplitude, ce qui correspond à un signal initial d'environ  $4,9\text{‰}$  d'amplitude. En utilisant l'équation pour le bétail déterminée par D'Angela & Longinelli

(1990), on obtient des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$  minimale et maximale de -10,0 et -5,1 ‰ respectivement. En utilisant les équations de Dansgaard (1964), von Graffenstein *et al.* (1996) et Amiot *et al.* (2004), on trouve des températures minimales de 5,2 / 7,7 / 8,5°C respectivement, et des maxima de 12,5 / 16,2 et 18,5°C, ce qui correspond à des amplitudes thermiques de 7,3 / 8,5 / 10°C, comparé aux 13°C d'amplitude réelle (Fig. 3.29). Ces équations permettent donc de reconstituer environ 56 / 65 / 77 % de l'amplitude totale, sans cependant permettre de retrouver les valeurs maximales et minimales de manière satisfaisante. L'utilisation des équations d'hiver et d'été de Fricke & O'Neil (1999) donne des valeurs de 3,3 à 22,4°C (Fig. 3.29). Si les températures hivernales sont correctement reconstituées, les températures estivales sont fortement surévaluées, ce qui entraîne une surestimation de l'ordre de +50% de l'amplitude saisonnière.



**FIGURE 3.29** – Comparaison des différentes méthodes de reconstitution des températures saisonnières dans le cas des bovins de la région de York (Angleterre). *Bleu : température moyenne mensuelle minimale ; rouge : température moyenne mensuelle maximale.*

Une des causes possibles des problèmes de reconstitution rencontrés par les équations de Fricke & O'Neil (1999) est peut-être la trop grande variété de climats parmi les stations de moyennes latitudes à l'origine de la base de données. En effet, parmi toutes ces stations, on trouve des climats de type tempéré océanique (e.g. Brest, Keyworth, Wallingford, Valentia) ; tempéré continental (e.g. Edmonton, Gimli, Minsk, St Petersburg) ; méditerranéen (e.g. Rhodes, Crete, Athens, Barcelona) ; semi-désertique ou désertique (e.g. Bahrain, Amman, Alexandria) ; sub-arctique (e.g. Goose Bay, Lista, Kirov) ; alpin (e.g. Guttanen, Grimsel, Locarno) ; subtropical avec mousson (e.g. New Delhi). De plus, les sources de eaux de pluie sont très variable d'une station à l'autre : Océan Atlantique (e.g.

Echantillon	Position	distance /racine (mm)	$\delta^{18}\text{O}_p$ (V-SMOW ‰)
YF8030-1	1	15,0	17,6
	2	21,5	17,1
	3	27,5	16,8
	4	32,5	16,8
YF8030-2	1	2,5	16,3
	2	8,0	17,2
	3	13,0	17,7
	4	20,0	17,1
YF5591-1	1	3,0	17,4
	2	9,0	18,5
	3	17,0	18,2
	4	23,0	17,1
	5	30,0	16,6
	6	37,0	16,5
FY4879-1	1	2,5	17,1
	2	8,0	17,2
	3	13,0	18,1
	4	20,0	16,3
	5	25,0	15,9
YCOP-1	1	1,0	16,1
	2	2,5	16,4
	3	9,0	17,2
	4	15,5	17,7
	5	21,0	16,7
	6	27,5	16,1
	7	33,0	16,0
YCOP-2	1	4,0	17,1
	2	10,0	18,2
	3	15,5	
	4	22,0	17,4
	5	27,0	15,9
YT3373-1	1	3,0	16,5
	2	8,0	17,0
	3	13,0	17,8
	4	18,5	17,5
	5	24,0	17,0

**TABLE 3.8** –  $\delta^{18}\text{O}$  de molaires de bovins de la région de York (Angleterre) (Fricke *et al.*, 1998a).

Lista, Valentia, Brest, Ste Agathe); Océan Pacifique (*e.g.* Tokyo, Melbourne, Santiago, Victoria); Océan Indien (*e.g.* Teheran, Kabul); Mer méditerranée (*e.g.* Tunis, Bet Dagan; Ankara); Mer Noire; Mer Rouge; Mer Baltique. Afin de pallier ce problème, un autre jeu d'équation saisonnière a été déterminé à partir des valeurs de la base de données de l'IAEA GNIP/ISOHIS (2006). Les stations ont été sélectionnées de manière à ce qu'elles aient toutes la même source des précipitations : l'Océan Atlantique (Annexe A.3-4). Pour ce faire, seules les stations d'Europe, à l'exception de celles du pourtour méditerranéen, et les

stations de la côte Est de l'Amérique ont été conservées. Toutes ces localités correspondent également à un climat de type tempéré océanique à subarctique.

Les valeurs de température de l'air et de  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations des 72 stations sélectionnées ont ensuite été corrigées de l'effet de l'altitude. En effet, de nombreux travaux ont montré que le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$  et la température diminuent avec l'altitude (Siegenthaler & Oeschger, 1980 ; Amundson *et al.*, 1996 ; Gonfiantini *et al.*, 2001 ; Poage & Chamberlain, 2001 ; Bowen & Wilkinson, 2002 ; Amiot *et al.*, 2004 ; Dutton *et al.*, 2005). Ces différents travaux ont mis en évidence des variations selon les régions étudiées du gradient de  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations en fonction de l'altitude : -1,56 ‰/km dans la région du Mont Cameroun (Cameroun), entre -1,48 et -2,39 ‰/km en Bolivie (Gonfiantini *et al.*, 2001), -2,7 ‰/km sur le Mont Kilimanjaro (Kenya) (Tongiorgi, 1970), -1,7 ‰/km en Equateur (Garcia *et al.*, 1998), -2,9 ‰/km pour les précipitations et -4,2 ‰/km pour les rivières aux Etats-Unis (Dutton *et al.*, 2005), -2 ‰/km (Bowen & Wilkinson, 2002), -2,7 ‰/km pour l'Amérique du Nord, -3,0 ‰/km

Localité	Pays	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Altitude (m)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
BERN	Switzerland	46,92	7,50	511	-9,89	1,01	8,6	0,5
FELDBERG-SCHWARZWALD	Germany	47,52	8,00	1493	-10,55	0,66	2,9	
FELETTO UMBRETO	Italy	45,98	13,03	135	-7,80	0,33	12,3	0,3
GARMISCH-PARTENKIRCHEN	Germany	47,48	11,07	720	-10,53	0,89	7,2	0,7
GRAZ UNIVERSITAT	Austria	47,07	15,45	470	-8,83	0,74		
GRIMSEL	Switzerland	46,57	8,33	1950	-14,26	0,75	1,5	0,8
GUTTANNEN	Switzerland	46,65	8,30	1055	-12,60	0,89	6,3	0,6
HOHENPEISSENBERG	Germany	47,80	11,02	977	-11,07	0,86	6,8	0,7
KLAGENFURT FLUGPLATZ	Austria	46,63	14,32	900	-9,96	0,80		
KONSTANZ	Germany	47,68	9,18	447	-9,69	0,83	9,7	0,8
LJUBLJANA	Slovenia	46,04	14,31	299	-8,56	0,72	10,6	0,8
LOCARNO	Switzerland	46,17	8,78	379	-8,36	0,90	11,8	0,5
MEIRINGEN	Switzerland	46,73	8,20	632	-11,33	1,14	8,1	0,6
NEUHERBERG	Germany	48,15	11,33	489	-9,89	0,78	8,9	0,6
RIVO	Italy	46,05	13,03	600	-8,72	0,05		
THONON-LES-BAINS	France	46,22	6,28	385	-9,50	0,85	10,6	0,7
VILLACHER ALPE	Austria	46,60	13,67	2135	-10,77	0,85		
WEIL AM RHEIN	Germany	47,30	7,40	249	-8,42	0,56	10,6	0,9

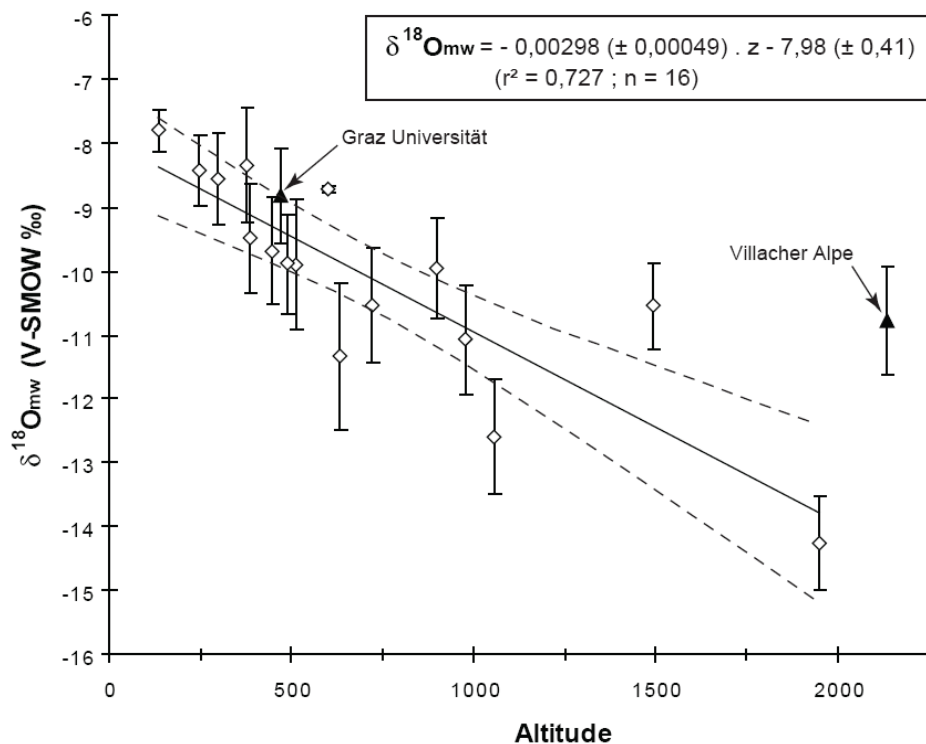
**TABLE 3.9** – Moyennes annuelles du  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations et de la température pour différentes stations alpines du réseau GNIP/ISOHIS (IAEA/WMO, 2006). *SD* : *Ecart-type*.

pour l'Amérique Centrale et l'Amérique du Sud, -2,1 ‰/km pour l'Europe, entre -6,4 et -11,4 ‰/km pour les très hautes latitudes (Poage & Chamberlain, 2001) et entre -1,6 et -4,0 ‰ pour les Alpes (Siegenthaler & Oeschger, 1980). La compilation de données mondiales donne un gradient de -2,8 ‰/km (Poage & Chamberlain, 2001). Les données provenant des stations du réseau GNIP/ISOHIS (2006) de l'IAEA situées au sein de la chaîne alpine permettent de déterminer un gradient altitudinal de  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  pour l'Europe de l'Ouest. Dix-huit stations sont situées au cœur de l'arc alpin, réparties dans six pays différents : Suisse, Allemagne, Italie, Autriche, Slovénie et France, comprises entre 135 et 2135 mètres d'altitude. Les valeurs moyennes annuelles de  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  varient entre -15,3 et -6,8 ‰ (Table 3.9). Parmi ces 18 stations, il est nécessaire d'exclure celles de Villacher Alpe et de Graz Universität à cause d'un apport de précipitations enrichies en  $^{18}\text{O}$  provenant de la Mer Méditerranée durant l'hiver (Kaiser *et al.*, 2001). Les données des 16 localités restantes permettent d'obtenir l'équation suivante (Fig. 3.30) :

$$\delta^{18}\text{O}_{mw} = -2,98(\pm 0,49) \cdot z - 7,98(\pm 0,41) \quad (3.13)$$

$$(r^2 = 0,727 ; p < 0,001 ; n = 16)$$

où  $z$  est l'altitude en kilomètres.



**FIGURE 3.30** – Variation du  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations en fonction de l'altitude dans les Alpes (d'après des données de l'IAEA/WMO, 2006). Triangles noirs : stations exclues de la régression linéaire ; pointillés : intervalle de confiance à 95%.

Le gradient de -2,98 ‰/km est très proche du gradient de -2,9 ‰/km déterminé par Dutton *et al.* (2005) pour l'Amérique du Nord et du gradient global de -2,8 ‰/km établi par Poage & Chamberlain (2001). Il semble donc cohérent de corriger les valeurs du  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  de la base de données GNIP/ISOHIS (2006) en fonction de l'altitude de la station en utilisant un gradient de -3,0 ‰/km. Il est également nécessaire de corriger les valeurs de température grâce à un gradient altitudinal de température d'environ -5°C/km (Amiot *et al.*, 2004). Cette valeur du gradient thermique est similaire à toutes les observations de ce type réalisées par Gonfiantini *et al.* (2001).

Après correction de l'influence de l'altitude, on obtient ainsi, grâce aux données mensuelles des 72 stations sélectionnées (Annexes A.3 et A.4), les deux équations suivantes :

- Hiver (Décembre à Février) (Fig. 3.30a) :

$$T_{air} = 1,43(\pm 0,05) \cdot \delta^{18}\text{O}_{mw} + 15,9(\pm 0,8) \quad (3.14)$$

$$(r^2 = 0,917 ; p << 0,001 ; n=72)$$

- Été (Juin à Août) (Fig. 3.30b) :

$$T_{air} = 1,09(\pm 0,07) \cdot \delta^{18}\text{O}_{mw} + 24,8(\pm 0,6) \quad (3.15)$$

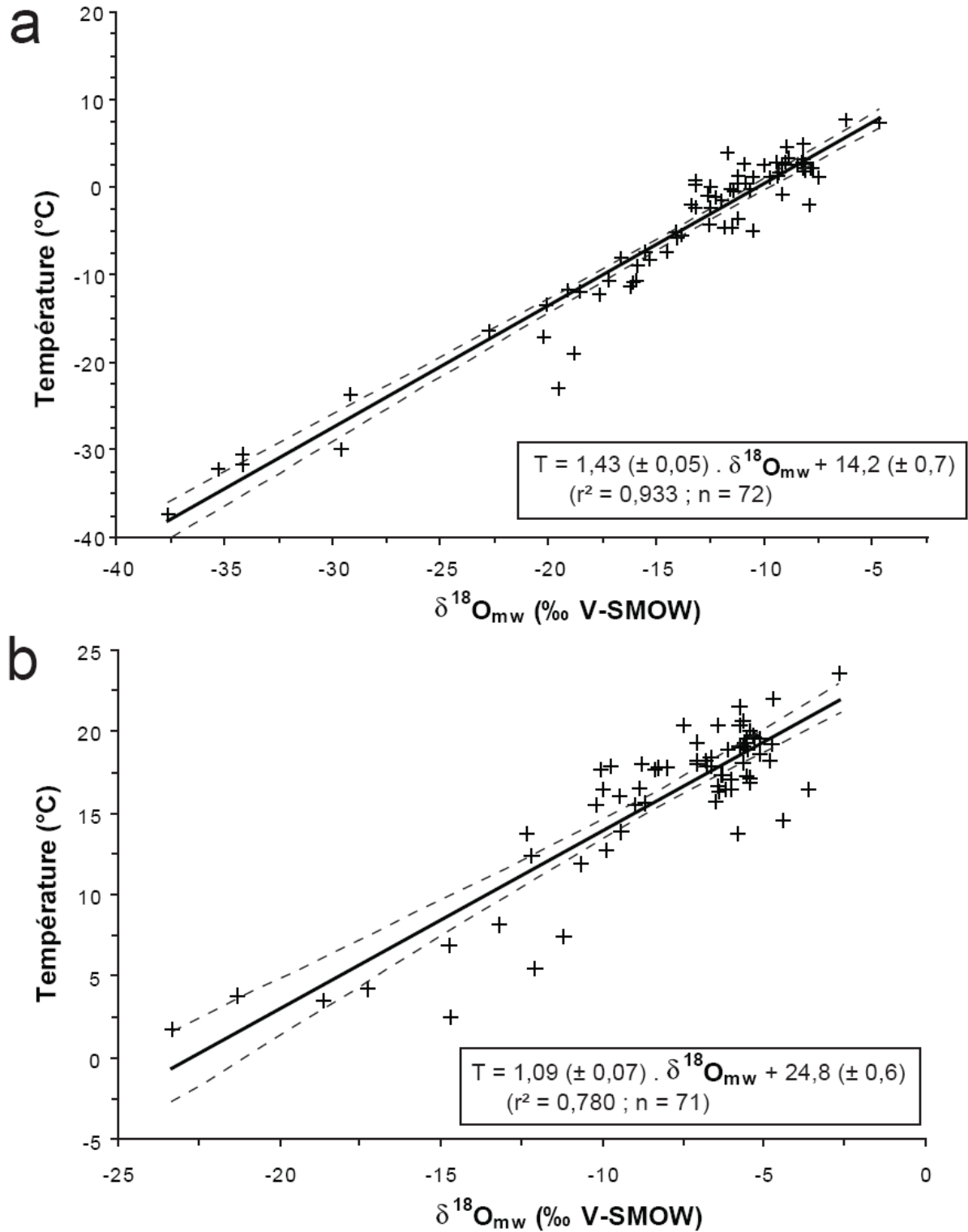
$$(r^2 = 0,780 ; p << 0,001 ; n=71)$$

L'application de ces deux équations aux valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  estimées à partir des dents de bovins du Yorkshire donne des températures entre 1,6 et 19,2°C (Fig. 3.29). L'amplitude thermique est encore légèrement amplifiée (+35%), mais moins qu'avec les équations de Fricke & O'Neil (1999). De plus, dans le cas de York, la proximité de deux stations du réseau GNIP/ISOHIS (Wallingford et Keyworth) permet de tester l'utilisation d'une équation basée sur des données locales (Table 3.10). Si l'on réalise une régression linéaire à partir des données mensuelles de température et de  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  de ces deux stations, on obtient l'équation suivante (Fig. 3.31) :

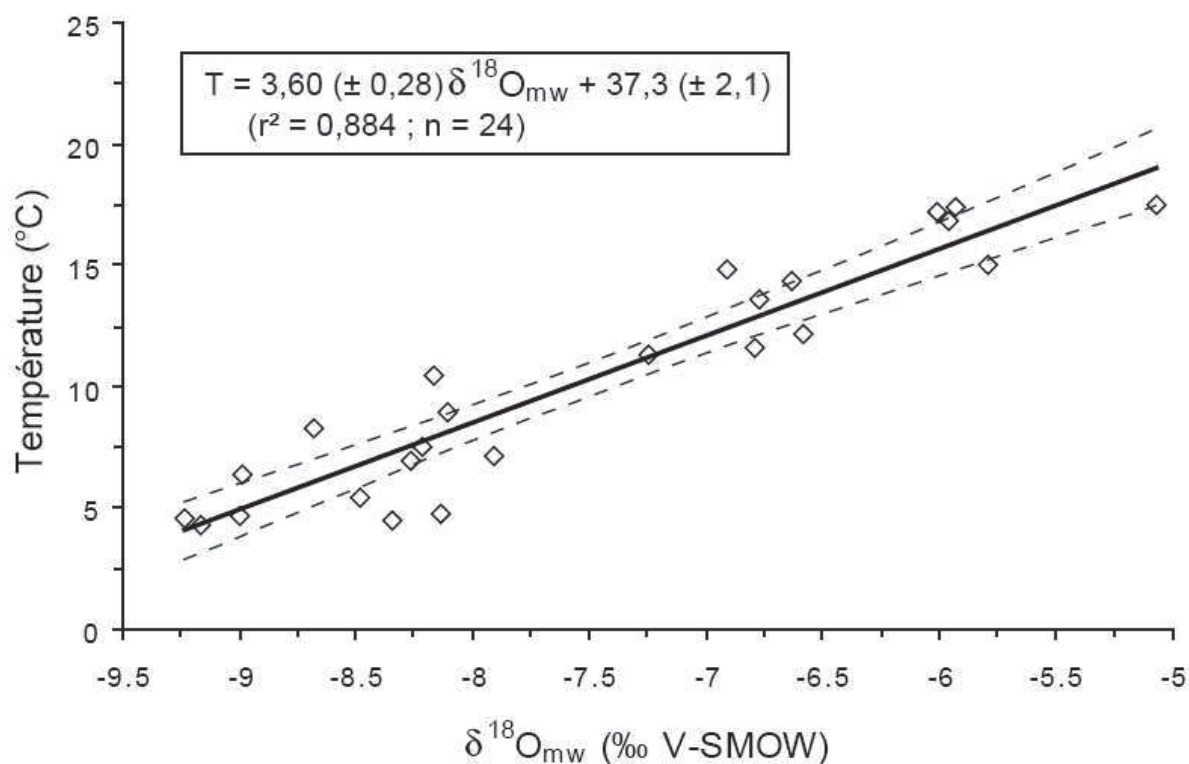
$$T_{air} = 3,60(\pm 0,28) \cdot \delta^{18}\text{O}_{mw} + 37,3(\pm 2,1) \quad (3.16)$$

$$(r^2 = 0,884 ; p << 0,001 ; n=24)$$

Grâce à cette dernière relation, on peut déterminer des températures entre 1,3 et 18,9°C (Fig. 3.29). Ces valeurs sont très similaires à celles obtenues à partir des équations saisonnières établies pour le pourtour de l'Atlantique Nord. Cependant, même si ces valeurs surestiment d'environ 33% l'amplitude thermique moyenne dans la région de York, il est important de constater que les valeurs obtenues par les deux dernières méthodes sont comprises dans la gamme de variation. En effet, en janvier et février, les températures



**FIGURE 3.31** – Equation entre la température mensuelle moyenne et le  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations pour 72 stations d'Europe et d'Amérique du Nord : (a) en hiver et (b) en été (d'après des données de l'IAEA/WMO, 2006). *Pointillés* : intervalle de confiance à 95%.



**FIGURE 3.32** – Equation entre les valeurs moyennes mensuelles de la température de l’air et du  $\delta^{18}O$  des précipitations pour les stations de Keyworth et Wallingford (d’après des données de l’IAEA/WMO, 2006). *Pointillés* : intervalle de confiance à 95%.

moyennes mensuelles sont comprises entre 1 et 7°C, alors qu’en juillet-août, elles se situent entre 12 et 21°C. Les valeurs de 1,3 et 18,7-18,9°C sont donc bien comprises dans cette gamme, alors que, dans les cas des autres méthodes, les températures reconstituées sortent nettement de la gamme observée (Fig. 3.29). De plus, il est également important de remarquer que la reconstitution des températures moyennes annuelles à partir des équations « annuelles » varie de manière significative selon l’équation choisie : dans le cas de York, de 8,7°C avec l’équation de Dansgaard (1964) à 13,4°C avec l’équation d’Amiot *et al.* (2004). Ces différences sont dues au choix des stations qui ont servi à la détermination de l’équation, mais aussi de la prise en compte de l’influence de l’altitude. Ainsi, par exemple, la plupart des stations utilisées par Dansgaard (1964) sont des stations côtières dont l’altitude est proche du niveau de la mer.

Il ne faut également pas négliger que le signal isotopique enregistré dans les dents de bovins de la région de York ait pu être perturbé par l’apport anthropique d’eau provenant de nappes phréatiques dans l’alimentation du bétail domestique.

Ces tests sur des données provenant d’animaux du Wyoming (USA) et du Yorkshire (Grande-Bretagne) montrent clairement qu’il est préférable, pour reconstituer les variations saisonnières de température d’utiliser des équations saisonnières, si possible déterminées à



partir des données provenant d'une zone géographique et climatique bien définie, ou alors des équations locales.

Localité	Mois	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	Température (°C)
WALLINGFORD	Jan.	-8,34	4,5
	Fév.	-8,14	4,8
	Mar.	-7,91	7,1
	Avr.	-8,11	8,9
	Mai	-6,58	12,2
	Juin.	-5,79	15,0
	Juil.	-5,07	17,5
	Août.	-5,93	17,4
	Sep.	-6,91	14,8
	Oct.	-7,25	11,3
	Nov.	-8,21	7,5
	Déc.	-8,48	5,4
KEYWORTH	Jan.	-9,00	4,7
	Fév.	-9,23	4,6
	Mar.	-8,26	6,9
	Avr.	-8,68	8,3
	Mai	-6,79	11,6
	Juin.	-6,63	14,4
	Juil.	-6,01	17,2
	Août.	-5,96	16,8
	Sep.	-6,77	13,6
	Oct.	-8,16	10,5
	Nov.	-8,99	6,4
	Déc.	-9,16	4,3

**TABLE 3.10** – Moyennes mensuelles du  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations et de la température des stations de Wallingford et Keyworth du réseau GNIP/ISOHIS (IAEA/WMO, 2006).

### 3.4.6 - Reconstitution des variations saisonnières de paléotempérature à Coudoulous il y a 150 000 ans

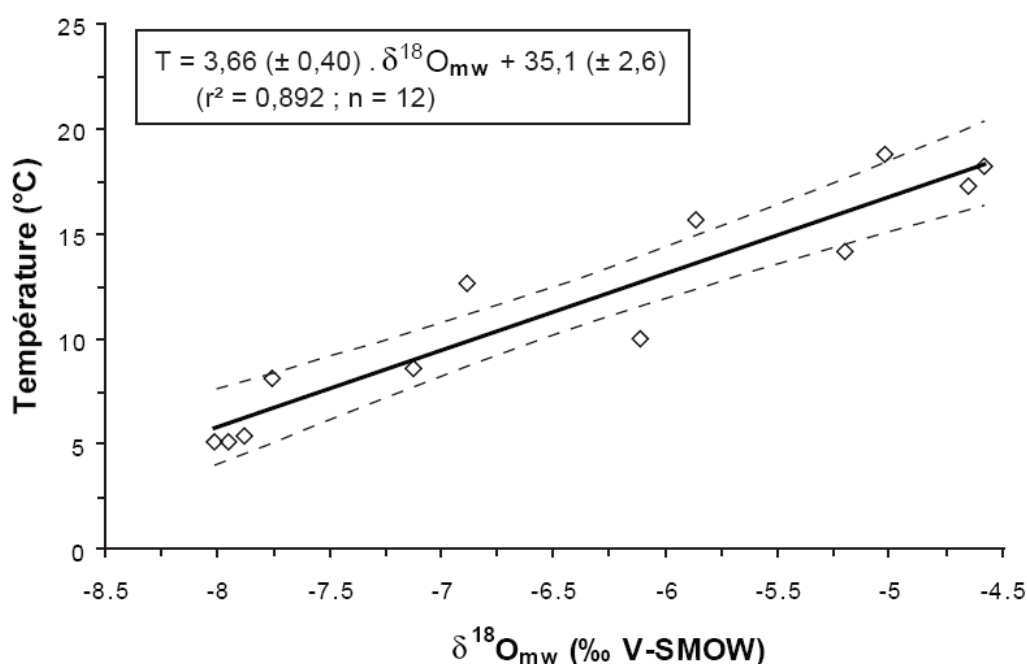
Ainsi, pour reconstituer les variations saisonnières de paléotempérature au cours du MIS 6 (Marine Isotopic Stage), d'après les restes dentaires de *Bison priscus* de Coudoulous I, un premier calcul a été réalisé en utilisant les équations estivale et hivernale déterminées ci-dessus (Eq. 3.14-15). La reconstitution du signal sinusoïdal du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$  a montré une gamme de variation comprise entre -10,3 et -4,1 ‰ (section 3.4.4). Si l'on introduit ces valeurs dans les deux équations obtenues pour le pourtour Atlantique Nord, on obtient une température moyenne mensuelle de 1°C pour le mois le plus froid et de 20°C pour le mois le plus chaud, avec une précision de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . A titre de comparaison, une deuxième équation reliant le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$  et la température a été déterminée en utilisant des valeurs locales provenant de la localité de Villars (Dordogne, France) et enregistrées entre 1996 et 2006

(Table 3.2). Les moyennes mensuelles pour chaque mois de l'année ont été calculées à partir des données de ces dix années, et la régression linéaire sur les valeurs mensuelles donne l'équation suivante (Fig. 3.33) :

$$T_{air} = 3,66(\pm 0,40) \cdot \delta^{18}O_{mw} + 35,1(\pm 2,6) \quad (3.17)$$

$$(r^2 = 0,892 ; \text{corrélation de Spearman} : \rho = 0,98 ; p < 0,001 ; n=12)$$

L'introduction des données de Coudoulous I dans cette équation donne une gamme de températures mensuelles comprises entre -3°C en hiver et 20°C en été, avec une précision de  $\pm 3^\circ\text{C}$ .



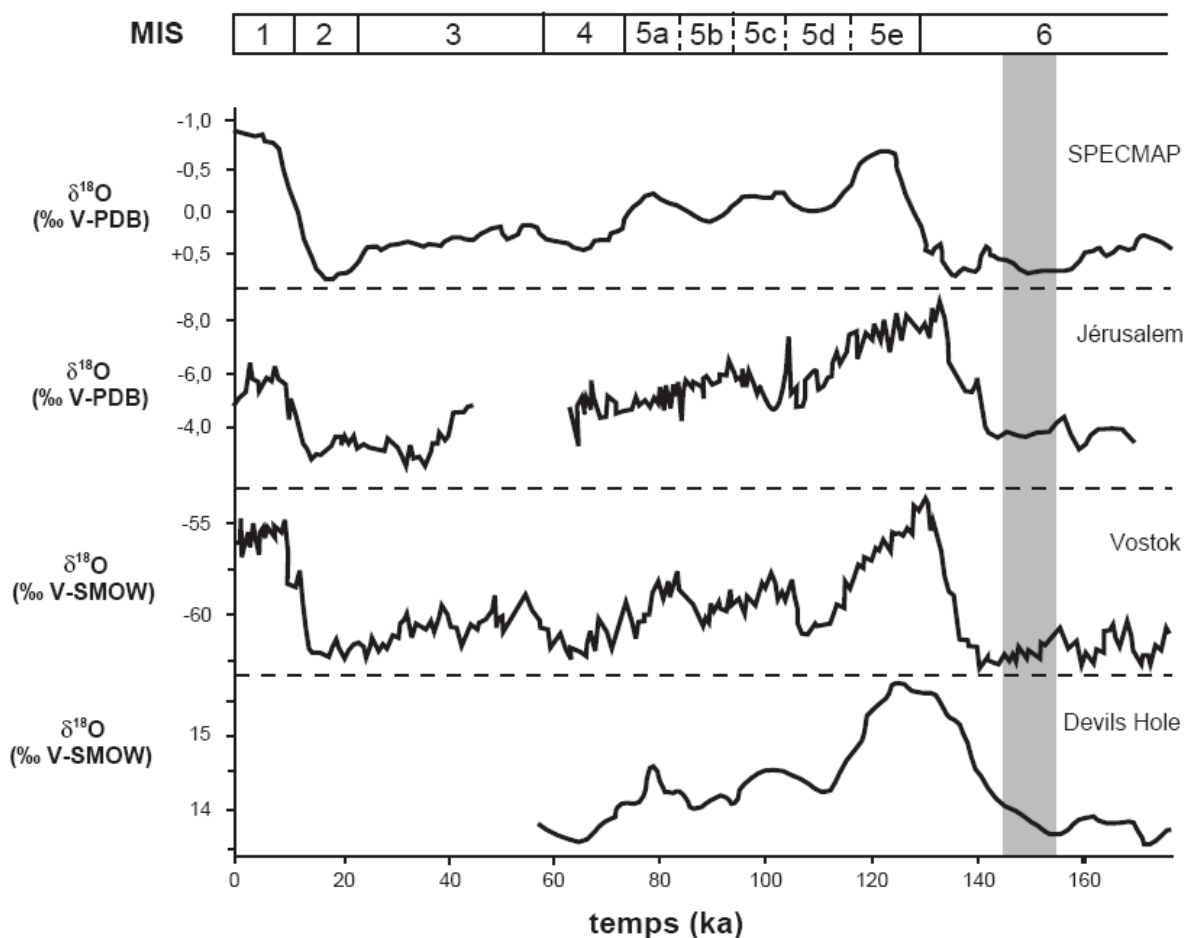
**FIGURE 3.33** – Equation entre les moyennes mensuelles de la température de l'air et du  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations à Villars, Dordogne (données : Dominique Genty & Karine Wainer) *Pointillés : intervalle de confiance à 95%*.

Cependant, est-il correct d'utiliser des équations établies à partir de données actuelles sur des données datant de 150 000 ans ? La robustesse des équations actuelles reliant le  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  et la température de l'air a été montrée par Rozanski (1985) à partir de l'étude des compositions des eaux souterraines actuelles. Un appauvrissement systématique en deutérium des précipitations moyennes annuelles a été mis en évidence lors du déplacement des masses d'air vers l'Est en Europe. Une tendance similaire dans les eaux souterraines datées du Dernier Maximum Glaciaire (LGM, Last Glacial Maximum), avec un décalage systématique d'environ 10 ‰ vers des valeurs plus basses de  $\delta\text{D}$ , due à un refroidissement de l'air, met en évidence une paléo-circulation atmosphérique similaire au mouvement des masses d'air actuels. Il est donc probable que les relations entre  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  et température de l'air à l'heure actuelle aient également été valables au cours du Pléistocène moyen. Si l'on fait cette hypothèse, on peut alors estimer que les températures

moyennes mensuelles en hiver (Décembre-Février), il y a 150 000 ans, à Coudoulous étaient comprises entre -3 et +1 °C. Ces valeurs sont nettement inférieures aux températures moyennes mensuelles actuelles dans la région de Coudoulous. En effet, les températures moyennes hivernales à Bergerac, Villars ou Cahors sont d'environ 5-6°C. Au contraire, les valeurs estivales actuelles dans la région, 18-20°C et les températures passées, 19-20°C, sont tout à fait similaires. Il apparaît de ces estimations que les saisons, pendant le dépôt du niveau 4 du site de Coudoulous I, étaient plus contrastées qu'à l'heure actuelle, avec des hivers beaucoup plus froids et des étés aussi chauds que les étés actuels. De plus, en utilisant l'équation  $T_{\text{air}}/\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$  locale (équation 3.17) et la valeur moyenne annuelle du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$  déterminée précédemment, -7,2 ‰, il est possible d'estimer une température annuelle d'environ  $9 \pm 3^\circ\text{C}$ . Cette valeur est inférieure de 4°C à la température moyenne annuelle actuelle qui est de l'ordre de 12-13°C dans la région (Villars, Bergerac ou Cahors).

#### **3.4.7 - Le climat lors de l'avant-dernier maximum glaciaire : comparaison avec les données existantes**

De nombreux travaux ont été réalisés sur la reconstitution des paléoclimats au cours des 200 derniers milliers d'années en Europe. La plupart des méthodes, qualitatives ou quantitatives, se basent sur l'étude des pollens, des faunes de vertébrés ou d'insectes, de la composition isotopique des spéléothèmes, glaces, coraux, dents de mammifères ou foraminifères, de la position et altitude des glaciers, des variations du niveau marin, ou des cycles de Milankovitch. L'âge de 150 000 ans environ du niveau 4 de Coudoulous I, déterminé par datation U/Th et ESR, correspond à une période charnière, du point de vue climatique, entre la fin de la période glaciaire du Riss (MIS 6) et le début de la période interglaciaire suivante, l'Eemien (MIS 5e) (Fig. 3.34). Selon le modèle SPECMAP (Imbrie *et al.*, 1984), le début de la déglaciation correspondait à un maximum d'insolation vers 128 ka (Berger & Pestiaux, 1984 ; Berger & Loutre, 1991). Des enregistrements isotopiques de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) et de l'hydrogène ( $\delta\text{D}$ ) dans les glaces de l'Antarctique à Vostok notamment (Lorius *et al.*, 1985 ; Jouzel *et al.*, 1987 ; Waelbroeck *et al.*, 1995) ou du Groenland (Dansgaard *et al.*, 1993), et de l'oxygène dans une veine de calcite de Devils Hole (Nevada, USA) (Winograd *et al.*, 1992), par exemple, ont montré que sur la période antérieure à 140 ka (entre 140 et 160-170 ka), le signal isotopique est relativement stable, avec des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  et de  $\delta\text{D}$  basses (Fig. 3.34). Cependant, dès 135-140 ka, les valeurs isotopiques augmentent de manière rapide jusqu'à un maximum à environ 128 ka. Il semble donc que l'épisode de déglaciation (ou Terminaison II) entre le MIS 6 et le MIS 5e ait commencé avant le maximum d'insolation. D'autres arguments renforcent cette

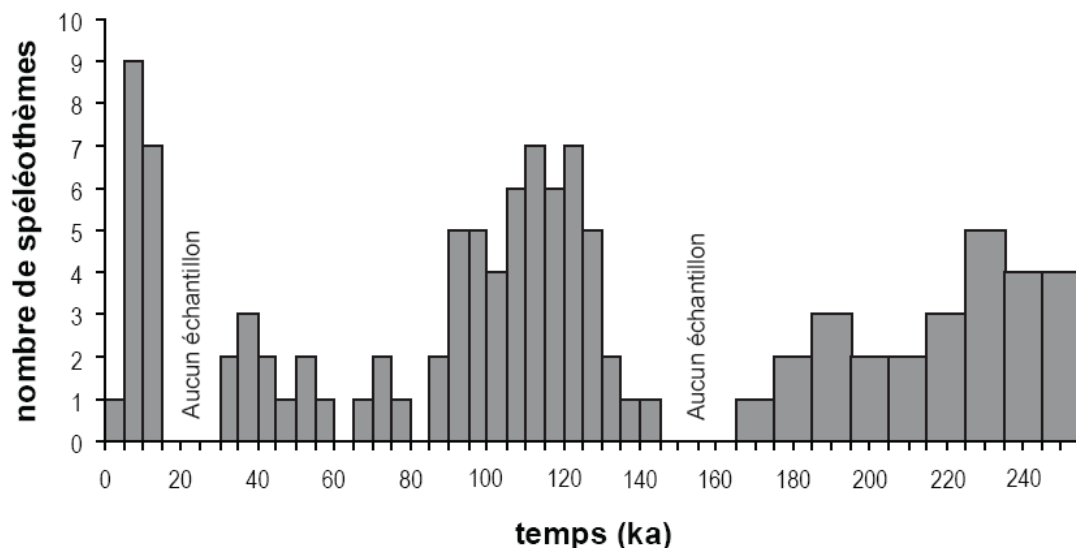


**FIGURE 3.34** – Variations du  $\delta^{18}\text{O}$  des carbonates marins (SPECMAP) (Imbrie *et al.*, 1984 ; Martinson *et al.*, 1987), de spéléothèmes (Jérusalem) (Frumkin *et al.*, 1999), de la glace (Vostok) (Jouzel *et al.*, 1987) et de veines de calcile (Devils Hole) (Winograd *et al.*, 1992) (d'après Brook *et al.*, 2006). Gris : datation du niveau 4 de Coudoulous.

hypothèse, notamment l'étude de spéléothèmes de la grotte de Spannagel, en Autriche (Spötl *et al.*, 2002). Vers 135 ka, la croissance des spéléothèmes de cette grotte reprend, à partir d'eau très appauvries en isotopes lourds, et qui proviennent de la fonte de glacier. Les valeurs isotopiques pour ces spéléothèmes, vers 122-116 ka sont nettement plus élevées et témoignent d'une déglaciation déjà bien avancée. Cette datation de la Terminaison II est également corroborée par des données provenant du milieu marin (e.g. Esat *et al.*, 1999 ; Henderson & Slowey, 2000 ; Gallup *et al.*, 2002).

Les données relatives aux conditions climatiques avant la terminaison II sont rares. Au cours du MIS 6, les arrêts et reprises de croissance des spéléothèmes marquent une alternance de périodes sèches et froides marquées par l'absence de minéralisation, et de périodes plus douces et plus humides permettant un redémarrage du spéléothème. Des périodes de croissances de stalagmites et de stalactites ont été datées entre 169 et 162 ka dans la grotte de Clamousse (Hérault, France), vers 176 ka dans la grotte de Villars (Dordogne, France) (Plagnes *et al.*, 2002), mais également en Grande-Bretagne vers 165,

168 et 170 ka dans les cavernes de Stump Cross, dans Yorkshire Dales et dans la Robin Hood's Cave respectivement (Baker *et al.*, 1996 ; Gascoyne *et al.*, 1983 ; Rowe & Atkinson, 1985), et dans une grotte de Slovaquie, entre 169 et 140 ka (Hercman *et al.*, 1997). La quasi-absence d'enregistrement entre 160 et 140 ka (McDermott, 2004) (Fig. 3.35) semble indiquer des conditions paléoclimatiques froides et sèches, au moins en Europe de l'Ouest. L'étude des pollens de différentes coupes en Europe a permis de reconstituer la flore de cette époque. Il semble que la majeure partie de la France, au cours du MIS 6, était recouverte d'une végétation de type steppe-toundra, caractérisée par l'abondance de graminées, de carex, de chénopodiacées et d'*Artemisia* (Van Andel & Tzedakis, 1996 ; Alvarez-Lao & Garcia-Garcia, 2005). Lors des phases un peu plus clémentes, comme aux alentours de 170 ka, il y a augmentation de l'abondance en arbres, mais dans l'ensemble, le paysage du MIS 6 est plutôt ouvert. On retrouve également quelques forêts refuges d'arbres tempérés en Italie et dans les Balkans (Bennett *et al.*, 1991 ; Tzedakis, 1993). De plus, d'après Van Vliet-Lanoë (1989), un permafrost a pu se développer au dessus de 45°N de latitude en Europe.



**FIGURE 3.35** – Répartition de l'âge des spéléothèmes du nord de l'Angleterre, datés par méthode U/Th (d'après Gascoyne & Ford, 1984).

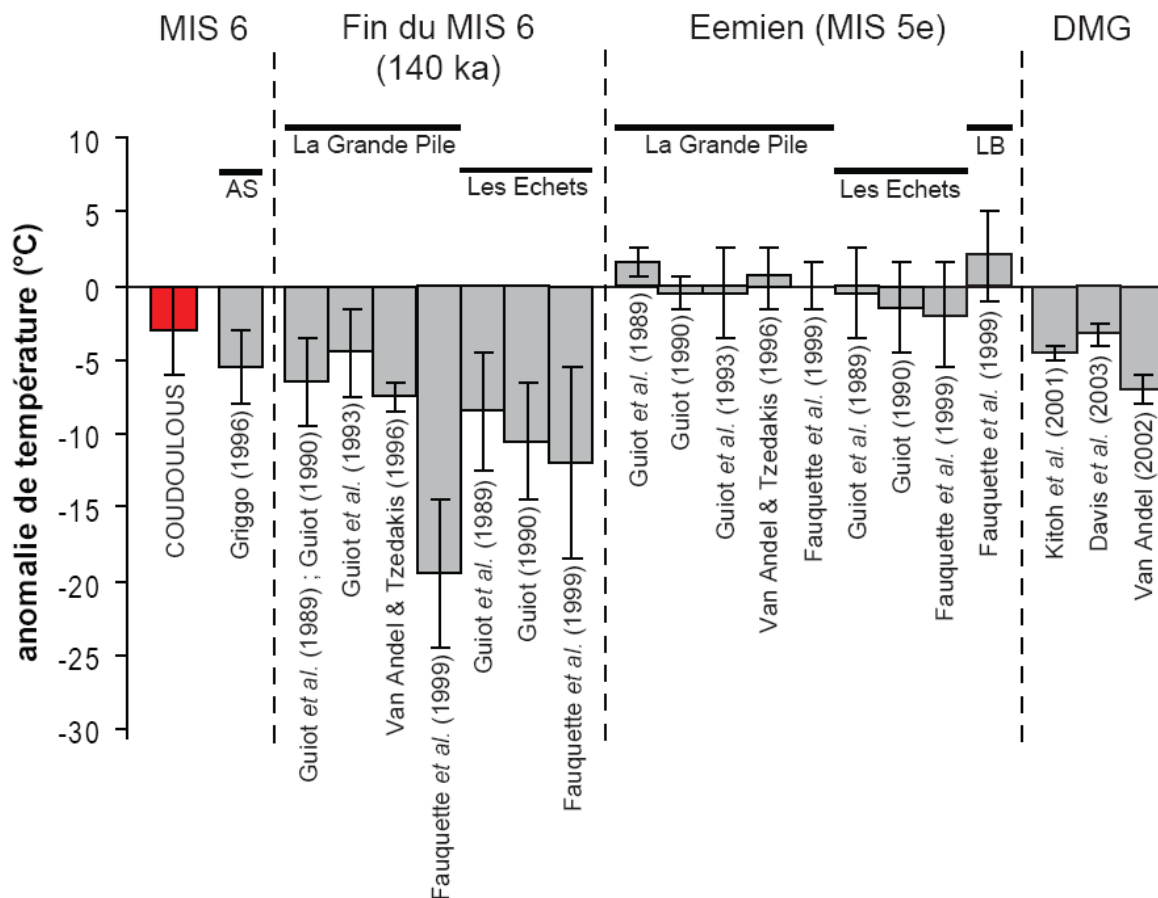
En France, les études des pollens de deux coupes situées à la Grande Pile (Vosges) et aux Echets (Rhône) ont permis de nombreuses reconstitutions des paléotempératures vers 140 ka (Guiot *et al.*, 1989 ; 1993 ; Guiot, 1990 ; Van Andel & Tzedakis, 1996 ; Fauquette *et al.*, 1999a) (Fig. 3.36). A la Grande Pile, des températures moyennes annuelles variant de 0 à 6 °C (Guiot *et al.*, 1989 ; Guiot, 1990), de 2 à 8°C (Guiot, 1993), de 1 à 3°C (Van Andel & Tzedakis, 1996), et de -15 à -5°C (Fauquette *et al.*, 1999a) ont ainsi été estimées. Pour la section des Echets, les températures annuelles reconstruites se situent dans des gammes allant de -2 à +6°C (Guiot *et al.*, 1989), de -4 à 4°C (Guiot, 1990),

et de -8 à +5°C (Fauquette *et al.*, 1999a). Ces températures moyennes annuelles sont relativement variables d'une étude à l'autre, selon les modèles et méthodes employés. Cependant, toutes les reconstitutions de paléotempératures montrent un climat plus froid qu'à l'heure actuelle (~9,5°C pour les deux localités) avec une anomalie de température allant de -2 à -25°C. De plus, des températures moyennes pour le mois le plus chaud (juillet) et le mois le plus froid (janvier) ont également été estimées (Fig. 3.37). Ainsi, selon Guiot (1990), pour les sites de la Grande Pile et des Echets, les températures hivernales étaient 20 à 10°C inférieures aux températures actuelles alors que les températures estivales n'étaient inférieures que de 5 à 3°C. Pour Rousseau *et al.* (2006) ces écarts sont respectivement de  $-21 \pm 3^\circ\text{C}$  en hiver et  $-4 \pm 8^\circ\text{C}$  en été. De plus, Guiot *et al.* (1993) ont estimé des températures en juillet de 10 à 12°C. Malheureusement, ces coupes s'arrêtent toutes les deux vers 140 ka et ne recouvrent donc pas la période de dépôt du niveau 4 de Coudoulous. Les seules autres estimations de températures moyennes annuelles et saisonnières à notre disposition pour cette période, proviennent de l'étude de la macrofaune de l'Abri Suard (Charente, France) par Griggo (1996). Les couches étudiées sont datées de la fin du MIS 6, sans toutefois de datation absolue, et les températures ont été reconstituées par absence/présence de certaines espèces dans la liste faunique des différentes couches, ou par la représentation relative d'une espèce sur le nombre de restes déterminés (%NR). Les températures hivernales au cours de la fin du MIS 6 sont comprises entre -6 et -2°C, alors que les valeurs estivales sont entre 16 et 19°C. Quant aux valeurs moyennes annuelles, elles oscillent entre 4 et 9°C. Le stade isotopique 6, en Europe, est donc marqué par un climat plus froid qu'actuellement, et avec des saisons plus contrastées.

Au niveau de l'Est du bassin méditerranéen, l'étude des spéléothèmes de la grotte de Soreq, en Israël, a montré une augmentation de la mousson vers 151 ka, caractérisée par une baisse des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  et de  $\delta^{13}\text{C}$ , ainsi qu'une augmentation des précipitations pendant les périodes plus clémentes du MIS 6 (Frumkin *et al.*, 1999 ; Ayalon *et al.*, 2002). En Amérique du Nord, d'après l'étude de pollen provenant d'une coupe dans le Pittsburg Basin (Illinois, USA), la végétation à la fin du MIS 6 correspond à un climat de type boréal, froid, et la limite entre le MIS 6 et l'Eémien est marquée par un bouleversement de la flore (Teed, 2000).

Au cours de l'Eémien, après la fin de la déglaciation, un climat beaucoup plus clément s'établit, relativement similaire aux températures actuelles (Fig. 3.36). Cette variation s'observe au niveau des océans (*e.g.* Cortijo *et al.*, 1994), mais également dans l'enregistrement pollinique. L'étude de la coupe de la Grande Pile permet de reconstituer des températures moyennes annuelles de 10 à 12°C (Guiot *et al.*, 1989), de 8 à 10°C (Guiot, 1990), 6 à 12°C (Guiot *et al.*, 1993), de 8 à 12°C (Van Andel & Tzedakis, 1996) et de

8 à 11°C (Fauquette *et al.*, 1999a). Pour le site des Echets, les valeurs oscillent entre 7 et 13°C (Guiot *et al.*, 1989), entre 6 et 12°C (Guiot, 1990) et entre 5 à 12°C (Fauquette *et al.*, 1999a). En plus de ces deux coupes, la section du Lac du Bouchet recouvre également cet intervalle, et livre des estimations de paléotempérature entre 6 et 12°C (Fauquette *et al.*, 1999a). En ce qui concerne les températures moyennes estivales, Guiot *et al.* (1993) obtiennent des valeurs entre 14 et 18°C. Selon Guiot (1990), les températures estivales étaient 2-3°C inférieures à l'actuel, alors que les températures hivernales étaient relativement similaires (Fig. 3.37). Ainsi, le climat au cours de l'Eémien était composé d'hivers semblables aux hivers actuels, et d'étés légèrement plus chaud. Les températures moyennes annuelles sont proches des valeurs actuelles, voire supérieures, et la saisonnalité est également davantage marquée.



**FIGURE 3.36** – Comparaison de la différence entre paléotempératures reconstituées selon différentes méthodes pour différentes périodes (MIS 6, Eemien et Dernier Maximum Glaciaire) et températures moyennes annuelles locales de nos jours. AS : Abri Suard ; LB : Lac du Bouchet.

Il peut également être intéressant de comparer les conditions climatiques lors de l'avant-dernier maximum glaciaire (MIS 6) avec celles du dernier maximum glaciaire (LGM) (Fig. 3.36). En effet, les reconstitutions polliniques en France montrent des températures relativement similaires entre les deux périodes (Guiot *et al.*, 1989 ; 1993 ; Guiot, 1990 ; Van

Andel & Tzedakis, 1996 ; Fauquette *et al.*, 1999a). De même, l'enregistrement des spéléothèmes de la grotte de Soreq en Israël, montre également un contexte climatique proche, même si le MIS 6 apparaît légèrement moins sec (Ayalon *et al.*, 2002). En Amérique du Nord, la coupe du Pittsburg Basin montre, dans les deux cas, une végétation proche, riche en herbes (Teed, 2000). Les données, en milieu marin, dans l'Atlantique Nord, montrent un fort refroidissement des températures de surface. Kandiano *et al.* (2004), à partir des faunes de foraminifères, de leur  $\delta^{18}\text{O}$ , calcule des températures de surface (SST) de l'ordre de 4°C en été et 1°C en hiver pour un forage situé à 53,5°N. Ces températures sont identiques à celle du MIS 6 pour le même forage ce qui confirme la forte similarité du MIS 6 et du MIS 2 au niveau de l'Europe. De plus, cette étude permet d'estimer la localisation du front polaire entre 48 et 53°N. De nombreuses modélisations informatiques ont également été réalisées par Kageyama *et al.* (2006) pour l'Atlantique Nord et ont montré une différence des températures hivernales de -4 à -10°C et de -1 à -10 pour les températures estivales par rapport à l'actuel. D'autres modélisations réalisées par Kitoh *et al.* (2001) permettent de calculer une température de surface de l'océan de 16-17°C à 38°N dans l'Atlantique, mais également une anomalie de température moyenne annuelle de l'air sur les continents de -4/-5°C. D'après ces travaux, la température moyenne globale était inférieure de 3,9°C par rapport aux valeurs actuelles. La modélisation des glaciers alpins a permis à Florineth & Schlüchter (2000) d'estimer la position du front polaire : environ 45°N lors du dernier maximum glaciaire et entre 45 et 65°N pendant le reste de la glaciation, ce qui est en accord avec les résultats de Kandiano *et al.* (2004). De plus, ils ont également pu reconstituer les mouvements principaux des masses d'air lors du LGM et ont constaté que la circulation avait été légèrement modifiée, avec une baisse des vents d'ouest due aux calottes et une augmentation des vents en provenance du sud-ouest. Les travaux de Van Andel (2002) ont permis d'estimer les températures moyennes estivales et hivernales pour trois périodes différentes à partir de données polliniques : l'actuel, vers 21 ka (LGM), et vers 40 ka. Les températures en hiver sont respectivement de 4, -4 et 0°C alors qu'en été, elles atteignent 18, 12 et 13-14°C. D'après ces résultats, on observe donc un refroidissement de l'ordre de 8°C en hiver et 6°C en été, par rapport aux valeurs actuelles, avec des saisons légèrement plus contrastées. Davis *et al.* (2003), quant à eux, ont utilisé les données provenant de 500 coupes polliniques pour reconstituer les anomalies thermiques lors du DMG dans différentes parties de l'Europe. Les températures hivernales sont inférieures, par rapport aux valeurs actuelles, de 9°C dans le Nord-Ouest de l'Europe, de 6-7°C dans le centre de l'Europe de l'Ouest et de 4°C dans le Sud-Ouest de l'Europe. Dans le cas des températures moyennes estivales, on observe, respectivement, une baisse de 0°C, 2°C et 1°C ; et pour les températures annuelles, la baisse est de 4°C, 4°C et 2,5°C. Globalement, d'après ces résultats, le climat de l'Europe était plus froid de 0,5°C en été et de 4°C en



hiver, ce qui correspond bien avec l'augmentation de la saisonnalité associée aux périodes glaciaires.

Les données de Cacho *et al.* (2001) montrent également des valeurs de la température des eaux de surface dans la Mer d'Alboran, entre l'Espagne, le Maroc et l'Algérie, inférieures d'environ 8°C à l'actuel. Quant à l'étude des glaciers andins, elle a permis de mettre en évidence une baisse de 5 à 7,5°C des températures mais des précipitations relativement similaires aux précipitations actuelles (Kull *et al.*, 2008).

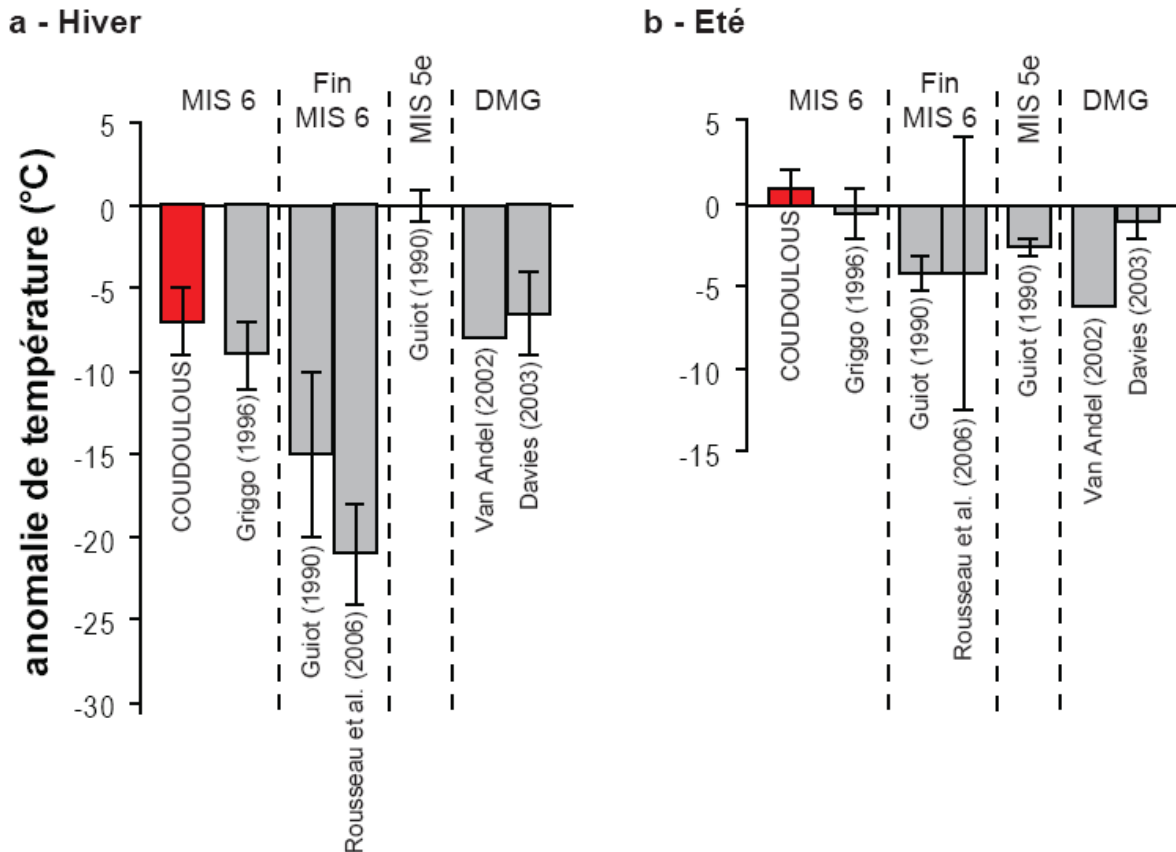


FIGURE 3.37 – Comparaison des reconstitutions des températures moyennes (a) en hiver et (b) en été selon différentes méthodes pour différentes périodes (MIS 6, Eemien et Dernier Maximum Glaciaire).

Si l'on compare les résultats obtenus à partir de l'étude isotopique des dents de *Bison priscus* de Coudoulous I, on constate tout d'abord une nette différence d'ordre de grandeur avec les données polliniques des sections de La Grande Pile et des Echets (Guiot *et al.*, 1989 ; 1993 ; Guiot, 1990 ; Van Andel & Tzedakis, 1996 ; Fauquette *et al.*, 1999a) (Fig. 3.36). En effet, la différence entre les températures moyennes annuelles à l'époque du dépôt et maintenant n'est « que » de 4°C, ce qui est bien inférieur aux différences allant de 6 à 20°C. Etant donné que l'enregistrement pollinique s'arrête à 140 ka, et que le niveau 4 de Coudoulous est daté de 149 ka, il est possible que le climat ait pu légèrement varier au cours de cette intervalle de temps. Cependant, l'absence de minéralisation chez la plupart

des spéléothèmes de cette période indique bien que le climat est resté froid et sec (McDermott, 2004).

L'hypothèse d'une correspondance avec l'Eémien, basée sur l'incertitude de la datation de la couche 4, est peu probable. En effet, si les températures estivales sont similaires aux températures actuelles dans le cas de Coudoulous, les températures hivernales sont nettement plus froides, de 4 à 9°C inférieures, ce qui ne concorde pas du tout avec le climat type de l'Eémien pendant lequel les hivers était équivalent aux hivers actuels et les étés plus chauds (Fig. 3.37). Par contre, les valeurs de Coudoulous sont en accord avec les données de la fin du MIS 6 provenant de l'étude de la microfaune de l'Abri Suard (Griggo, 1996), et les valeurs de température trouvées pour les deux gisements sont très proches. Cette similarité semble indiquer que le niveau 4 de Coudoulous appartient bien à la période glaciaire du Riss, et pas à une période intermédiaire entre le Riss et l'Eémien. Si l'on compare également avec les données disponibles pour le dernier maximum glaciaire, très proche du Riss du point de vue climatique, on constate que les anomalies de température calculées pour le site de Coudoulous sont en accord avec les valeurs pour l'Europe de l'Ouest fournies par Davis *et al.* (2003). Il semble donc bien que les bisons de Coudoulous ont été abattus par des hommes de Néanderthal lors de la fin de la glaciation du Riss, dans un climat avec des hivers nettement plus rigoureux que les hivers actuels, mais des étés similaires. La différence importante entre les reconstitutions de paléotempératures basées sur la faune (Griggo, 1996 ; cette étude) et celles basées sur l'étude des pollens peut avoir deux origines : (1) les fonctions de transfert employées sont basées sur le principe d'actualisme, or la physiologie et le mode de vie de *Bison priscus* n'est pas connue avec certitude, de même que l'absence, de nos jours, de végétation de type steppe-toundra similaire à celle du Pléistocène pose problème pour l'intégrer dans les modèles climatiques ; (2) l'incertitude sur l'âge du gisement de Coudoulous et le possible écart d'environ 10 000 ans entre les sites.

### **3.5 - ARTICLE : PLEISTOCENE SEASONAL TEMPERATURE VARIATIONS RECORDED IN THE $\delta^{18}\text{O}$ OF *BISON PRISCUS* TEETH**

---

Publié dans *Earth and Planetary Science Letters* 283, 133-143.



## Pleistocene seasonal temperature variations recorded in the $\delta^{18}\text{O}$ of *Bison priscus* teeth

Aurélien Bernard<sup>a</sup>, Valérie Daux<sup>b,c</sup>, Christophe Lécuyer<sup>a,\*</sup>, Jean-Philip Brugal<sup>d</sup>, Dominique Genty<sup>b,c</sup>, Karine Wainer<sup>b,c</sup>, Véronique Gardien<sup>a</sup>, François Fourrel<sup>a</sup>, Jacques Jaubert<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire CNRS UMR 5125 "Paléo-Environnements & Paléobiosphère", Université Claude Bernard Lyon 1, Campus de la Doua, F-69622 Villeurbanne, France

<sup>b</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR CEA/CNRS 1572, L'Orme des Merisiers, Bât. 701, CEA Saclay, 91191 Gif/Yvette Cedex, France

<sup>c</sup> Université Paris 6, Jussieu, France

<sup>d</sup> UMR CNRS 6636, Maison Méditerranéenne des Sciences de l'Homme, 5 rue du Château de l'Horloge, BP 647, 13094, Aix-en-Provence cedex 2, France

<sup>e</sup> Université Bordeaux 1, PACEA-UMR 5199 CNRS, Institut de Préhistoire et de Géologie du Quaternaire, Avenue des Facultés, 33405 Talence, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 2 October 2008

Received in revised form 6 April 2009

Accepted 7 April 2009

Available online 9 May 2009

Editor: M.L. Delaney

#### Keywords:

Pleistocene  
climate  
steppe bison  
seasonality  
oxygen isotope  
apatite

### ABSTRACT

Oxygen isotope analysis of phosphate in tooth enamel of mammals ( $\delta^{18}\text{O}_p$ ) constitutes a valuable method to reconstruct past air temperatures in continental environments. The method is based on interdependent relationships between the  $\delta^{18}\text{O}$  of apatite phosphate, body fluids, environmental waters and air temperatures. Continuous tooth growth and absence of enamel remodelling in bovid teeth ensures a reliable record of the intra-annual variability of air temperature through an incremental  $\delta^{18}\text{O}$  analysis from apex to cervix. This method has been applied to *Bison priscus* dental remains of the late Middle Pleistocene from the fossiliferous layer of a cave at Coudoulous I in South-Western France (Layer 4). The stacked oxygen isotope signal obtained by combining 9 bison teeth shows sinusoidal variations (15.0‰ to 19.1‰ V-SMOW) of seasonal origin over 2.5 yr. The corresponding computed MAT of  $9 \pm 3$  °C is about 4 °C lower than at present. Seasons appear more contrasted in Coudoulous I during Layer 4 deposition with summers as warm as present ones ( $19 \pm 3$  °C) and significantly colder winters about  $0 \pm 3$  °C compared to  $6 \pm 1$  °C at present.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The Quaternary period is marked by drastic climatic events with the onset of glacial-interglacial cycles of different dominant periodicity (41 kyr at ca. 2.6 Ma then 100 kyr at ca. 1 Ma). Glacial stages are characterized by increased seasonality and decreased precipitations (deMenocal, 2004; Mosbrugger et al., 2005). Colder and drier climatic conditions caused decisive changes in the structure of herbivore community in Western Europe, as seen by very high turnover peaks during the Middle Pleistocene and the predominance of large bodied and cold-adapted species (e.g., bison, reindeer) as well as peculiar microfauna associations (Chaline, 1972). Multiple migrations follow the East-West climate gradient from strong continental and seasonal conditions in the Asian heartland to a mild humid climate that prevailed in Western Europe for a longer time (Brugal and Croitor, 2007; Croitor and Brugal, 2007).

In continental environments, the most widespread geochemical method of air temperature determination is derived from measurements of the oxygen isotope composition of speleothems, ostracods, and vertebrate bones and teeth. The method is based on the dependence of the  $\delta^{18}\text{O}$  of the mineral on the isotopic composition of environmental water ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}$ ) via percolating fluids, streams or body fluids, and on the dependence of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}$  on the air temperature.

In some cases, the conversion of the isotopic composition of the mineral into  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}$  is not straightforward as the relation of the former to the latter depends on the temperature at which the precipitation of the mineral takes place (Longinelli and Nuti, 1973; Kolodny et al., 1983). When the precipitation temperature is a known and constant parameter (e.g. apatite precipitation from body fluids in homeotherms), the oxygen isotope composition of the mineral only depends on the corresponding  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}$ . The ratio of oxygen isotopes in mammal body fluids and tissues (flesh, bones and teeth) reflects the origin of water not only from imbibed liquid but also from ingested food. The water contained in food has a complicated relationship with meteoric water and can be significantly  $^{18}\text{O}$ -enriched compared to it. The relative contribution of water entering the body as liquid and as food water varies from one species to another. Animals with low water turnover are expected to derive more water from isotopically-

\* Corresponding author.

E-mail address: [Christophe.Lecuyer@univ-lyon1.fr](mailto:Christophe.Lecuyer@univ-lyon1.fr) (C. Lécuyer).

<sup>1</sup> Institut Universitaire de France, France.

enriched food sources and less from drinking water than those with high water turnover (Luz et al., 1984; Kohn et al., 1996). For the vast majority of terrestrial vertebrates, water turnover scales to body mass (Eberhardt, 1969). Therefore, the  $\delta^{18}\text{O}$  of the tissue of big animals should be less affected by the solid food consumption than the  $\delta^{18}\text{O}$  of smaller ones (Kohn et al., 1996). As a result, animals that are water-dependent display average  $\delta^{18}\text{O}$  values closely correlated with the average  $\delta^{18}\text{O}$  of local precipitation (Longinelli, 1984; D'Angela and Longinelli, 1990; Ayliffe et al., 1992; Bryant et al., 1994). For bisons, which fall into the category of water-dependent animals, Hoppe (2006) demonstrated, indeed, that the mean value of  $\delta^{18}\text{O}$  of the carbonate component ( $\delta^{18}\text{O}_c$ ) of the hydroxyapatite is related to the values of environmental waters.

Several equations were determined between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}$  and the mean annual air temperatures that can be applied to the global scale or to a restricted latitude range (Dansgaard, 1964; Yurtsever, 1975; Rozanski et al., 1992; Von Grafenstein et al., 1996; Amiot et al., 2004). However, high-resolution data are needed to assess the inter-annual variability of air temperature in continental environments. The oxygen isotopic composition of tooth enamel or tusk of individual large mammal fossils was shown to reflect accurately the seasonal  $\delta^{18}\text{O}$  variations of environmental waters (Koch et al., 1989; Bryant et al., 1996; Fricke and O'Neil, 1996; Fricke et al., 1996; Stuart-Williams and Schwarcz, 1997; Sharp and Cerling, 1998; Gadbury et al., 2000; Zazzo et al., 2002; Sharma et al., 2004).

Knowledge of the climate mode that prevailed during the late Middle Pleistocene is fundamental to understand its impact on the evolution of mammal biodiversity, including hominids. More than the mean annual temperature, seasonal amplitude and the temperatures of the warmest and coldest months are critical parameters contribut-

ing to control the biomass and its diversity. Therefore, the purpose of this study is to measure the magnitude of the  $\delta^{18}\text{O}$  variations within bison teeth to reconstruct the climate seasonality during the late Middle Pleistocene in South-Western France. To achieve this aim, we analyzed the phosphate oxygen isotopic composition of enamel ( $\delta^{18}\text{O}_p$ ) sampled along profiles in bison teeth collected at the Coudoulous I site (Lot, France, Fig. 1). These compositions are converted into the isotopic composition of the environmental waters and then to air temperatures. The results are compared to present-day data and to other estimates of air temperatures in France at the end of the Middle Pleistocene.

## 2. Sampling site and stratigraphy

The Coudoulous I site is located in a limestone plateau (Causse de Gréalou) in South-Western France (44°28'N, 1°39'E; elevation = 280 m; Fig. 1). It is a 7 m thick karstic infilling composed of detrital material, containing many fossil and archaeological remains. Bison teeth belong to the 40 cm thick Layer 4 which was defined among ten sedimentological layers (Jaubert et al., 2005). Layer 4 is made up of calcareous stones or rocks and bone fragments preserved in a silty-sand matrix. Microfauna is scarce and consistent with a continental to intermediate steppe climate. The dominant species of the macrofauna is the steppe bison (*Bison priscus*) that represents almost 98% of the identifiable large mammal remains, with the occurrence of 232 individuals spread on 25 m<sup>2</sup> (Jaubert et al., 2005). The metrical features of bones and mortality curve inferred from bison remains is consistent with the structure of a natural population (herd), mainly constituted of juvenile and female individuals. Such a nearly monospecific fossil assemblage with this age distribution generally corresponds to 'catastrophic' events interpreted



Fig. 1. Geographic map with the location of the French sites mentioned in this study.

as repeated hunting episodes by Neanderthals (Brugal, 1999). Moreover, remains of lithic industry of the early Middle Paleolithic (mostly quartz and flints) were found along with many butchery grooves on bones produced during the cutting up of carcasses. The dentary of the young trapped individuals reveals that the hunting episodes took place in late spring–early summer.

According to biochronological data, the sedimentary sequence of Coudoulous I is from late Middle Pleistocene to Late Pleistocene (Jaubert et al., 2005). The sedimentary series of Layer 4 was deposited between two stalagmitic floors that provided U/Th ages of  $240 \pm 80$  ka and  $126 \pm 17$  ka. Bison bones ( $n = 5$ ) and teeth ( $n = 3$ ) collected in Layer 4 were dated by U/Th and ESR combined methods. The results obtained by the two methods are in agreement and indicate a closed system or weak leaching. The ages range from 137 to 151 ka for bones, and from 140 to 209 ka for teeth (Jaubert et al., 2005; Table 1). Considering an accepted uncertainty of 15% for the dating (Jaubert et al., 2005), a median value of  $149 \pm 6$  ka can be calculated by a Monte Carlo method (e.g. Metropolis and Ulam, 1949; Willink, 2006). This age corresponds to Marine Isotope Stage 6 (MIS 6). It is consistent with the ages of the stalagmitic floors.

### 3. Bison ecology

The steppe bison (*B. priscus*) is an extinct large mammal (700–800 kg, ca. 2 m at the withers), well-adapted to cool steppe-like grasslands, that lived during the glacial times (Kurten, 1968; Brugal, 1985). During the Pleistocene, it was widely distributed throughout Europe, Central Asia and North America. Both morphological (Groves, 1981; Geraads, 1992) and molecular (Pitra et al., 1997; Buntjer et al., 2002) phylogenies show that the North American bison, *Bison bison*, and the European bison, *Bison bonasus*, are very close relatives among the Bovidae. Paleontological studies (McDonald, 1981; Brugal, 1985) set the position of *B. priscus* among the evolutionary history of the Bovidae as the direct ancestor of the wisent, *B. bonasus*. More recently, new genetic data on mitochondrial and Y-chromosomal DNA (Verkaar et al., 2004) suggested that the origin of *B. bonasus* could be more complicated than a direct lineage from *B. priscus*. However *B. priscus* remains phylogenetically closer to the modern bison than any of the other bovids.

The diet of *B. priscus* was mainly composed of grass as confirmed by the microwear pattern of molars collected in South-Western France (Merceron and Madelaine, 2006) or by plant cuticle fragments trapped between the cusps of steppe bison molars (Guthrie, 1990). There is a poor knowledge about *B. priscus* migratory habits so far. *B. bison* is a rotational grazer which migrates through the Great Plains travelling over hundreds of kilometres to find fresh grass (Nowak, 1999). *B. bonasus* is restricted presently in the deciduous forest of Białowieża, Poland, and in the Western Caucasus. It is more sedentary, with limited movements between higher locations in summer to more open spaces during winters, as it was probably the case for the steppe bison. *B. bonasus* eats grass, tree leaves, bark, lichens and mosses and drinks up to 45 L water per day (Ricciutu, 1973). Birth season of *B. bonasus* is May–June (Krasinski and Raczynski, 1967). The calf is weaned between 8 and 12 months (Gadbury et al., 2000) but it is able to eat grass and leaves as soon as it is three weeks old.

Bovids have high crowned teeth ('hypsodont') which grow from the dentine–enamel junction towards the surface as well as from the

**Table 2**  
Late Middle Pleistocene bison teeth collected at Coudoulous I, South-Western France.

	<i>d</i> (mm)	<i>d</i> <sub>c</sub> (mm)	$\delta^{18}O_2$ (‰)	
P3-351	1.0	109.5	18.9	
	3.5	107.0	17.7	
	<i>h</i> = 25	5.5	105.0	17.3
	<i>sf</i> = 1	7.5	103.0	18.0
	<i>R</i> = 53	9.5	101.0	19.1
		11.0	99.5	18.8
		13.0	97.5	18.8
		15.5	95.0	17.9
		17.0	93.5	18.6
		19.0	94.5	18.6
P4-350	4.0	124.0	16.1	
	7.0	121.0	16.6	
	<i>h</i> = 34	9.5	118.5	16.7
	<i>sf</i> = 1	12.0	116.0	17.2
	<i>R</i> = 53	14.5	113.5	17.6
		17.0	111.0	17.9
		19.0	109.0	18.2
		21.5	106.5	17.7
		24.0	104.0	17.5
		26.0	102.0	18.4
M1-371	28.5	99.5	18.3	
	7.0	33.0	16.0	
	15.5	24.5	15.4	
	<i>h</i> = 40	24.0	16.0	15.6
	<i>sf</i> = 1	31.5	8.5	17.0
	<i>R</i> = 53	40.0	0.0	17.9
	M2-371	6.0	79.5	16.3
		13.5	72.0	15.7
	<i>h</i> = 55	19.5	66.0	16.9
	<i>sf</i> = 1	25.5	60.0	17.6
<i>R</i> = 53	33.5	52.0	18.0	
M2-190	41.0	44.5	17.2	
	47.0	38.5	16.7	
	53.5	32.0	15.9	
	5.0	85.0	15.6	
	8.0	82.6	15.5	
	<i>h</i> = 68	10.5	80.6	15.8
	<i>sf</i> = 0.81	13.0	78.6	16.0
	<i>R</i> = 65	15.5	76.5	15.9
		18.0	74.5	15.8
		20.5	72.5	15.8
M2-328b	23.0	70.5	16.4	
	26.0	68.0	15.6	
	28.5	66.0	16.1	
	31.5	63.6	16.9	
	34.0	61.5	17.6	
	36.5	59.5	17.4	
	39.0	57.5	17.1	
	42.0	55.1	17.3	
	44.0	53.4	17.5	
	46.5	51.4	18.4	
48.5	49.8	18.0		
51.5	47.4	18.2		
54.0	45.3	18.1		
56.5	43.3	18.2		
M2-328c	8.0	78.3	15.3	
	10.0	76.5	15.2	
	<i>h</i> = 60	12.5	74.2	15.0
	<i>sf</i> = 0.92	15.0	71.9	15.6
	<i>R</i> = 58	17.0	70.1	15.7
		21.0	66.4	16.8
		23.5	64.1	16.5
		26.0	61.8	17.7
		28.0	59.9	18.4
		30.0	58.1	17.3
	32.5	55.8	17.5	
	35.0	53.5	18.1	
	40.0	48.9	18.5	
	42.0	47.1	17.7	
	44.0	45.2	18.4	
	46.5	42.9	17.8	
	49.0	40.6	17.6	
	51.0	38.8	17.4	
	53.5	36.5	17.4	

(continued on next page)

**Table 1**  
Bones and teeth dating by combined U/Th and ESR methods.

Sample	Bone 1	Bone 2	Bone 3	Bone 4	Bone 5	Tooth 1	Tooth 2	Tooth 3	Median
U/Th-ESR	149	137	138	151	145	209	167	140	$149 \pm 6$

From Jaubert et al. (2005).

Table 2 (continued)

	$d$ (mm)	$d_c$ (mm)	$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰)	
M3-371	1.0	133.5	15.7	
	4.5	130.0	16.1	
	$h = 60$	15.0	119.5	16.4
	$sf = 1$	20.0	114.5	17.1
	$R = 53$	25.0	109.5	17.9
		30.0	104.5	18.0
		35.0	99.5	17.6
		40.0	94.5	17.0
		45.0	89.5	16.8
51.0		83.5	16.4	
57.0		77.5	16.6	
M3-291	15.0	120.1	16.5	
	22.5	113.0	17.9	
	$h = 64$	31.0	105.0	18.2
$sf = 0.94$	40.0	96.6	17.5	
	$R = 56$	48.0	89.0	16.6
M3-331	5.0	115.8	16.4	
	10.5	110.5	16.6	
	$h = 62$	25.5	95.9	17.5
$sf = 0.97$	31.0	90.6	17.1	
	$R = 55$	36.5	85.2	16.2
	42.0	79.9	15.9	
	53.0	69.2	16.6	
	60.0	62.4	17.1	

$d$ : distance (mm) of the sampling grooves from the root;  $d_c$ : composite distance for the stacked oxygen isotope record (mm);  $\delta^{18}\text{O}_p$ : oxygen isotope composition of phosphate from bison tooth enamel (‰, V-SMOW);  $h$ : crown height (mm);  $sf$ : scaling factor;  $R$ : tooth growth rate ( $\text{mm yr}^{-1}$ ).

cervix to the apex (Hillson, 1992). The oldest part of the crown therefore occurs at the tip and the youngest one at the root. Tooth growth lasts around one year so that young animals may exhibit teeth not completely grown. When the tooth is grown, the abrasion of the apex during masticatory processes is not compensated anymore and the size of the tooth decreases. Haynes (1984) estimated a tooth wear rate of  $1.7 \text{ mm yr}^{-1}$  for the first molar of modern bison, and Reher and Frison (1980) proposed a  $3.5\text{--}3.8 \text{ mm yr}^{-1}$  rate for bison from the Prehistoric Vore site. The tooth formation sequence of *B. priscus* is assumed to be similar to those known for the modern bison (Gadbury et al., 2000) and bos (Fricke and O'Neil, 1996) that are very close to each other. This sequence starts with the growth of M1 *in utero* at the end of winter, followed by the mineralization of M2 during the first year of animal's life (summer to summer), then by M3, P2, P3 and P4 during the next year. It is noteworthy that when M1 growth is finishing, M2 growth begins and is followed by M3 growth with a small overlap (Wegrzyn and Serwatka, 1984; Gadbury et al., 2000).

## 4. Materials and methods

### 4.1. Sampling

Nine well preserved teeth from prime adult bison with complete erupted tooth sequences have been selected from Layer 4 in Coudoulous I. Sample nomenclature (Table 2) corresponds to the tooth position in the dental sequence (Smith and Dodson, 2003) followed by the excavation number of the specimen. All the teeth are from lower jaws with three molars corresponding to one individual (M1-371, M2-371 and M3-371), the others (one P3, one P4, two M2, two M3) possibly belonging to different bison (Table 2).

Enamel powder samples were collected using a micro-driller equipped with a diamond-studded drill bit. Grooves were drilled perpendicularly to the tooth growth axis from the cervix to the apex of the tooth crown on the highest and best preserved cuspid (Fig. 2). This sampling method is similar to the conventional method of enamel extraction (Bryant et al., 1996; Fricke and O'Neil, 1996).

Two sampling strategies have been adopted chronologically. We have first collected macro-samples (40 mg, 5–10 samples/tooth, 3 mm wide grooves) on five teeth (M1-371, M2-371, M3-371, M3-291 and M3-331). In a second step, the analytical procedure has been adapted to smaller samples. To take advantage of this improvement, we collected micro-samples (3 mg, 10–21 samples per tooth, 1–1.5 mm wide grooves) on four teeth (P3-351, P4-350, M2-190 and M2-328b), resulting in a better time resolution (Table 2; Figs. 2 and 3).

The oxygen isotopic composition and temperature respectively collected and recorded at Villars (~130 km North-West from Coudoulous, elevation = 180 m; Fig. 1) are used in this paper for comparison to reconstructed Pleistocene data (Section 6.3). Both data were collected monthly from 1996 to 2006. The temperature data were collected and homogenised by Meteo-France.

### 4.2. Oxygen isotope analysis

Enamel samples have been treated following the wet chemistry protocol described by Crowson et al. (1991) and slightly modified by Lécuyer et al. (1993). This protocol consists in the isolation of phosphate from apatite as  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  crystals using acid dissolution and anion-exchange resin. As it was already presented in several publications (e.g. Lécuyer et al., 1998, 2007; Daux et al., 2008), the wet chemical procedure used for the 5 macro-samples (about 20 mg of powder) is not described here in detail. For the 4 micro-samples, 2 to 3 mg of enamel powder was dissolved in 1 mL of 2 M HF overnight. The  $\text{CaF}_2$  residue was separated by centrifugation and the solution was neutralized by adding 1 mL of 2 M KOH. One and a half mL of Amberlite™ anion-exchange resin was added to the solution to

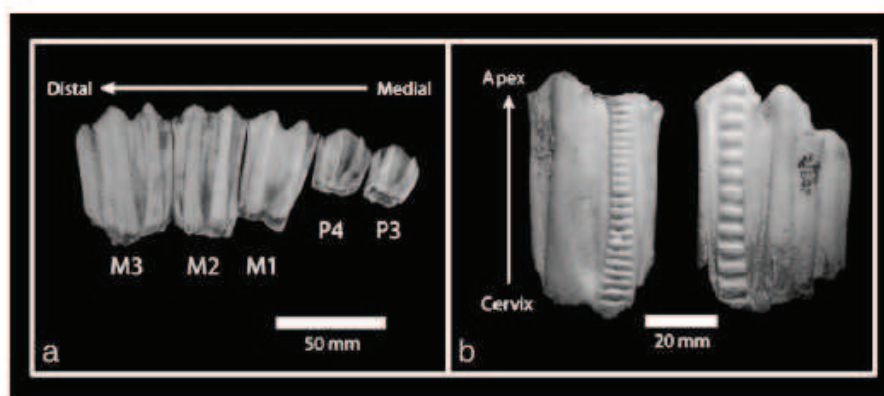


Fig. 2. Example of bison teeth from Coudoulous I, France, which have been sampled for oxygen isotope analysis of enamel phosphate. (a) *Bison priscus* teeth from lower left rows in lingual view; (b) micro-sampled right M2 in lingual view (left) and macro-sampled right M3 in lingual view (right).

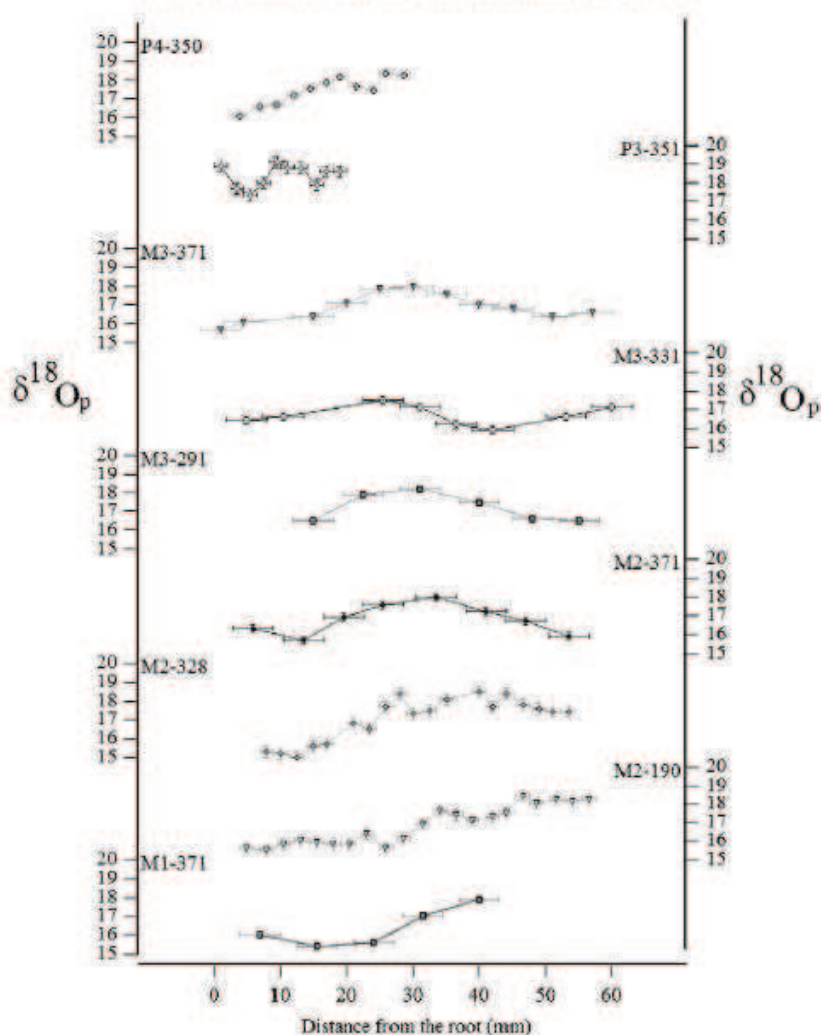


Fig. 3. Oxygen isotope compositions of the nine sampled bison teeth ( $\delta^{18}\text{O}_p$  in ‰ V-SMOW) reported against the distance (in mm) from the cervix. Teeth list – M1-371: grey-filled square; M2-190: open triangle; M2-328: filled diamond; M2-371: black-filled circle; M3-291: grey-filled square; M3-331: dotted circle; M3-371: filled triangle; P3-351: open diamond; P4-350: grey-filled circle.

separate the  $\text{PO}_4^{3-}$  ions. After 24 h, the solution was removed and the resin was eluted with 6 mL of 0.1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . After 4 h, 0.1 mL of  $\text{NH}_4\text{OH}$  and 3 mL of an ammoniacal solution of  $\text{AgNO}_3$  were added and the samples were placed in a thermostated bath at 70 °C during 6 h allowing the precipitation of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  crystals.

For the macro-samples, the oxygen isotope data were obtained according to a 'conventional off-line method'. Aliquots of 8 mg of silver phosphate along with 0.5 mg of pure graphite were weighed into tin reaction capsules and loaded into quartz tubes and degassed for 30 min at 80 °C in vacuum. Silver phosphate was reduced to carbon dioxide at a temperature of 1100 °C following the protocol of Lécuyer et al. (1998) adapted from O'Neil et al. (1994). The oxygen isotope ratio of the gas was measured with a PRISM II<sup>TM</sup> mass spectrometer in dual inlet mode. Isotopic compositions are quoted in the standard delta notation relative to V-SMOW. The reproducibility of measurements carried out on tooth enamel samples is better than 0.2‰ (1 $\sigma$ ). Silver phosphate precipitated from standard SRM 120c (formerly NBS 120c; natural Miocene phosphorite from Florida) was repeatedly analyzed ( $\delta^{18}\text{O} = 21.7 \pm 0.1\%$ ;  $n = 10$ ) along with the silver phosphate samples.

For the micro-samples, aliquots of 400–500  $\mu\text{g}$  of silver phosphate samples were mixed with 500  $\mu\text{g}$  of nickelized carbon in silver foil capsules. Pyrolysis was performed at 1270 °C using a EuroVector

EA3028-HT<sup>TM</sup> elemental analyzer. Ceramic reaction tube was packed with glassy carbon in the presence of nickelized graphite to generate CO which was transferred to a GV IsoPrime<sup>TM</sup> mass spectrometer in continuous flow mode with He as the carrier gas (Lécuyer et al., 2007). The  $\delta^{18}\text{O}$  value of SRM 120c was fixed at 21.7‰ for correction of instrumental mass fractionation during the CO isotopic analysis. The average standard deviation equals  $0.27 \pm 0.11\%$ . Aliquots of silver phosphate from SRM 120c were analyzed several times a day in order to account for possible instrumental drift.

The oxygen isotope compositions of the precipitation samples collected at Villars were determined using water–carbon dioxide equilibration methods (Horita et al., 1989). Equilibrated  $\text{CO}_2$  was analyzed with a THERMO Finnigan MAT 252 stable isotope ratio mass spectrometer at LSCE, Gif/Yvette. External reproducibility of oxygen isotope measurements is close to 0.05‰.

## 5. Results

Oxygen isotope compositions of enamel from the nine Bison teeth range from 15.0‰ to 19.1‰ (Table 2 and Fig. 3) with intra-tooth  $\delta^{18}\text{O}$  variation ranging from 1.6‰ to 3.5‰. The 3 sets of samples collected in the molars coming from the same individual (# 371) are assembled according to the tooth formation sequence. At the M1–M2 junction

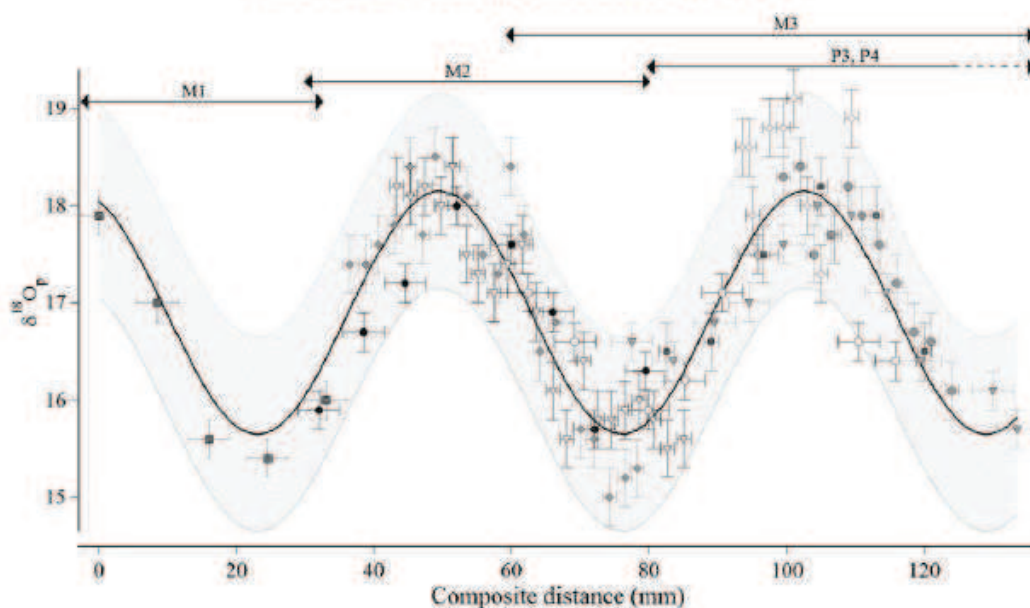


Fig. 4. Stacked temporal series of  $\delta^{18}O_p$  (‰ V-SMOW) obtained from nine *Bison priscus* teeth from the late Middle Pleistocene of Coudoulos I, France. Solid line is the best sinusoidal fit and dashed line is the 95% confidence interval. Arrows indicate the period of enamel formation for each tooth. Teeth list – M1-371: grey-filled square; M2-190: open triangle; M2-328: filled diamond; M2-371: black-filled circle; M3-291: grey-filled square; M3-331: dotted circle; M3-371: filled triangle; P3-351: open diamond; P4-350: grey-filled circle.

points, the  $\delta^{18}O$  values are close to each other and the isotopic records of the two teeth can be easily connected. At the M2–M3 junction, no overlap between the two datasets is observed, which may be ascribed to an incomplete preservation of the cervical margin of the M3 or to wear at the M2 apex. The M2 and M3 curves were connected end to end according to similar  $\delta^{18}O$  and the known small growth overlap as mentioned above (16‰ at 7 mm of M1-371 root and 15.9‰ at 53.3 mm of M2-371 root; Fig. 4). The  $\delta^{18}O$  versus the composite distance for the 9 bison teeth yields a sinusoidal-like signal with period and amplitude that are consistent throughout the whole combined record (Fig. 4).

As tooth length varies from one individual to another, M2 and M3 lengths (crown height) were normalized to the M2 and M3 belonging

to bison 371 (coefficients listed in Table 2). A stacked isotopic curve was then constructed by using the highest and lowest values of the sinusoidal pattern of bison 371 as anchor points (Fig. 4). Non-linear regressions were performed with the best fit of isotopic data obtained with the following sinusoidal function:

$$\delta^{18}O_p = -(A/2) \cdot \sin[(2\pi/T) \times d_c - \phi] + k \quad (1)$$

where:  $d_c$  is the composite distance. The amplitude of the sinusoid  $A$  is  $2.5 \pm 0.5\%$  ( $1\sigma$ ), the period  $T$  is  $\sim 53$  mm, the phase  $\phi$  equals 1.16 rad, and the constant  $k$  is 16.9‰. The determination coefficient is  $r^2 = 0.78$  ( $n = 99$ ,  $p \ll 0.001$ ).

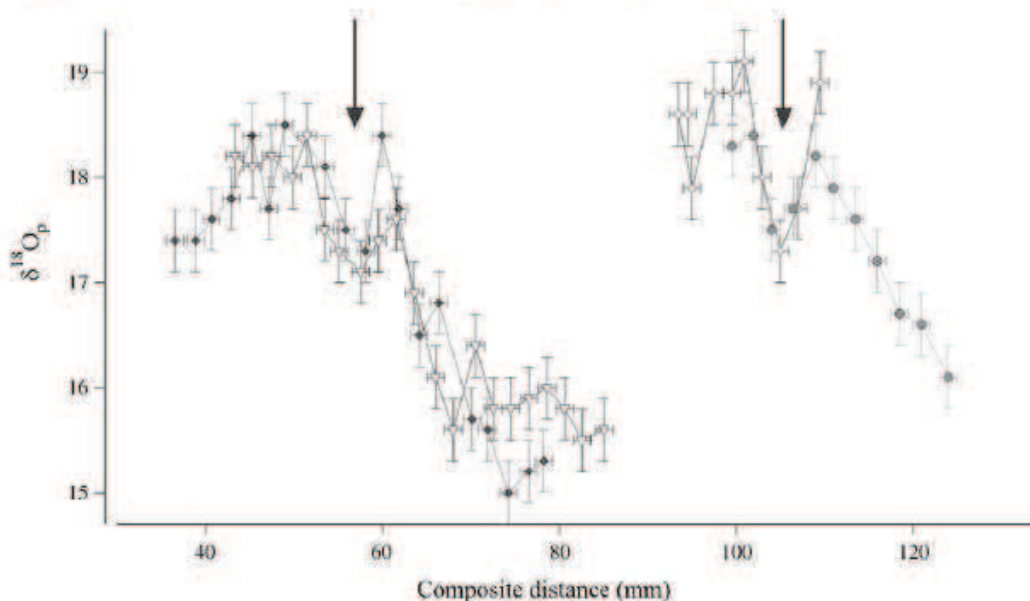


Fig. 5. High-resolution temporal  $\delta^{18}O_p$  (‰ V-SMOW) records reveal the existence of cusp shape in the four micro-sampled teeth (M2-190, M2-328, P3-351, and P4-350, same symbols as in Figs. 3 and 4) of *Bison priscus* from the late Middle Pleistocene of Coudoulos I, France. Drops in oxygen isotope compositions occur during the two recorded summer seasons (arrows). Composite distance values are from Table 2.



In the micro-sampled teeth (M2-190, M2-328b, P3-351, and P4-350), the top of the isotopic signal shows a cusp disturbing the sinusoidal curve. Isotopic values drop by ~1‰ over less than 5–10 mm along the tooth growth axis (Fig. 5).

## 6. Discussion

### 6.1. Meaning of the oxygen isotope compositions of bison tooth enamel phosphate

The quality of the sinusoidal curve fit is a strong argument in favour of the preservation of the original isotopic signal. Assuming that the bison tooth enamel records the sinusoidal input signal of  $\delta^{18}\text{O}$  in precipitation which is expected under mid-latitudes for a non-arid climate, low and high  $\delta^{18}\text{O}$  values may be interpreted as winter and summer seasons, respectively. The stacked isotopic record therefore corresponds approximately to a 2 yr and a half record allowing the calculation of a mean tooth growth rate of about 55 mm  $\text{yr}^{-1}$ . This value is in good agreement with other growth rates between 40 and 55 mm  $\text{yr}^{-1}$  that were estimated for both modern and fossil bison (Fricke and O'Neil, 1996; Gadbury et al., 2000; Feranec and MacFadden, 2000). Ninety percent of the data are included in a 1.5‰ range around the best sinusoidal fit. This variability corresponds essentially to inter-individual differences. The analyzed teeth indeed correspond to different individuals, which had different ages at the time of their death, and to several hunting episodes but within a same short climatic frame. The range of variation of 1–2‰, observed by Fricke et al. (1996) for modern groups of cattle, sheep or elks from different localities across North America and Europe brackets the 1.5‰ value found for the *B. priscus* population of Coudoulous I.

The mineralization process does not alter the mean  $\delta^{18}\text{O}_p$  which is a proxy for the mean composition of environmental water ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}$ ). However, it is known to modify more or less both the phase and amplitude of the sinusoidal input signal (Passey and Cerling, 2002; Higgins and MacFadden, 2004; Kohn, 2004). Corrections of these two parameters are theoretically required to estimate the amplitude of seasonal temperature variations. Passey and Cerling (2002) studied the growth and enamel maturation of the first molar of a modern bison. They showed that the percentage of mineralization ranges from 25% at the root to 100% at the apex (at 26–30 mm). This means that the enamel increments in Coudoulous I bison are fully mineralized in 6 months according to the computed growth rate of 55 mm  $\text{yr}^{-1}$ . This is in agreement with the estimates of 6–7 months for the completion of enamel maturation in steers (Balasse, 2002).

As a second consequence of the mineralization process, the sinusoidal signal is dampened. Dampening is defined here as in Kohn (2004) as the difference in amplitude of the environmental and of the recorded signals divided by the amplitude of the environmental signal. Averaging over 6 months leads to a 40–45% dampening to which ~10% must be added due to the residence time of the oxygen in the animal (Kohn and Cerling, 2002; Kohn et al., 2002). The resulting dampening factor ( $d_f$ ) of 50–55% is in agreement with the value of 50–70% proposed by Kohn (2004).

The dampened  $\delta^{18}\text{O}_p$  signal measured in Bison teeth has an amplitude of  $2.5 \pm 0.5\%$  and a mean value of 16.9‰ (Eq. (1), Fig. 4). Determining the input, not dampened, signal is an ill-posed inverse problem. As it cannot be solved, the amplitude of the input isotope signal was estimated using a Monte Carlo approach. A set of amplitudes ( $A$ ) of the input signal was generated so that:  $A \times (1 - d_f)$  is in the range  $[2.5 - \sigma, 2.5 + \sigma]$  that is  $[2\%; 3\%]$  with  $d_f$  in the range  $[0.50 - 0.55]$ . The estimation obtained by averaging 1000 independent replications is:  $5.3 \pm 0.7\%$ . Neglecting such a dampening effect would lead to largely underestimate both variations in environmental water  $\delta^{18}\text{O}$  and air temperature.

The validity of such an approach was tested by using the following model:

- The input signal, that is the annual variation of the  $\delta^{18}\text{O}$  of the environmental water, was modelled as  $x(t)$ , a sinusoidal function of time:  $x(t) = (A/2) \cdot \sin(\omega t)$ , where  $\omega$  is  $\pi/6$  if the periodicity of the signal is annual.
- The effect of the residence of the water in the body over a  $\tau$ -long time period was modelled by integrating function  $x(t)$  over a time length  $\tau$ . The resulting function  $y(t)$ , as an integer of a sinusoidal function, is also a sinusoidal function:

$$y(t) = \frac{1}{\tau} \times \int_t^{t+\tau} x(t) dt \quad (2)$$

- To model the effect of mineralization the two steps character of the process must be taken into account. The mineralization is known to be 'instantaneous' for 25%, the 75% left corresponding to a 6 months long maturation. It was modelled as follows:

$$z(t) = 0.25 \times y(t - 6) + \frac{1}{6} \times \int_{t-6}^t y(t) dt \quad (3)$$

$$= -0.25 \times \frac{A}{2} [\sin(\omega t) + (1/\omega) \times \cos(\omega t)]$$

$z(t)$  is also a sinusoidal function.

The unknown parameters here are the amplitude of the input signal,  $A$ , and the residence time of the water in the bison body,  $\tau$ . We adjusted these values in order to obtain an amplitude of the output signal  $z(t)$  of about 2.5‰ (amplitude of the dampened signal  $\delta^{18}\text{O}_p$  in bison teeth). The results of this modelling are presented in Fig. 6. The best fit is obtained with  $t = 3$  months and  $A = 5.3\%$ . The dampening subsequent to the residence of body water is ca. 10% and the one due to mineralization is ca. 45% which is in agreement with the data presented above.

### 6.2. Estimates of $\delta^{18}\text{O}$ of environmental waters ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}$ )

Hoppe (2006) demonstrated that the mean  $\delta^{18}\text{O}$  value of the carbonate component ( $\delta^{18}\text{O}_c$ ) of bison hydroxyapatite is related to the value of environmental waters. Since carbonate and phosphate in mammalian enamel are in isotopic equilibrium,  $\delta^{18}\text{O}_c$  can be converted in  $\delta^{18}\text{O}_p$  using the fractionation equation determined by Zazzo et al. (2004):

$$\delta^{18}\text{O}_p = 0.973 \times \delta^{18}\text{O}_c - 8.12. \quad (4)$$

The ordinary least squares analysis of the calculated  $\delta^{18}\text{O}_p$  versus the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}$  listed in Hoppe (2006) produces the following equation:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}} = 1.18(\pm 0.07) \times \delta^{18}\text{O}_p - 27.2(\pm 1.1) \quad (5)$$

$$\times (n = 62; r^2 = 0.8; p < 0.0001).$$

In order to take into account the uncertainties associated with the regression coefficient, the intercept, and the mean value and amplitude of variation of  $\delta^{18}\text{O}_p$ , the values of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}$  (amplitude and yearly mean) were calculated using a Monte Carlo approach. To do so, we generated 1000 sets of inputs randomly in their domain (e.g. the regression coefficient was sampled in  $[1.11\%; 1.25\%]$ ), we performed the computation of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}$  using the inputs and we aggregated the results of the 1000 individual computations into the final result (mean  $\pm$  standard deviation at  $1\sigma$ ). According to Eq. (5), the conversion of the corrected amplitude of  $5.3 \pm 0.7\%$  and the mean value

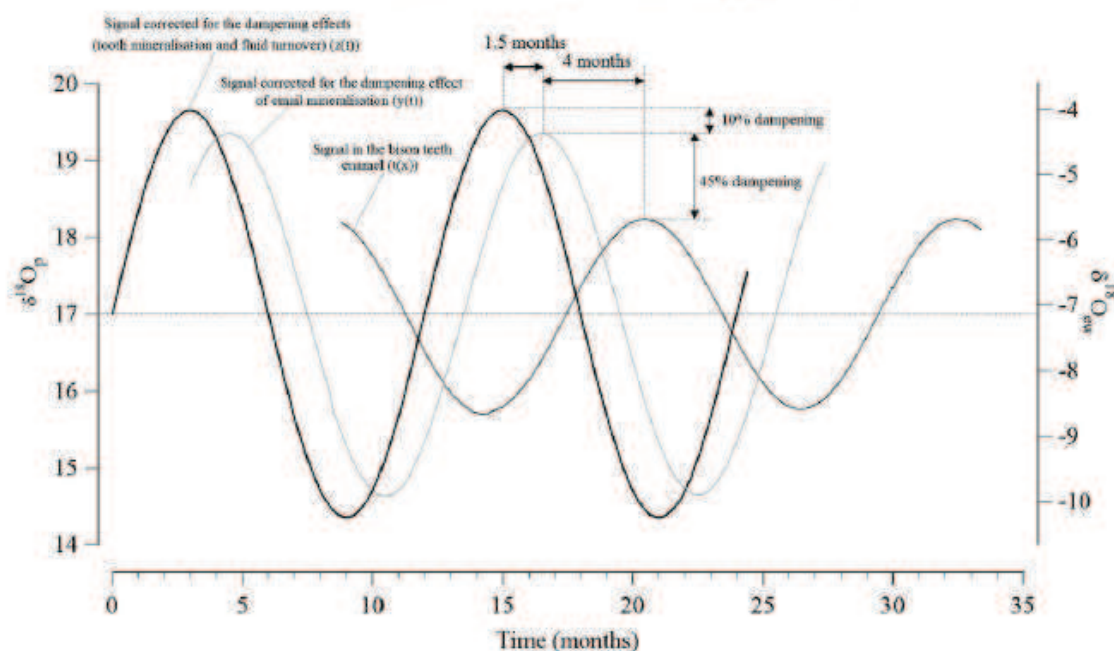


Fig. 6. The  $\delta^{18}\text{O}_p$  values measured in Bison teeth constitute the output oxygen isotope signal that was dampened by the combination of mineralization process and residence time of water in the animal's body. The restoration of the original amplitude of the sinusoidal signal has been used to calculate the  $\delta^{18}\text{O}$  of waters ( $\text{‰}$ , V-SMOW). See Section 6.1 for the calculation method.  $\delta^{18}\text{O}_p$  ( $\text{‰}$ , V-SMOW; left axis) are converted into  $\delta^{18}\text{O}_{ew}$  ( $\text{‰}$ , V-SMOW; right axis) using Eq. (5).

of 16.9‰ of the  $\delta^{18}\text{O}_p$  signal yields an amplitude of  $6.3 \pm 0.5\text{‰}$  and a mean value of  $-7.2 \pm 0.9\text{‰}$  for  $\delta^{18}\text{O}_{ew}$ . Still using a Monte Carlo method, we computed a  $\delta^{18}\text{O}_{ew}$  range from about  $-10.3 \pm 0.5\text{‰}$  to  $-4.1 \pm 0.5\text{‰}$ . This isotopic range slightly differs from the oxygen isotopic compositions of present-day meteoric waters sampled at Villars (close to Coudoulous, Fig. 1) which vary between  $-8\text{‰}$  and  $-4.6\text{‰}$  (Table 3). Note that the mean  $\delta^{18}\text{O}_{ew}$  calculated above can differ from the value of the amount-weighted  $\delta^{18}\text{O}_{ew}$  of precipitation if precipitation is strongly season-dependent.

Drops in  $\delta^{18}\text{O}_p$  during the two recorded summer seasons of some bison teeth (Fig. 5) may be ascribed to various processes. According to the  $\sim 55 \text{ mm yr}^{-1}$  tooth growth rate calculated for bison teeth from Coudoulous I, the relatively low isotopic values span over a distance along the tooth corresponding to about 1 month. In summer, at mid-latitudes, the variation of precipitation  $\delta^{18}\text{O}$  may result from various effects: intra-season temperature variations, different precipitation sources and amount effect. The amount effect corresponds to a relative  $^{18}\text{O}$ -depletion of the precipitation and occurs when the temperature is above a threshold of  $\sim 20^\circ\text{C}$ , and the precipitation amount is large (Dansgaard, 1964; Rozanski et al., 1993; Fricke and O'Neil, 1999; Bowen and Wilkinson, 2002; Straight et al., 2004). It was advocated by Higgins and MacFadden (2004) for being responsible of  $\sim 2\text{‰}$  drops in the pattern of the intra-tooth  $\delta^{18}\text{O}$  values collected in

late glacial bison and horse teeth from South-Western United States. At Coudoulous I the summer depletion is minor compared to the yearly variation, however none of the three mentioned effects can be discarded.

### 6.3. Air temperature during the late Middle Pleistocene

According to the frequency of the sinusoidal pattern of the  $\delta^{18}\text{O}_p$  signal in *B. priscus* teeth, it appears clearly that each enamel sample corresponds to a period of several weeks only. Therefore, seasonality of air temperatures ( $T_{air}$ ) at Coudoulous I during Layer 4 deposition needs to be estimated by using linear regression equations ' $\delta^{18}\text{O}_{ew} - T_{air}$ ', either based on mean summer and winter values or monthly data close to the study area instead of those based on annual average values inferred from global datasets. Using the same approach as Fricke and O'Neil (1999), we calculated seasonal  $\delta^{18}\text{O}_{ew}/T_{air}$  regressions using a sub-dataset restricted to the circum North-Atlantic stations of the IAEA-GNIP/ISOHIS dataset (2006).

Summer (Jun.–Aug.): (6)

$$T_{air} = 1.06(\pm 0.07) \times \delta^{18}\text{O}_{ew} + 24.1(\pm 0.7) \\ \times (n = 71, r^2 = 0.75, p < 0.001)$$

Winter (Dec.–Feb.): (7)

$$T_{air} = 1.40(\pm 0.05) \times \delta^{18}\text{O}_{ew} + 15.3(\pm 0.8) \\ \times (n = 72, r^2 = 0.92, p < 0.001).$$

We also calculated a local regression based on 10 yr monthly averaged series of precipitation  $\delta^{18}\text{O}$  and mean temperature recorded at Villars over 1996–2006.

$$T_{air} = 3.66(\pm 0.40) \times \delta^{18}\text{O}_{ew} + 35.1(\pm 2.6) \quad (8)$$

(Spearman's rank correlation:  $\rho = 0.98, p < 0.01$ ).

Table 3

Oxygen isotope composition of environmental water ( $\text{‰}$ , V-SMOW) and air temperature ( $^\circ\text{C}$ ) measured at Villars and Bergerac (Fig. 1) in summer (June–August) and winter (December–February).

	Present day (1996–2006)			Level 4		
	Villars	Villars	Bergerac	Coudoulous		
	$\delta^{18}\text{O}_{ew}$	T	T	$\delta^{18}\text{O}_{ew}$	T (1)	T (2)
		( $^\circ\text{C}$ )	( $^\circ\text{C}$ )			
Summer	$-4.7$	$18 \pm 1$	$20 \pm 1$	$-4.4 \pm 0.9$	$19 \pm 1$	$19 \pm 3$
Winter	$-7.9$	$5 \pm 1$	$6 \pm 1$	$-10.6 \pm 0.9$	$1 \pm 1$	$-1 \pm 3$
Annual		$12 \pm 1$	$13 \pm 1$			$9 \pm 3$

$\delta^{18}\text{O}_{ew}$  ( $\text{‰}$ , V-SMOW) at Coudoulous deduced from Eq. (5) and converted in temperature using (1)  $T$ - $\delta^{18}\text{O}_{ew}$  summer and winter relationships according to Eqs. (6) and (7) and (2)  $T$ - $\delta^{18}\text{O}_{ew}$  relationship according to Eq. (8).

The robustness of this present-day  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}-T_{\text{air}}$  relationship has been shown by Rozanski (1985) who documented, on the basis of modern groundwater compositions, a systematic depletion in deuterium of mean annual precipitation as air masses move eastward over Europe. A parallel trend in groundwater dated from the last glacial maximum (10,000–35,000 yr), and shifted toward lower  $\delta\text{D}$  values by about 10‰ due to air cooling, reveals that the paleo-atmospheric circulation was similar to present-days. Therefore, it is assumed that such a relationship was also valid for the late Middle Pleistocene; the calculated summer (June to August) mean temperature at Coudoulois I during the time of deposition of Layer 4 is ca 19 °C according to both methods expressed by Eqs. (6) and (8) (Table 3). The winter (December to February) temperature is around +1 °C according to Eq. (7) and –1 °C according to Eq. (8). Present-day air temperatures in South-West of France (e.g. Villars and Bergerac; Fig. 1) are close to 18–20 °C in summer and 5–6 °C in winter (Table 3). According to the two kinds of linear regression equations used to relate air temperature to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}$ , seasons may have been more contrasted in Coudoulois I during Layer 4 deposition with summers as warm as the present ones and winters significantly colder. Combination of mean  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}$  and the local 'Villars'  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}/T_{\text{air}}$  relationship leads to estimate a MAT of  $9 \pm 3$  °C which is ca. 4 °C less than the present-day annual mean value (Table 3).

Various studies based on pollen data have reconstructed cold climates in France at the end of the Rissian period (Saalian; MIS 6; Fig. 7); winter and summer temperatures at La Grande Pile (North-Eastern France, Fig. 1) were estimated to be respectively  $21 \pm 3$  °C and  $4 \pm 8$  °C lower than today resulting in a higher seasonality (Rousseau et al., 2006). The MAT was estimated to be 8 to 12 °C lower by Guiot (1990) and 14 to 19 °C by Fauquette et al. (1999) at the same site. It was calculated to be lower by 8 to 12 °C at Les Echets (Eastern France) and 15 °C lower at Vienne (Centre of France) (Fauquette et al., 1999). At the very beginning of the Eemian (MIS 5e), the temperatures have risen. For instance, at La Grande Pile, at about 125 ka, the warming has been ca. 20 °C in summer and winter resulting in summer temperature higher than today (Guiot, 1990), winter temperature similar to present-day temperature and still marked seasonality. The calculated mean annual temperature (MAT) were 9 to 12 °C at La Grande Pile (9.5 °C today), 8 to 12 °C at Les Echets (10.5 °C today), and 10 to 13 °C at Lac du Bouchet (7 °C today), which is about the same as or higher than today (Fauquette et al., 1999).

The age of Layer 4 ( $149 \pm 6$  ka) corresponds to the end of the Rissian, European equivalent to MIS 6, that is a glacial period. The MAT reconstructed at Coudoulois I is higher than those estimated in previous studies for this period (Fig. 7). Apparent discrepancies between the geochemical and palynological approaches could result from two kind of origins. The first one could be linked for both methods to the use of 'transfer functions' (floral associations and  $\delta^{18}\text{O}-T$  relationship) that were established in present-days and that could be not valid when transposed to the late Middle Pleistocene of Europe. The second one could be the age of Layer 4 in Coudoulois that could mark the end of the Rissian glacial stage with the onset of a milder climate resembling that estimated for the Eemian. However, it is noteworthy that the estimated mean temperature and seasonality in Coudoulois by using the  $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$  of bison teeth are comparable to the well quantified glacial conditions of the last glacial (e.g. Davis et al., 2003).

## 7. Concluding remarks

Fossil bison intra-tooth oxygen isotopic compositions show variations consistent with the annual cycle of the isotopic composition of precipitation. Taking into account a 50–55% dampening, the annual range of variation of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}$  can be reconstructed. This last parameter can be translated to temperature seasonality using local or monthly  $T-\delta^{18}\text{O}_{\text{ew}}$  relationships. Summers were as warm as today whereas winters were about 6 °C colder and the MAT is estimated to be about 4 °C lower than today. This result challenges previous studies providing much colder climatic conditions for the late Middle Pleistocene. The incremental oxygen isotope analysis of phosphate in bison enamel apatite offers interesting perspectives to quantify temperature seasonality that is a key parameter in assessing glacial versus interglacial climatic modes.

## Acknowledgments

The authors thank F. Martineau, M.-A. Héran, R. Amiot, K. Poure, M. Fabre, and S. Chelouah for assistance in sample preparation and isotopic analysis. Thanks are also due to O. Mestre from Meteo-France for providing homogenised temperature data from Villars-Nontron, to F. Veinante for mathematical assistance and to S. Belmecheri and G. Escarguel for early comments on the manuscript. This work was

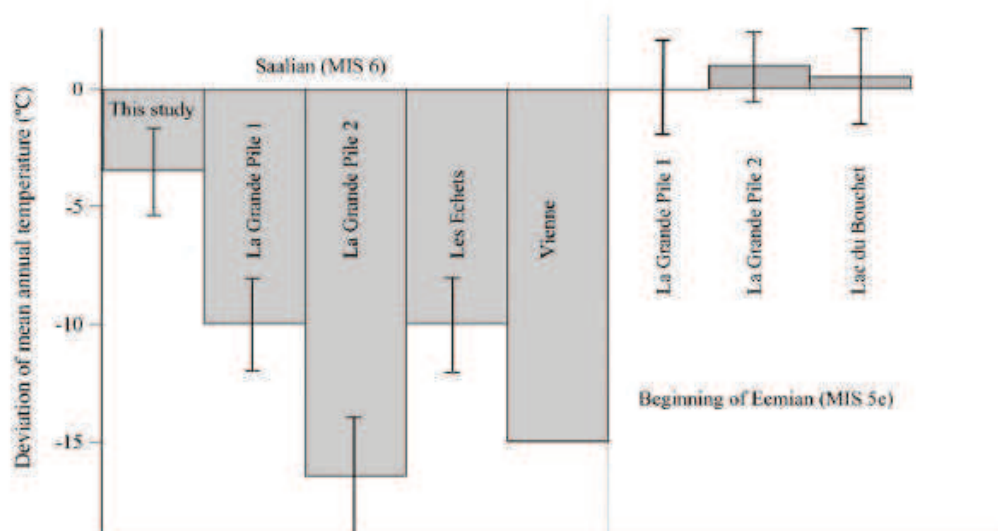


Fig. 7. Diagram summarizing the published mean air temperature estimates for the Saalian (MIS 6) and Eemian (MIS 5e) periods deduced from the floral associations and the oxygen isotope compositions of phosphate from Bison tooth enamel (this study) in France. The data are from: Guiot (1990) for La Grande Pile 1, Fauquette et al. (1999) for La Grande Pile 2, Les Echets, Vienne and Lac du Bouchet.

supported by CNRS 'ECLIPSE' program and IUF. The authors thank P. Delaney and two anonymous reviewers for their constructive comments which help in improving the scientific content of this study.

## References

- Amiot, R., Lécuyer, C., Buffetaut, E., Fluteau, F., Legendre, S., Martineau, F., 2004. Latitudinal temperature gradient during the Cretaceous Upper Campanian–Middle Maastrichtian:  $\delta^{18}\text{O}$  record of continental vertebrates. *Earth Planet. Sci. Lett.* 228, 255–272.
- Ayliffe, L.K., Lister, A.M., Chivas, A.R., 1992. The preservation of glacial–interglacial climatic signatures in the oxygen isotopes of elephant skeletal phosphate. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 99, 179–191.
- Balasse, M., 2002. Reconstructing dietary and environmental history from enamel isotopic analysis: time resolution of intra-tooth sequential sampling. *Int. J. Osteoarchaeol.* 12, 155–165.
- Bowen, G.J., Wilkinson, B., 2002. Spatial distribution of  $\delta^{18}\text{O}$  in meteoric precipitation. *Geology* 30, 315–318.
- Brugal, J.-P., 1985. Le Bos primigenius Boj., 1827 du Pléistocène moyen des grottes de Lunel-Viel (Hérault). *Bull. Mus. Anthr. Préh. Monaco*, vol. 28, pp. 7–62 (In French).
- Brugal, J.-P., 1999. Middle palaeolithic subsistence on large bovids: La Borde and Coudoulous I (Lot, France). In: Gaudzinski, S., Turner, E. (Eds.), *The Role of Early Humans in the Accumulation of European Lower and Middle Palaeolithic Bone Assemblages*. Monographien des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz, vol. 42, pp. 263–266 (In French).
- Brugal, J.P., Croitor, R., 2007. Evolution, ecology and biochronology of herbivore associations in Europe during the last 3 millions years. *Quaternaire* 18, 129–151.
- Bryant, J.D., Luz, B., Froelich, P.N., 1994. Oxygen isotopic composition of fossil horse tooth phosphate as a record of continental paleoclimate. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 107, 303–316.
- Bryant, J.D., Froelich, P.N., Showers, W.J., Genna, B.J., 1996. Biogenic and climatic signals in the oxygen isotope composition of Eocene–Oligocene equid enamel phosphate. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 126, 75–90.
- Bunjer, J.B., Otten, M., Nijman, I.J., Kuiper, M.T.R., Ienstra, J.A., 2002. Phylogeny of bovine species based on AHP fingerprinting. *Heredity* 88, 46–51.
- Chaline, J., 1972. Middle and late Pleistocene rodent in France. *Cahiers de Paléontologie* (eds CNRS, Paris), pp. 411. In French.
- Croitor, R., Brugal, J.P., 2007. News insights concerning Early Pleistocene cervids and bovids in Europe: dispersal and correlation. *Cour. Forsch. Inst. Senckenb.* 259, 47–59.
- Crowson, R.A., Showers, W.J., Wright, E.K., Hoening, T.C., 1991. Preparation of phosphate samples for oxygen isotope analysis. *Anal. Chem.* 63, 2397–2400.
- D'Angela, D., Longinelli, A., 1990. Oxygen isotopes in living mammal's bone phosphate: further results. *Chem. Geol.* 86, 75–82.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436–468.
- Daux, V., Lécuyer, C., Héran, M.-A., Amiot, R., Simon, L., Fournel, F., Martineau, F., Lynnerup, N., Reyher, H., Escarguel, G., 2008. Oxygen isotope fractionation between human phosphate and water revisited. *J. Hum. Evol.* 55, 1138–1147.
- Davis, B.A.S., Brewer, S., Stevenson, A.C., Guiot, J., Data Contributors, 2003. The temperature of Europe during the Holocene reconstructed from pollen data. *Quat. Sci. Rev.* 22, 1701–1716.
- deMenocal, P.B., 2004. African climate change and faunal evolution during the Pliocene–Pleistocene. *Earth Planet. Sci. Lett.* 220, 3–24.
- Eberhardt, L.L., 1969. Similarity, allometry and food chains. *J. Theor. Biol.* 24, 43–55.
- Fauquette, S., Guio, J., Menut, M., de Beaulieu, J.-L., Reille, M., Guenet, P., 1999. Vegetation and climate since the last interglacial in the Vienne area (France). *Glob. Planet. Change* 20, 1–17.
- Feranec, R.C., MacFadden, B., 2000. Evolution of the grazing niche in Pleistocene mammals from Florida: evidence from stable isotopes. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 162, 155–169.
- Fricke, H.C., O'Neil, J.R., 1996. Inter- and intra-tooth variation in the oxygen isotope composition of mammalian tooth enamel phosphate: implications for palaeoclimatological and palaeobiological research. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 126, 91–99.
- Fricke, H.C., O'Neil, J.R., 1999. The correlation between  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio of meteoric water and surface temperature: its use in investigating terrestrial climate change over geologic time. *Earth Planet. Sci. Lett.* 170, 181–196.
- Fricke, H.C., Clyde, W.C., O'Neil, J.R., 1996. Intra-tooth variations in  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\text{PO}_4$ ) of mammalian tooth enamel as a record of seasonal variations in continental climate variables. *Earth Planet. Sci. Lett.* 142, 1839–1850.
- Gadbury, C., Todd, L., Jahren, A.H., Amundson, R., 2000. Spatial and temporal variations in the isotopic composition of bison tooth enamel from the Early Holocene Hudson-Meng Bone Bed, Nebraska. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 157, 79–93.
- Geraads, D., 1992. Phylogenetic analysis of the tribe Bovini (Mammalia: Artiodactyla). *Zool. J. Linn. Soc.* 104, 193–207.
- Groves, C.P., 1981. Systematic relationships in the Bovini (Artiodactyla, Bovidae). *Z. Zoolog. Syst. Evol. Forsch.* 19, 264–278.
- Guiot, J., 1990. Methodology of the last climatic cycle reconstruction in France from pollen data. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 80, 49–69.
- Guthrie, R.D., 1990. *Frozen Fauna of the Mammoth Steppe: The Story of Blue Babe*. University of Chicago Press, Chicago, p. 338.
- Haynes, G., 1984. Tooth wear rate in northern bison. *J. Mammal.* 65, 87–491.
- Higgins, P., MacFadden, B.J., 2004. "Amount Effect" recorded in oxygen isotopes of Late Glacial horse (*Equus*) and bison (*Bison*) teeth from the Sonoran and Chihuahuan deserts, Southwestern United States. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 206, 337–353.
- Hillson, S., 1992. *Mammal Bones and Teeth: An Introductory Guide to Methods of Identification*. Institute of Archaeology, London, 76 pp.
- Hoppe, K.A., 2006. Correlation between the oxygen isotope ratio of North American bison teeth and local waters, implication for paleoclimatic reconstructions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 244, 408–417.
- Horita, J., Veda, A., Mizukami, K., Takatori, I., 1989. Automatic  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  analyses of multi-water samples using  $\text{H}_2$ - and  $\text{CO}_2$ -water equilibration methods with a common equilibration set-up. *Appl. Radiat. Isotopes* 40, 801–805.
- IAEA/WMO, 2006. Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Retrieved August 2008 at: <http://isohis.iaea.org>.
- Jaubert, J., Kervazo, B., Bahain, J.-J., Brugal, J.-P., Chalard, P., et al., 2005. Coudoulous I (Tour-de-Faure, Lot), Middle Pleistocene site in Quercy: pluridisciplinary approach. In: Molines, N., Moncel, M.-H., Monnier, J.-L. (Eds.), *Données récentes sur les modalités de peuplement et sur le cadre chronostratigraphique, géologique et paléogéographique des industries du Paléolithique ancien et moyen en Europe*. Brit. Archaeol. Rep., International Series / 51364. Hedges Ltd, Oxford, pp. 227–251 (In French).
- Koch, P.L., Fisher, D.C., Detman, D., 1989. Oxygen isotope variation in the tusks of extinct proboscideans: A measure of season of death and seasonality. *Geology* 17, 515–519.
- Kohn, M.J., 2004. Comment: Tooth enamel mineralization in ungulates: implications for recovering a primary isotopic time-series, by B. H. Passey and T. E. Cerling (2002). *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 403–405.
- Kohn, M.J., Cerling, T.E., 2002. Stable isotope compositions of biological apatite. In: Kohn, M.J., Rakovan, J., Hughes, J.M. (Eds.), *Phosphates: Geochemical, Geological and Materials Importance*. Review in Mineralogy and Geochemistry, vol. 48. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., pp. 455–488.
- Kohn, M.J., Schoeninger, M.J., Valley, J.W., 1996. Herbivore tooth oxygen isotope compositions: effects of diet and physiology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3889–3896.
- Kohn, M.J., Miselis, J.L., Fremd, T.J., 2002. Oxygen isotope evidence for progressive uplift of the Cascade Range, Oregon. *Earth Planet. Sci. Lett.* 204, 151–165.
- Kolodny, Y., Luz, B., Navon, O., 1983. Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites. I. Fish bone apatite — rechecking the rules of the game. *Earth Planet. Sci. Lett.* 64, 398–404.
- Krasinski, Z., Raczynski, J., 1967. The reproduction biology of European bison living in reserves and freedom. *Acta Theriol.* 12, 407–444.
- Kurten, B., 1968. *Pleistocene Mammals of Europe*. Weidenfeld and Nicolson, London, 317 pp.
- Lécuyer, C., Grandjean, P., O'Neil, J.R., Capetta, H., Martineau, F., 1993. Thermal excursions in the ocean at the Cretaceous–Tertiary boundary (northern Morocco):  $\delta^{18}\text{O}$  record of phosphatic fish debris. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 105, 235–243.
- Lécuyer, C., Grandjean, P., Barat, J.-A., Nolvak, J., Emig, C., Paris, F., Robardet, M., 1998.  $\delta^{18}\text{O}$  and REE contents of phosphatic brachiopods: a comparison between modern and lower Paleozoic populations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2429–2436.
- Lécuyer, C., Fournel, F., Martineau, F., Amiot, R., Daux, V., 2007. High-precision determination of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of silver phosphate by EA-pyrolysis-IRMS continuous flow technique. *J. Mass Spectrom.* 42, 36–41.
- Longinelli, A., 1984. Oxygen isotopes in mammal bone phosphate: a new tool for paleohydrological and paleoclimatological research? *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 385–390.
- Longinelli, A., Nuti, S., 1973. Oxygen isotope measurements of phosphate from fish teeth and bones. *Earth Planet. Sci. Lett.* 19, 373–376.
- Luz, B., Kolodny, Y., Horowitz, M., 1984. Fractionation of oxygen isotopes between mammalian bone-phosphate and environmental drinking water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1689–1693.
- McDonaki, J.N., 1981. *North American Bison: Their Classification and Evolution*. University of California Press, Berkeley, p. 316.
- Merceron, G., Madeleine, S., 2006. Molar microwear pattern and palaeoecology of ungulates from La Berbie (Dordogne, France): environment of Neanderthals and modern human populations of the Middle/Upper Palaeolithic. *Boreas* 35, 272–278.
- Metropolis, N., Ulam, S., 1949. The Monte Carlo method. *J. Am. Stat. Assoc.* 44(247), 335–341.
- Mosbrugger, V., Uteschert, T., Dikner, D.L., 2005. Cenozoic continental climatic evolution of Central Europe. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102, 14964–14969.
- Nowak, R.M., 1999. *Bison, Walker's Mammals of the World*, 6th Ed. J. Hopkins Univ. Press, Baltimore, pp. 1161–1163.
- O'Neil, J.R., Roe, L.J., Reinhard, E., Blake, R.E., 1994. A rapid and precise method of oxygen isotope analysis of biogenic phosphates. *Isr. J. Earth-Sci.* 43, 203–212.
- Passey, B.H., Cerling, T.E., 2002. Tooth enamel mineralization in ungulates: implications for recovering a primary isotopic time-series. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3225–3234.
- Pitra, C., Fürbass, R., Seyfert, H.-M., 1997. Molecular phylogeny of the tribe Bovini (Mammalia: Artiodactyla): alternative placement of the Awa. *J. Evol. Biol.* 10, 589–600.
- Reher, C., Frison, G., 1980. The Vore site, a stratified buffalo jump in the Wyoming Black Hills Plains. *Anthropol. Mem.* 16, 1–190.
- Ricciuti, E.R., 1973. *To the Brink of Extinction*. Holt, Rinehart and Winston? New York, Chicago, San Francisco.
- Rousseau, D.-D., Hatté, C., Guiot, J., Duzer, D., Schevin, P., Kukla, G., 2006. Reconstruction of the Grande Pile Eemian using inverse modeling of biomes and  $\delta^{13}\text{C}$ . *Quat. Sci. Rev.* 25, 2806–2809.
- Rozanski, K., 1985. Deuterium and oxygen-18 in European groundwaters — links to atmospheric circulation in the past. *Chem. Geol.* 52, 349.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini, R., 1992. Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science* 258, 981–985.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini, R., 1993. Isotope pattern in modern global precipitation. In: Swart, P.K., Longmann, K.C., McKenzie, J., Savin, S. (Eds.),

- Continental Isotope Indicators of Climate. AGU Geophysical Monograph. American Geophysical Union, Washington DC, pp. 1–36.
- Sharma, S., Joachimski, M.M., Tobschall, H.J., Singh, I.B., Tewari, D.P., Tewari, R., 2004. Oxygen isotopes of bovid teeth as archives of paleoclimatic variations in archaeological deposits of the Ganga plain, India. *Quat. Res.* 62, 19–28.
- Sharp, Z.D., Cerling, T.E., 1998. Fossil isotope records of seasonal climate and ecology: straight from the horse's mouth. *Geology* 26, 19–22.
- Smith, J.B., Dodson, P., 2003. A proposal for a standard terminology of anatomical notation and orientation in fossil vertebrate dentitions. *J. Vertebr. Paleontol.* 23, 1–12.
- Straight, W.H., Barrick, R.E., Eberth, D.A., 2004. Reflections of surface water, seasonality and climate in stable oxygen isotopes from tyrannosaurid tooth enamel. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 206, 239–256.
- Stuart-Williams, H.L.Q., Schwarcz, H.P., 1997. Oxygen isotopic determination of climatic variation using phosphate from beaver bone, tooth enamel, and dentine. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2539–2550.
- Verkaar, E.L.C., Nijman, I.J., Beeke, M., Hanekamp, E., Lenstra, J.A., 2004. Maternal and paternal lineages in cross-breeding bovine species. Has wisent a hybrid origin? *Mol. Biol. Evol.* 21, 1165–1170.
- Von Grafenstein, U., Erlenkeuser, H., Müller, J., Trimborn, P., Ales, J., 1996. A 200 year mid-European air temperature record preserved in lake sediments, an extension of the  $\delta^{18}\text{O}_p$ -air temperature relation into the past. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4025–4036.
- Wegrzyn, M., Serwatka, S., 1984. Teeth eruption in the European bison. *Acta Theriol.* 29, 111–121.
- Willink, R., 2006. On using the Monte Carlo method to calculate uncertainty intervals. *Metrologia* 43, 39–42.
- Yurtsever, Y., 1975. Worldwide Survey of Stable Isotopes in Precipitation. Intern. Rep. IAEA (Vienna), p. 40.
- Zazzo, A., Mariotti, A., Lécuyer, C., Heintz, E., 2002. Intra-tooth isotope variations in late Miocene bovid enamel from Afghanistan: paleobiological, taphonomic, and climatic implications. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 186, 145–161.
- Zazzo, A., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., Grandjean, P., Mariotti, A., 2004. Diagenesis, and the reconstruction of paleoenvironments: a method to restore original  $\delta^{18}\text{O}$  values of carbonate and phosphate from fossil tooth enamel. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2245–2258.



# Chapitre 4

## Les Myliobatidés actuels et fossiles :

Reconstitution des variations saisonnières de température et de  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de surface de l'océan



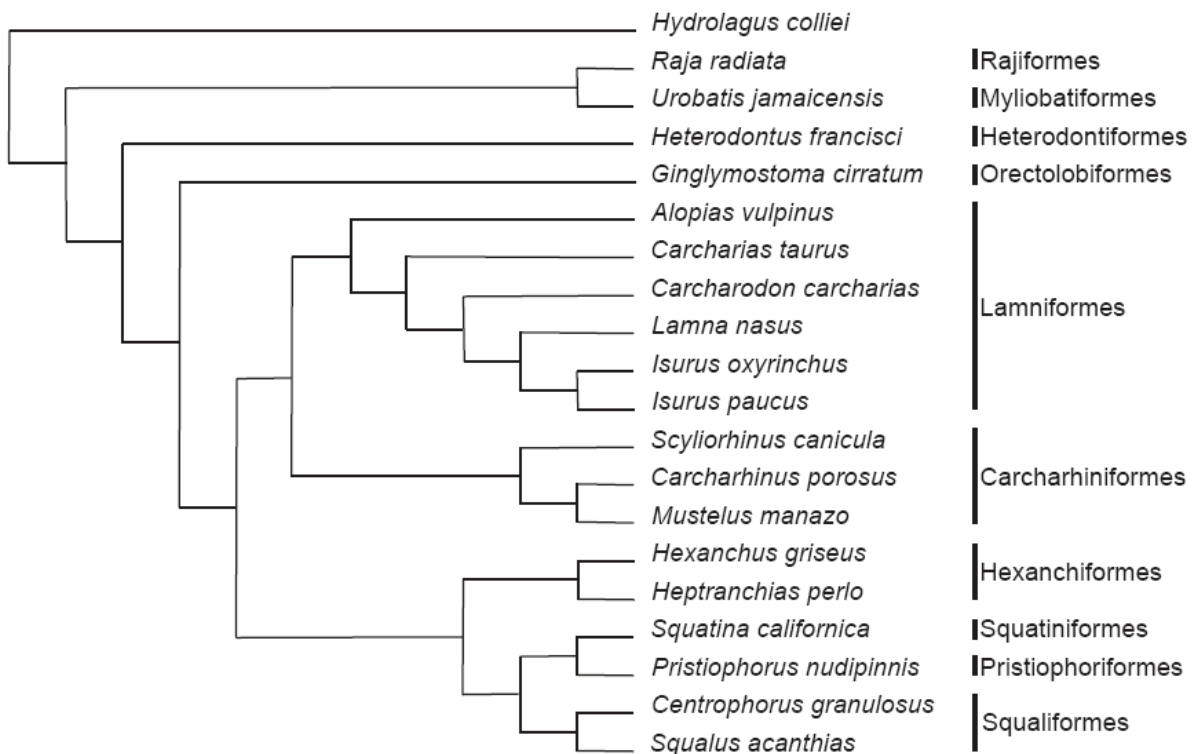


## 4.1 - GENERALITES SUR LES MYLIOBATIDES

### 4.1.1 - Origine, évolution et phylogénie

Les myliobatidés sont des poissons cartilagineux, c'est-à-dire qu'ils appartiennent à la classe des Chondrichthyes, groupe qui rassemble les requins, les raies et les chimères. De plus, au sein de cet ensemble, ils se placent, au sein de la sous-classe des Elasmobranchii, avec l'ensemble des raies et des requins. Cette sous-classe est divisée en quatre super-ordres : (1) les Galeomorphii qui regroupent 4 ordres de requins : les Orectolobiformes (e.g. *Rhincodon typus*, le requin baleine ou « whale shark » ; *Ginglymostoma cirratum*, le requin dormeur ou « nurse shark »), les Heterodontiformes (e.g. *Heterodontus portusjacksoni*, le requin dormeur taureau ou « bullhead shark »), les Carcharhiniformes (e.g. *Sphyrna mokarran*, le grand requin marteau ou « great hammerhead » ; *Galeocerdo cuvier*, le requin tigre ou « tiger shark ») et les Lamniformes (e.g. *Carcharodon carcharias*, le grand requin blanc ou « great white shark » ; *Isurus oxyrinchus*, le requin mako ou « shortfin mako shark ») ; (2) les Squatinomorphii qui comprend l'ordre des Squatiniformes (e.g. *Squatina squatina*, l'ange de mer commun ou « angel shark ») ; (3) les Squalomorphii, qui regroupent 3 ordres de requins : les Hexanchiformes (e.g. *Notorynchus cepedianus*, le requin Plat-nez ou « broadnose sevengill shark »), les Squaliformes (e.g. *Squalus acanthias*, l'aiguillat commun ou « spiny dogfish » ; *Dalatias licha*, le squalo liche ou « kitefin shark ») et les Pristiophoriformes (e.g. *Pristiophorus cirratus*, le requin-scie à long nez ou « longnose sawshark ») ; et (4) les Batoidea qui regroupent les 5 ordres de raies, les Myliobatiformes (e.g. *Dasyatis pastinaca*, la raie pastenague ou « common stingray » ; *Myliobatis aquila*, l'aigle de mer ou « common eagle ray »), les Pristiformes (e.g. *Pristis pectinata*, le poisson scie ou « smalltooth sawfish »), les Torpediniformes (e.g. *Torpedo torpedo*, la torpille ou raie électrique ou « common torpedo »), les Rajiformes (e.g. *Raja clavata*, la raie bouclée ou « Thornback ray ») et les Rhinobatiformes (e.g. *Rhinobatos cerniculus*, la raie requin ou « blackchin guitarfish ») (Compagno, 1973 ; 1977 ; de Carvalho, 1996). Pour d'autres auteurs, ces 13 ordres sont regroupés au sein du super-ordre des Euselachii, lui-même divisé en deux : les Selachimorpha qui regroupent tous les ordres de requins, et les Rajomorphii qui regroupent tous les ordres de raies. Cependant, les relations phylogénétiques entre ces différents ordres au sein des élasmobranches, sont mal définies. En ce qui concerne l'ordre des raies (Batoidea) auquel appartiennent les myliobatidés, il a été considéré, un premier temps, comme groupe frère des requins (e.g. Günther, 1870 ; Regan, 1906 ; Garman, 1913 ; White, 1937 ; Bigelow & Schroeder, 1948 ; 1953a ; 1953b ; Norman, 1966). Puis, des études plus récentes, basées sur des caractères morphologiques, ont placé les Batoidea comme groupe dérivé des requins, même si des travaux plus anciens

avaient déjà avancé cette hypothèse (Goodrich, 1909 ; Jordan, 1923 ; Arambourg & Bertin, 1958 ; Compagno, 1973 ; 1977 ; Shirai, 1996 ; de Carvalho, 1996). Cependant, des travaux récents de phylogénie moléculaire font nettement pencher la balance pour la première hypothèse. En effet, les travaux de Douady *et al.* (2003) sur des séquences d'ADN mitochondrial, de Winchell *et al.* (2004) sur de l'ADN nucléaire, de Masey *et al.* (2004) sur de l'ADN nucléaire, mitochondrial et des données paléontologiques, ou de Naylor *et al.* (2005) sur de l'ADN nucléaire et mitochondrial, placent tous les Batoidea en groupe frère des requins (Fig. 4.1).



**FIGURE 4.1** – Phylogénie des Elasmobranchii (d'après Douady *et al.*, 2003).

En ce qui concerne le super-ordre des Batoidea, même si son caractère monophylétique est aujourd'hui bien reconnu, les relations phylogénétiques au sein de ce taxon restent très débattues (Compagno, 1973 ; 1977 ; Heemstra & Smith, 1980 ; Masey, 1984 ; Nishida, 1990 ; Lovejoy, 1996 ; McEachran *et al.*, 1996 ; Rosenberger, 2001a ; McEachran & Aschliman, 2004). Les travaux les plus récents, basés sur l'analyse d'ADN mitochondrial (Dunn *et al.*, 2003), de caractères morphologiques (McEachran & Aschliman, 2004), ou d'ADN nucléaire et mitochondrial et d'indices cariologiques (Rocco *et al.*, 2007) semblent converger vers un même arbre, même si des différences persistent. Les Torpediniformes formeraient le groupe frère de l'ensemble {Pristiformes + Rajiformes + Myliobatiformes + Rhinobatiformes}. Puis les Pristiformes et les Rhinobatiformes seraient successivement le groupe frère des autres ordres, les Rajiformes étant le groupe frère des Myliobatiformes.

Les relations phylogénétiques au sein de l'ordre des Myliobatiformes sont également sujettes à discussion (Nishida, 1990 ; Shirai, 1996 ; Lovejoy, 1996 ; McEachran *et al.*, 1996 ; Rosenberger, 2001 ; Gonzalez-Isais & Dominguez, 2004). McEachran & Aschliman (2004) définissent au sein de cet ordre, 3 sous-ordres, 4 super familles, et finalement, 9 familles : Platyrhinidae, Zanobatidae, Hexatrygonidae, Urolophidae, Urotrygonidae, Dasyatidae, Potamotrygonidae, Gymnuridae et Myliobatidae. Les Myliobatidae, tous des myliobatoides pélagiques, forment un groupe monophylétique, même si les positions des différents genres au sein du groupe sont, une fois encore, discutées.

Sept genres actuels appartiennent à la famille des Myliobatidae (Fig. 4.2) : (1) *Aetobatus* (Blainville, 1816), l'aigle de mer léopard ou la raie léopard (« spotted eagle ray ») qui regroupe 4 espèces ; (2) *Aetomylaeus* (Garman, 1908) qui comprend également 4 espèces (« smooth tail eagle ray ») ; (3) *Manta* (Bancroft, 1829), la raie manta avec 3 espèces (« manta ray ») ; (4) *Mobula* (Rafinesque, 1810), le diable de mer (« devil ray ») qui regroupe 9 espèces ; (5) *Myliobatis* (Cuvier, 1816), l'aigle de mer, ou mourine (« common eagle ray ») qui regroupe 11 espèces ; (6) *Pteromylaeus* (Garman, 1913), la mourine vachette ou l'aigle vachette (« bull ray ») avec 2 espèces valides ; et (7) *Rhinoptera* (Cuvier, 1829), ou mourine américaine (« cownose ray ») qui comprend 8 espèces.

Selon Nishida (1990) (Fig. 4.3a), *Myliobatis*, *Aetobatus* et *Aetomylaeus* d'un côté et *Rhinoptera*, *Manta* et *Mobula* de l'autre, forment deux groupes frère, alors que pour McEachran *et al.* (1996) (Fig. 4.3b), *Rhinoptera*, *Manta* et *Mobula* forment un groupe dérivé au sein des Myliobatidae. Lovejoy (1996) et Shirai (1996) aboutissent au même résultat que McEachran *et al.* (1996), mais selon Gonzalez-Isais & Dominguez (2004) (Fig. 4.3c), sur la base de caractères anatomiques, les myliobatoides (*Myliobatis*, *Aetobatus*, *Aetomylaeus* et *Pteromylaeus*) auraient pour groupe frère les Rhinopterides (*Rhinoptera*) et l'ensemble des deux aurait pour groupe frère les Mobulides (*Mobula* et *Manta*). Cependant, malgré ces divergences, il ressort clairement de ces travaux que ces 7 genres forment un groupe monophylétique, supporté par 11 synapomorphies (Gonzalez-Isais & Dominguez, 2004).

Les premiers myliobatidés connus sont datés du Crétacé supérieur, et plus précisément du Campanien supérieur. Dans le registre fossile, plus d'une vingtaine de genres de Myliobatidae ont été décrits à ce jour. Les premiers Myliobatidae déterminés avec certitude apparaissent au Maastrichtien (Underwood, 2006) avec les genres *Igdabatis* (Cappetta, 1972 ; Prasad & Cappetta, 1993 ; Soler-Gijón & López-Martínez, 1998) en Inde, au Niger et en Espagne, *Ixobatis* (Arambourg, 1952) au Maroc ou *Brachyrhizodus* (Cappetta & Case, 1975 ; Case & Schwimmer, 1988 ; Gottfried *et al.*, 2001) à Madagascar et en Amérique du Nord. Il existe également quelques restes plus anciens attribués à des Myliobatidae : *Enantiobatis* (Cappetta & Case, 1999) du Cénomaniens du Texas,



*Pteromylaeus bovinus*



*Aetomylaeus maculatus*



*Mobula japonica*



*Manta birostris*



*Myliobatis aquila*

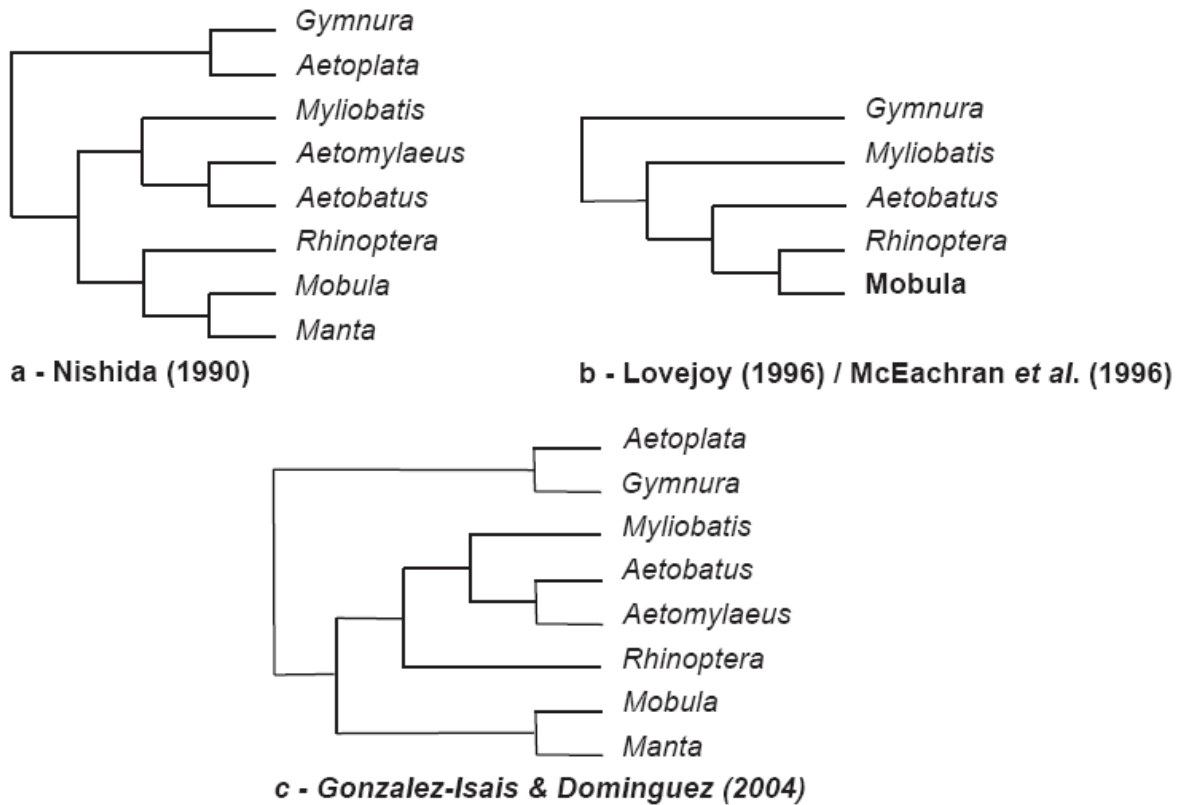


*Rhinoptera bonasus*



*Aetobatus narinari*

FIGURE 4.2 – Quelques espèces de Myliobatidae actuels.



**FIGURE 4.3** – Phylogénie des Myliobatidae.

*Brachyrhizodus* du Sénonien du Texas ou du Campanien du New Jersey (Cappetta & Case, 1975 ; Cappetta, 1987) et *Cretomanta* (Case et al., 1990) du Cénomanién-Turonien-Coniacien d'Amérique du Nord, mais également du Maastrichtien du Maroc. D'après Kriwet et Benton (2004), les Batoidea avec une dentition broyeuse, adaptée à la consommation de proies à coquille dure, sont durement touchées par la crise Crétacé/Tertiaire. Cependant il semble que les groupes durement affectés soient notamment les Rhombodontidae qui disparaissent. Les myliobatidés crétacés étant relativement peu nombreux et mal connus, il est difficile d'évaluer l'impact réel de la crise. Cependant, les genres de myliobatidés du Crétacé sont absents des gisements tertiaires et semblent bien disparaître lors de la crise K/T, ce qui semble confirmer le fort impact de cette crise sur les groupes d'élastombranches durophages. Ensuite, le groupe se diversifie fortement au cours du Paléocène et de l'Eocène (65 à 34 Ma). En effet, même si la liste des genres et espèces reconnus varie selon les auteurs, on recense environ 15 genres et 36 espèces décrites pour cet intervalle de temps. C'est à cette époque qu'apparaissent quatre des sept genres actuels. Seuls *Mobula*, *Manta* et *Pteromylaeus* sont absent des sédiments éocènes et n'apparaissent qu'au cours de l'Oligocène pour le premier et du Miocène pour les deux autres. Puis, la diversité du groupe baisse au cours de la deuxième moitié du Cénozoïque avec seulement 8 genres et 16 espèces recensées. Actuellement, 7 genres et 37 espèces sont reconnus comme valides. Le fait que la richesse spécifique est maximale à l'heure actuelle est simplement dû à la

difficulté de distinguer des espèces dans le registre fossile uniquement sur la base de restes dentaires, qui plus est, chez un groupe hautement spécialisé comme celui-ci.

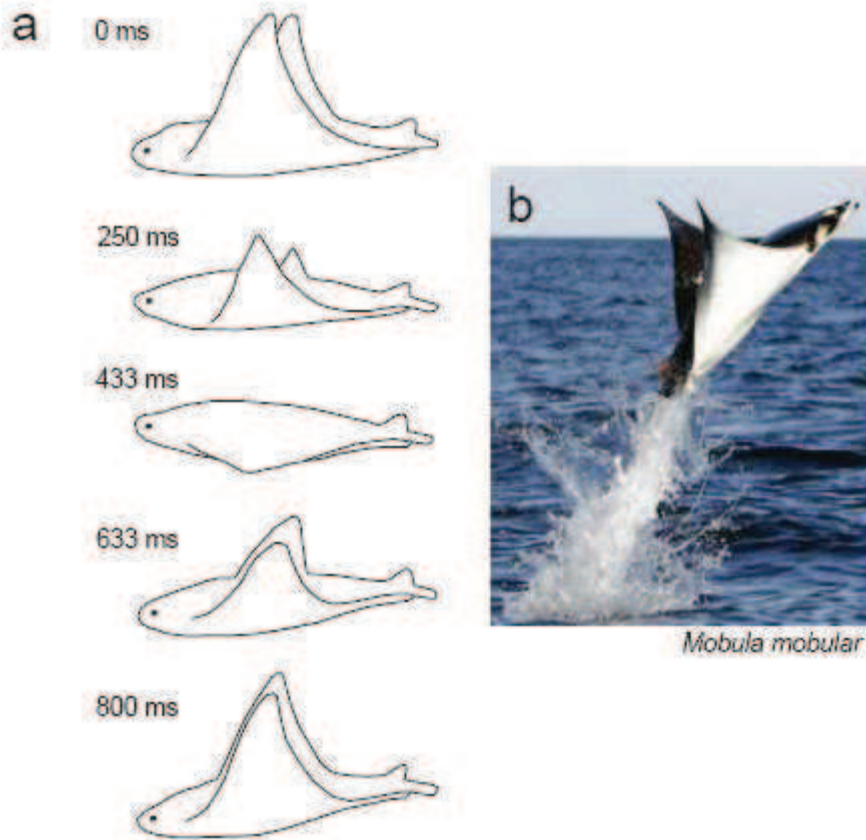
### 4.1.2 - Répartition géographique

A l'exception des genres *Aetomylaeus* et *Pteromylaeus*, les autres myliobatidés sont tous présent dans les eaux tropicales et tempérées des différents océans autour du monde. *Aetomylaeus* est présent dans l'Océan Indien, et *Pteromylaeus*, quant à lui, occupe l'Est des océans Atlantique et Pacifique, ainsi que la mer Méditerranée. La répartition paléogéographique des représentants fossiles des sept genres actuels est assez similaire dans le cas des genres *Mobula*, *Aetobatus*, *Myliobatis* et *Rhinoptera*, puisqu'on les retrouve dans des gisements d'Europe, d'Amérique du Nord et du Sud, d'Afrique et d'Asie. De même, *Pteromylaeus* a été retrouvé dans des régions similaires à sa répartition actuelle : Amérique du Nord et Europe, ainsi qu'en Amérique centrale. *Manta* n'a été retrouvé que dans des gisements nord-américain et européen, mais la mauvaise connaissance des mobulides peut expliquer ce manque. Le seul genre à avoir eu une répartition paléogéographique nettement différente est *Aetomylaeus*, qui a été retrouvé dans des gisements d'Amérique du Nord et d'Europe alors qu'il est limité à l'Océan Indien de nos jours.

### 4.1.3 - Locomotion

Les myliobatidés sont des poissons pélagiques actifs, contrairement aux autres raies, et nagent librement dans la colonne d'eau, en général au niveau du plateau continental et souvent près de la surface. Ils sont également capables de sauter au dessus de la surface. Contrairement aux requins, les raies ont une queue trop fine pour permettre une locomotion efficace, et se déplacent grâce aux mouvements de leurs nageoires pectorales agrandies. Les nageoires pelviennes, dorsales et caudales sont quant à elles en général très réduites. Les seuls représentants des Batoidea à se déplacer par ondulation de la queue sont les raies électriques qui possèdent une queue plus épaisse. Cependant, contrairement aux autres raies chez lesquelles le mouvement se fait par ondulation des nageoires pectorales (e.g. Rosenberger & Westneat, 1999 ; Wilga & Lauder, 2004), chez les myliobatidés, le déplacement est réalisé grâce à des battements verticaux de ces nageoires, comme les ailes d'un oiseau, d'où le nom d'aigle de mer donné à un certain nombre de myliobatidés. Ces battements se font selon un mode oscillatoire appelé « oscillatory appendage propulsion » (Wilga & Lauder, 2004) (Fig. 4.4a). Ces différents types de locomotion semblent liés à une structure différente du squelette des nageoires pectorales, la locomotion par oscillation nécessitant des nageoires plus rigides que dans le cas d'ondulation. Les éléments du squelette des nageoires pectorales chez les myliobatidés se caractérisent par une

calcification crustale et une morphologie des éléments squelettiques des nageoires pectorales de type « cross-bracing » (Schaefer & Summers, 2005).



**FIGURE 4.4** – (a) Nage de type « oscillatory appendage propulsion » chez *Rhinoptera bonasus* (d'après Rosenberger, 2001b) ; (b) Saut à la surface d'un diable de mer.

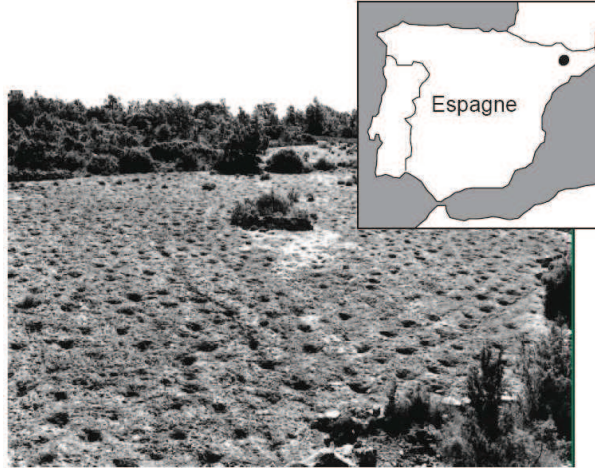
Chez les myliobatidés, les mouvements verticaux des nageoires pectorales ne s'étendent pas sous le ventre de l'animal, contrairement au vol des oiseaux (Rosenberger, 2001). Les nageoires, lors de la nage, s'élèvent simultanément de part et d'autre du corps puis s'abaissent jusqu'à atteindre la hauteur du ventre de l'animal puis remontent à nouveau. Les battements ne dépassant jamais le ventre de l'animal, cela permet notamment de nager à proximité du substrat sans le toucher, ce qui constitue un avantage pour un prédateur benthique (Rosenberger, 2001b) (Fig. 4.4a). Au contraire, les deux genres de myliobatidés planctoniques se nourrissant dans la colonne d'eau ont des battements symétriques de part et d'autre du corps (Rosenberger, 2001b). Cette locomotion par oscillation est efficace pour la nage de croisière rapide et permet de générer une plus forte poussée, mais se révèle moins efficace en terme de manœuvrabilité (Chopra, 1974 ; Blake, 1983 ; Cheng & Zhaung, 1991 ; Rosenberger, 2001b).

#### 4.1.4 - Régime alimentaire

Sur les sept genres de myliobatidés, cinq sont durophages et se nourrissent principalement de bivalves et d'autres organismes à coquille dure. *Rhinoptera*, par exemple, se nourrit principalement de mollusques bivalves et de crustacés (Smith & Merriner, 1985 ; McEachran & Fechhelm, 1998). Les myliobatidés durophages sont toutefois également capables de consommer d'autres types de nourritures, comme par exemple de petits poissons. Pour repérer leurs proies, et leurs prédateurs, les raies peuvent utiliser leur vision ou leur ouïe, mais également la sensibilité aux vibrations et aux mouvements de leur ligne latérale, ou la sensibilité électrique conférée par la présence dans leur peau d'ampoule de Lorenzini. Pour localiser précisément ses proies dans le sédiment, *Rhinoptera* utilise à la fois les battements de ses nageoires et des jets d'eau par la bouche pour créer des courants d'eau afin d'exposer ses proies parfois recouvertes de sédiment (Schwartz, 1967 ; 1989 ; Sasko, 2000 ; Sasko *et al.*, 2006). Le courant d'eau remet les particules en suspension et dégage la proie ce qui facilite sa préhension. Le mode de préhension des proies par les myliobatidés a été étudié par différents auteurs (MacGinitie, 1935 ; Gregory *et al.*, 1979 ; Gray *et al.*, 1997 ; Hines *et al.*, 1997). Chez *Rhinoptera*, les proies sont extraites du substrat par des mouvements répétés des mâchoires qui servent à fluidifier le sédiment. L'animal se sert ensuite des lobes antérieurs des nageoires pélagiques, ou lobes céphaliques, pour amener la proie à la bouche (Sasko, 2000), la proie étant ensuite ingérée par succion avec une protrusion de la mâchoire supérieure et au contraire une dépression de la mâchoire inférieure (Sasko *et al.*, 2006). Pendant cette étape, le flux d'eau n'entre plus que par la bouche et pas par les opercules et les fentes branchiales, puis les opercules s'ouvrent à nouveau pour que le flux d'eau puisse servir à éjecter les particules non digestibles, comme la coquille de bivalves ou la colonne vertébrale d'un poisson, par la bouche et les fentes branchiales (Motta, 2004 ; Sasko *et al.*, 2006). Dans le registre fossile, les nombreux trous et dépressions du site de La Posa, dans le nord-est de l'Espagne, interprétés dans un premier temps comme des empreintes de pas de dinosaures, pourraient s'avérer en réalité être des bioturbations produites par des raies lors de leur alimentation (Martinell *et al.*, 2001) (Fig. 4.5). Ces ichnofossiles, nommés *Piscichnus*, sont en effet très similaires aux trous et dépressions laissés par des raies durophages actuelles. Ces structures peuvent être causées par le battement des nageoires pectorales lorsque l'animal se maintient au dessus du fond pour attraper sa proie, mais également quand l'animal saisit sa proie entre ses mâchoires. Notamment, chez *Myliobatis tenuicudatus*, cela s'accompagne d'une éjection d'eau par la bouche, mais qui laisse des traces différentes des traces fossiles observées. Parmi les trois candidats possibles ayant pu laisser ces traces figure un myliobatidé : *Igdabatis*, et un rhombodontidé, *Rhombodus*, groupe proche phylogénétiquement des



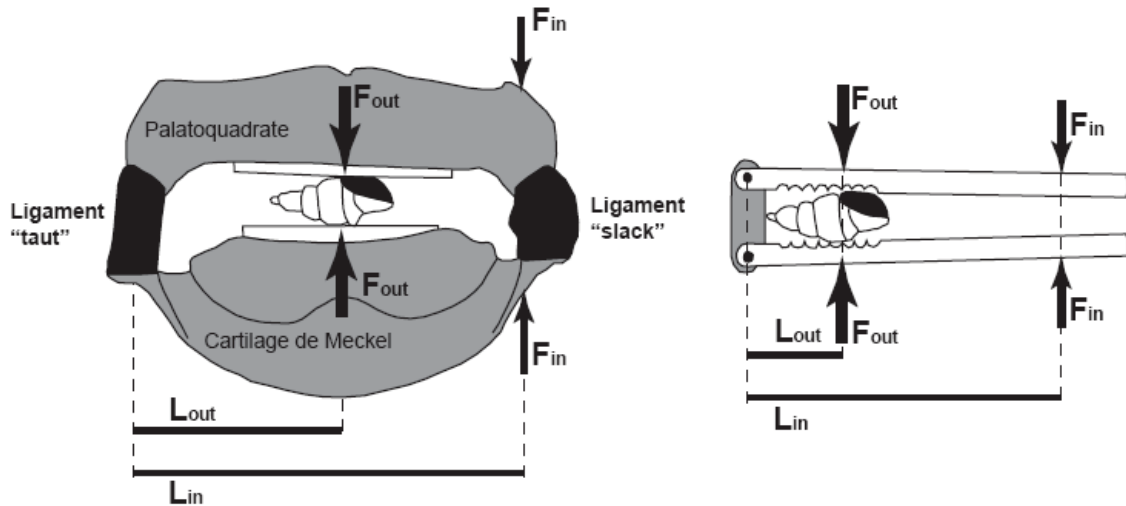
Myliobatidae. D'autres traces laissées par des raies ont été décrites dans le Crétacé supérieur d'Utah (Howard *et al.*, 1977) et de l'Antarctique (Scasso *et al.*, 1991), dans le Miocène de Nouvelle-Zélande (Gregory, 1991) et dans le Pléistocène des Etats-Unis (Howard *et al.*, 1977).



**FIGURE 4.5** – Ichnofossiles *Piscichnus* du site de La Posa, Isona (Nord-Est de l'Espagne) (d'après Martinell *et al.*, 2001).

Une fois dans la bouche, la proie est broyée entre les mâchoires de la raie. Différentes caractéristiques de la mâchoire des myliobatidés leur permettent de broyer des coquilles dures de bivalves malgré leur squelette cartilagineux : les plaques dentaires de chaque mâchoire sont relativement plates et implantées dans des ligaments élastiques, plusieurs couches de cartilage calcifié recouvrent la surface des mâchoires, différents supports calcifiés traversent également la mâchoire au niveau de l'endroit où la proie est broyée, et un système de levier assez similaire à celui d'un casse-noix multiplie par 2 à 4 la force exercée par les muscles adducteurs qui se contractent de manière asynchrone (Summers, 1995 ; 2000 ; Summers *et al.*, 1998 ; 2003) (Fig. 4.6). Sasko & Maschner (*in* Sasko, 2000) ont montré que la force générée entre les deux plaques dentaires de *Rhinoptera* peut atteindre 40 à 200 N.

Les myliobatidés planctivores, *Mobula* et *Manta*, se nourrissent en général dans les eaux superficielles ou intermédiaires. En étendant leurs lobes céphaliques de part et d'autre de la bouche, ils canalisent le flux d'eau vers la bouche.



**FIGURE 4.6** – Modèle en « casse-noix » décrivant le fonctionnement de la mâchoire de *Rhinoptera bonasus* (d'après Summers, 2000). Gris clair : mâchoire ; gris foncé : ligament.

#### 4.1.5 - Reproduction

Les comportements pré-copulatoires chez les myliobatidés sont relativement variés : mâles suivant les femelles seuls ou en groupe, femelles évitant les mâles, sauts à la surface, ou morsures. L'accouplement se fait tout en nageant, ventre contre ventre, avec chez certaines espèces des cas de polyandrie. Il n'y a qu'une seule portée par an, et chez *Manta* et *Rhinoptera*, les portées ne comportent qu'un seul embryon, alors que chez *Myliobatis*, les portées peuvent atteindre 6 embryons. Le développement de l'embryon se fait à l'intérieur de l'utérus de la mère, on parle de viviparité aplacentaire, et sont nourris par un liquide sécrété par la muqueuse utérine de la mère. A la naissance, l'embryon est complètement développé (Böhlke & Chaplin, 1968 ; Wheeler, 1985 ; Last & Stevens, 1994 ; Helfman *et al.*, 1997 ; Hamlett & Koob, 1999 ; Moyle & Cech, 2000). Neer & Thompson (2005) ont constaté, chez les 33 femelles gravides étudiées le développement d'un seul petit à la fois, toujours dans l'utérus gauche et jamais dans le droit, ce qui les conduit à supposer que le conduit droit n'est pas fonctionnel. La naissance des jeunes semble avoir lieu à la fin du printemps ou au début de l'été, après une gestation d'environ 11-12 mois, d'après l'étude de la taille des embryons (Neer & Thompson, 2005). Une durée de gestation similaire a été observée chez *Myliobatis californica*, bien que chez les autres myliobatidés, la durée de gestation soit plutôt de l'ordre de quelques mois. Chez certaines espèces, l'embryon dont les nageoires pectorales sont enroulées autour du corps est éjecté lors d'un saut à la surface de la mère, l'embryon déploie alors ses nageoires une fois entré dans l'eau. Comme la plupart des élastomobranques, les myliobatidés semblent devenir mature quand ils ont atteint environ 60 % de leur taille théorique.

#### 4.1.6 - Thermophysiology

Une forme d'endothermie a été observée chez deux espèces de myliobatidés : *Mobula tarapacana* et *Manta birostris* (Alexander, 1996). Chez ces animaux, la présence de *retia mirabilia*, un réseau de veines et d'artères en association étroite, permet la mise en place d'un système à contre-courant pour l'échange d'ions, de gaz, mais également de chaleur. Cette structure anatomique est également présente chez les autres poissons endothermes (requins lamniformes et thons), et chez des mammifères vivant en eaux froides comme la loutre de mer, les cétacés ou les pinnipèdes. Cette structure n'est cependant pas uniquement présente chez les endothermes, puisqu'on la retrouve chez le crocodile. Chez *Mobula* et *Manta*, ces *retia mirabilia* sont situés au niveau du crâne. Pour pouvoir parler d'endothermie, il doit nécessairement y avoir une source de chaleur. Chez les autres poissons endothermes, cette source de chaleur est l'activité métabolique des muscles. La chaleur produite à ce niveau est alors conservée au maximum grâce à des systèmes d'échangeurs thermiques à contre-courant (Carey & Teal, 1969 ; Carey, 1982 ; Bone & Chubb, 1983 ; Block & Carey, 1985 ; Block, 1986 ; Wolf *et al.*, 1988). Dans les cas des deux espèces de myliobatidés, les échangeurs thermiques au niveau du crâne de l'animal ont bien été mis en évidence, mais la source de chaleur reste encore à déterminer. Une source possible pourrait être la présence de nombreuses fibres musculaires rouges au niveau des muscles des yeux (Wolf *et al.*, 1988 ; Block & Finnerty, 1994). Cette source pourrait permettre le réchauffement du crâne, et notamment du cerveau. Même si ce système limité ne permet pas à l'animal de s'affranchir de la température du milieu, comme c'est le cas chez d'autres poissons (Carey *et al.*, 1971 ; Carey, 1982 ; Block & Finnerty, 1994), le réchauffement du cerveau est considéré comme la condition minimale requise pour la conquête d'autres niches écologiques (Block *et al.*, 1993). Ce réchauffement du cerveau est d'autant plus important chez les Chondrichthyens que leur cerveau est mal protégé des pertes de chaleurs par la structure cartilagineuse de leur chondro-crâne (Alexander, 1996). Cependant, certains auteurs ont évoqué un rôle opposé pour les *retia mirabilia*. La surface en général sombre du dos de l'animal pourrait entraîner un sur-chauffage au niveau de la tête de l'animal lorsque celui nage à proximité de la surface pendant une assez longue période. Dans ce cas, les *retia mirabilia* serviraient de dissipateur de chaleur au lieu de limiter les pertes de chaleur (Schweitzer & Notarbartolo-di-Sciara, 1986). Cependant, la présence de veines dans ces structures est plutôt en faveur de la première hypothèse selon Alexander (1996). De plus, le réchauffement pourrait avoir une composante comportementale, l'animal pourrait ajuster sa profondeur à son besoin en chaleur, en exposant plus ou moins son dos sombre aux rayons lumineux.

Différentes mesures de la consommation énergétique de myliobatidés ont été réalisées, en général dans des bassins traversés par un courant d'eau. Neer *et al.* (2006) ont établi des consommations comprises entre 55,88 et 332,75 mgO<sub>2</sub>/kg/h chez des *Rhinoptera bonasus* de 0,40 à 8,25 kg. Du Preez *et al.* (1988) ont obtenu, quant à eux, une valeur de 77 mgO<sub>2</sub>/kg/h chez *Pteromylaeus* alors que Hopkins & Cech (1994) ont calculé une valeur de 261,5 mgO<sub>2</sub>/kg/h chez *Myliobatis californica*. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées chez d'autres poissons pélagiques actifs. La consommation d'oxygène tend à diminuer quand la température de l'eau baisse du fait d'une activité plus réduite (Carlson *et al.*, 2004 ; Neer *et al.*, 2006). Ainsi, *Myliobatis californica* a une consommation d'oxygène sensible à la température. En effet, il passe de 170 mgO<sub>2</sub>/kg/h à 20°C à 50 mgO<sub>2</sub>/kg/h à 14°C (Hopkins & Cech, 1994). Pour compenser ce phénomène, Matern *et al.* (2000) font l'hypothèse d'une thermorégulation comportementale, l'animal se déplaçant dans des eaux plus froides pour limiter la consommation d'énergie et se nourrissant dans des eaux plus chaudes.

#### 4.1.7 – Comportement migratoire

L'étude des populations de *Rhinoptera bonasus* dans le Golfe du Mexique et le long de la côte ouest de l'Atlantique a permis de mettre en évidence deux comportements migratoires différents. Les mourines de la côte atlantique réalisent des migrations nord-sud, le long de la côte américaine, de la Nouvelle-Angleterre (USA) jusqu'en Amérique du Sud. Des spécimens marqués dans la baie de Chesapeake Bay ont ainsi été capturés près des côtes du Brésil ou du Venezuela (Schwartz, 1965), alors que l'utilisation de balises G.P.S. sur des mourines américaines de Virginie (USA) a permis de suivre leurs mouvements jusque le long de la côte est de la Floride (USA) (D. Grusha cité dans Collins *et al.*, 2007). Au contraire, les populations de *Rhinoptera bonasus* du Golfe du Mexique sont supposées migrer dans le sens des aiguilles d'une montre depuis la péninsule du Yucatan jusqu'à la Floride (Schwartz, 1990). Une autre hypothèse suggère que *Rhinoptera*, dans le Golfe du Mexique, vit davantage dans les eaux côtières, et ne s'aventurerait dans le domaine offshore que lors des périodes froides, pour ainsi gagner des eaux plus chaudes au large (Smith & Merriner, 1987). Collins *et al.* (2007), en utilisant un suivi par télémétrie acoustique, ont marqué 21 spécimens capturés à proximité de Charlotte Harbor, sur la côte ouest de la Floride, et n'ont pas observé de départ saisonnier marqué chez la population étudiée. Il est cependant possible que les températures de l'eau quasiment toujours supérieures à 15°C ne soient pas suffisamment basses pour déclencher des mouvements migratoires. Hopkins & Cech (2003) ont en effet montré, en étudiant des groupes de *Myliobatis* des côtes californiennes, que les animaux vivant dans des eaux plus chaudes avaient moins tendance

à réaliser des migrations saisonnières. Dans le cas de la population de Charlotte Harbor, les mouvements des mourines semblent donc davantage contrôlés par la disponibilité de la nourriture, les activités de reproduction et la présence de prédateurs, et se limiteraient à des déplacements entre offshore et eaux côtières selon les températures.

Cependant, la plupart des travaux considèrent *Rhinoptera* comme un animal actif et très mobile, capable de couvrir de grandes distances. Des groupes pouvant atteindre des milliers d'individus ont été observés à de nombreuses reprises (Clark, 1963 ; Blaylock, 1989, Rogers *et al.*, 1990) (Fig. 4.7).

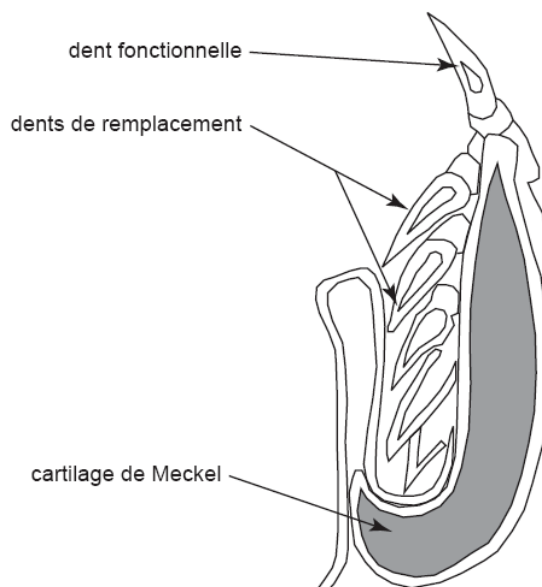
*Mobula**Rhinoptera steindachneri*

FIGURE 4.7 – Migration de grands groupes de Myliobatidae.

## 4.2 - MATERIEL ET METHODE

### 4.2.1 - Plaques dentaires et enregistrement de la saisonnalité

Comme chez les autres élasmobranches, les dents des myliobatidés sont remplacées continuellement au cours de leur vie. Chez les requins, la mâchoire porte plusieurs rangées de dents, dont seules une à trois au maximum, sont fonctionnelles (Fig. 4.8). Les dents des rangées non fonctionnelles sont en général pointées vers l'intérieur de la bouche. Ces dents, comme chez les autres élasmobranches, sont constituées de plusieurs couches (Fig. 1.1a). La racine de la dent est constituée d'ostéodentine. Les couronnes sont de deux types : les dents de type orthodonte présentent une cavité pulpaire entourée d'orthodentine, dans celles de type ostéodonte, cette cavité est absente et remplacée par de l'ostéodentine. Au dessus se trouve une couche d'orthodentine, recouverte elle-même d'une couche d'émailloïde. Cette dernière couche est constituée de cristaux de fluorapatite, voire d'hydroxyapatite ou de carbonatoapatite, d'environ 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Moller *et al.*, 1975 ;



**FIGURE 4.8** – Mode de formation des dents chez le requin (d'après Aron & Grassé, 1960).

Daclusi & Kerebel, 1980) (Fig. 4.9). Chez les myliobatidés durophages (*Aetobatus*, *Aetomylaeus*, *Myliobatis*, *Pteromylaeus* et *Rhinoptera*), contrairement aux requins et aux autres raies dont les dents sont indépendantes, les dents sont étroitement imbriquées et forment un véritable ensemble appelé plaque dentaire qui peut être plan ou plus ou moins bombé. Les dents sont de type polyaulacorhize, caractérisées par un élargissement de la racine de la dent qui porte plusieurs encoches souvent profondes et séparées par des lamines parallèles (Fig. 4.9). Elles ne possèdent pas un seul foramen, mais plusieurs petits. Les dents d'une même rangée peuvent être de forme et de taille variable. Cette variation peut être graduelle comme chez *Rhinoptera* (Fig. 4.10) ou disjointe comme chez *Myliobatis* (Fig. 4.11) ou *Aetomylaeus* (Fig. 4.12-13). Contrairement à ce qui est souvent le cas chez les animaux durophages, l'émailloïde n'est pas épaissi, mais très fin.

Chez les requins, après la mort de l'animal et la décomposition des tissus, les dents se détachent de la mâchoire et sont dispersées. Il n'est alors plus possible de reconstituer la position des dents sur la mâchoire. Les dents d'une même file sont censées avoir enregistré les conditions de température et de  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer au moment de leur formation, mais comme il n'est pas possible de replacer les dents dans le bon ordre, les variations entre plusieurs dents de requins sont donc difficiles à interpréter. De plus, les accumulations de dents proviennent surtout de dents perdues au cours de la vie des animaux et peuvent donc ne pas appartenir à un seul animal. Par contre, dans le cas des plaques dentaires de myliobatidés, les rangées sont fréquemment en connexion ce qui permet de connaître sans ambiguïté l'ordre d'apparition des dents le long d'une file. Par conséquent, en analysant le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'émail de chaque dent d'une file, il est possible de reconstituer les variations de

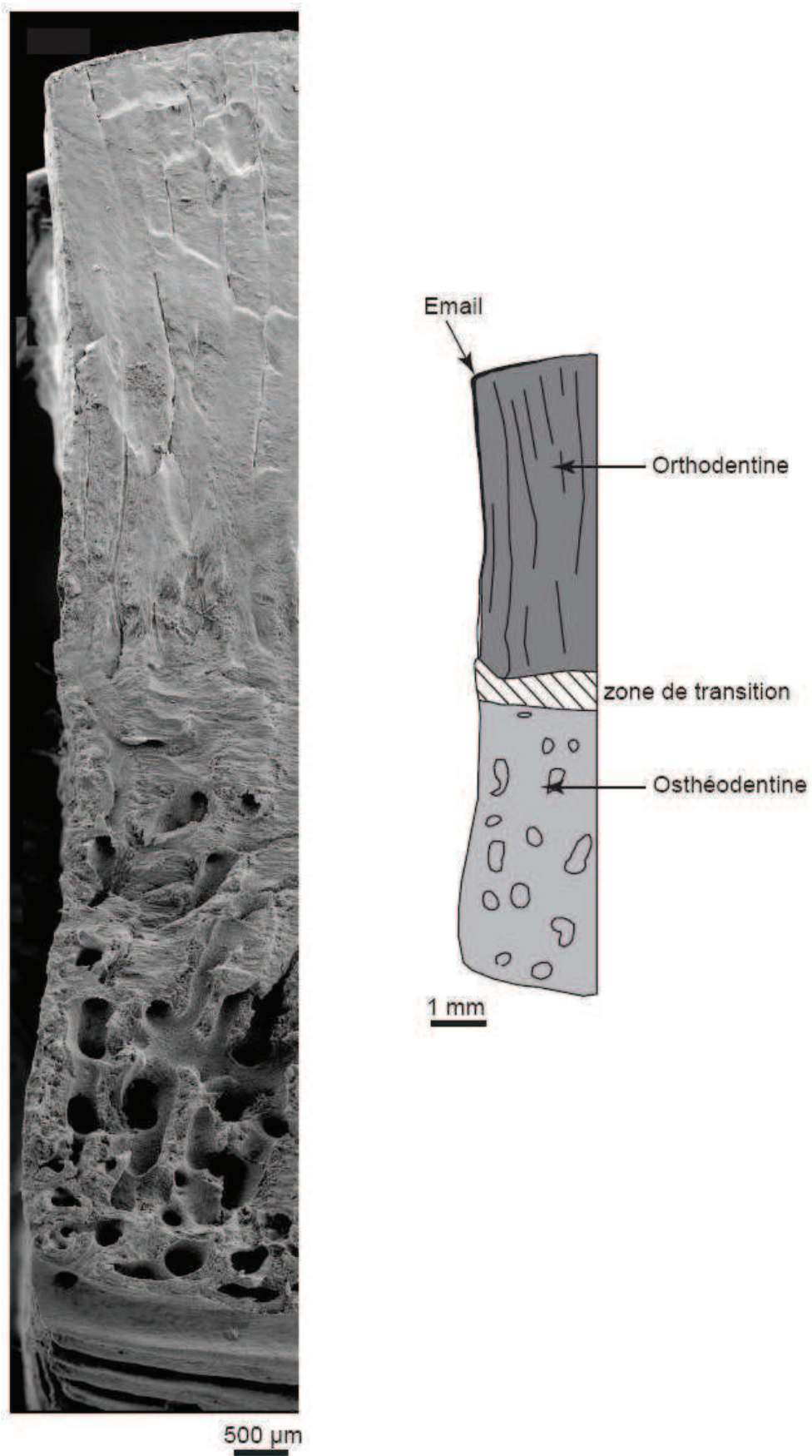


FIGURE 4.9 – Coupe transversale de dent supérieure d'*Aetobatus* sp. Observation au MEB.

température et de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  de l'eau de mer au cours de la fin de la vie de l'animal. Chez un requin actuel, dont la séquence des dents était connue, Vennemann & Hegner (1998) ont mis en évidence des variations de la composition isotopique de l'oxygène de l'émailloïde des dents correspondant aux conditions au moment de la formation de la dent. Il est donc fort probable que les myliobatidés enregistrent également les variations environnementales de température et de  $\delta^{18}\text{O}$ .

#### 4.2.2 - Description du matériel étudié

Afin de tester la validité de cette approche, deux plaques dentaires de raies actuelles ont été analysées. Les deux proviennent d'animaux pêchés au sud des côtes d'Haïti. La première plaque dentaire est assez fortement courbée et mesure environ 40 mm de long pour 90 mm de large. Elle porte 7 files de dents et environ 12 rangées (Fig. 4.10). Les dents des 5 rangées du milieu sont de forme hexagonale en vue occlusale, alors que les dents des 2 rangées latérales sont asymétriques et de forme courbée antérieurement. L'hétérodonie monognathique est ici graduelle et est surtout visible au niveau de la taille des dents. Par exemple, les dents de la file centrale mesurent 20 mm de long alors que leur largeur passe à 16, puis 13 et finalement 9 mm dans les files latérales. Les dents sont clairement de type polyaulacorhize, avec de nombreuses lamines parallèles au niveau de la racine, environ une vingtaine pour les dents médianes. Ces caractéristiques permettent d'attribuer cette plaque dentaire au genre *Rhinoptera*. Dans cette région du globe, seules deux espèces de *Rhinoptera* sont présentes : *R. bonasus* et *R. brasiliensis* (Bigelow & Schroeder, 1953a). Or, cette dernière espèce se caractérise par 9 files de dents (exceptionnellement 8 ou 10) ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon étudié. Par contre, chez *R. bonasus*, le nombre de files est de 7 avec quelques cas à 6 ou 8 files. Il est donc possible d'attribuer le spécimen à l'espèce *Rhinoptera bonasus* (Fig. 4.10).

Le deuxième pavé dentaire de myliobatidé actuel présente 7 files de dents et 17 rangées (Fig. 4.11). La plaque mesure 70 mm de large pour 100 mm de long. Mais cette fois, l'hétérodonie monognathique n'est plus graduelle mais disjointe, ce qui est notamment visible au niveau de la largeur des dents qui passe de 50 mm pour la file centrale à 6, 5 et 5 mm pour les trois files latérales. Les dents de la file centrale sont très allongées, beaucoup plus larges que longues, alors que les trois files latérales de chaque côté sont constituées de dents de forme hexagonale, voire pentagonale pour la file la plus latérale. Les dents les plus anciennes de la file centrale sont également clairement arquées vers l'avant de la mâchoire alors que les dents les plus jeunes sont beaucoup plus linéaires. La plaque dentaire est relativement plate. Ces caractéristiques correspondent à la dentition du genre *Myliobatis*, à



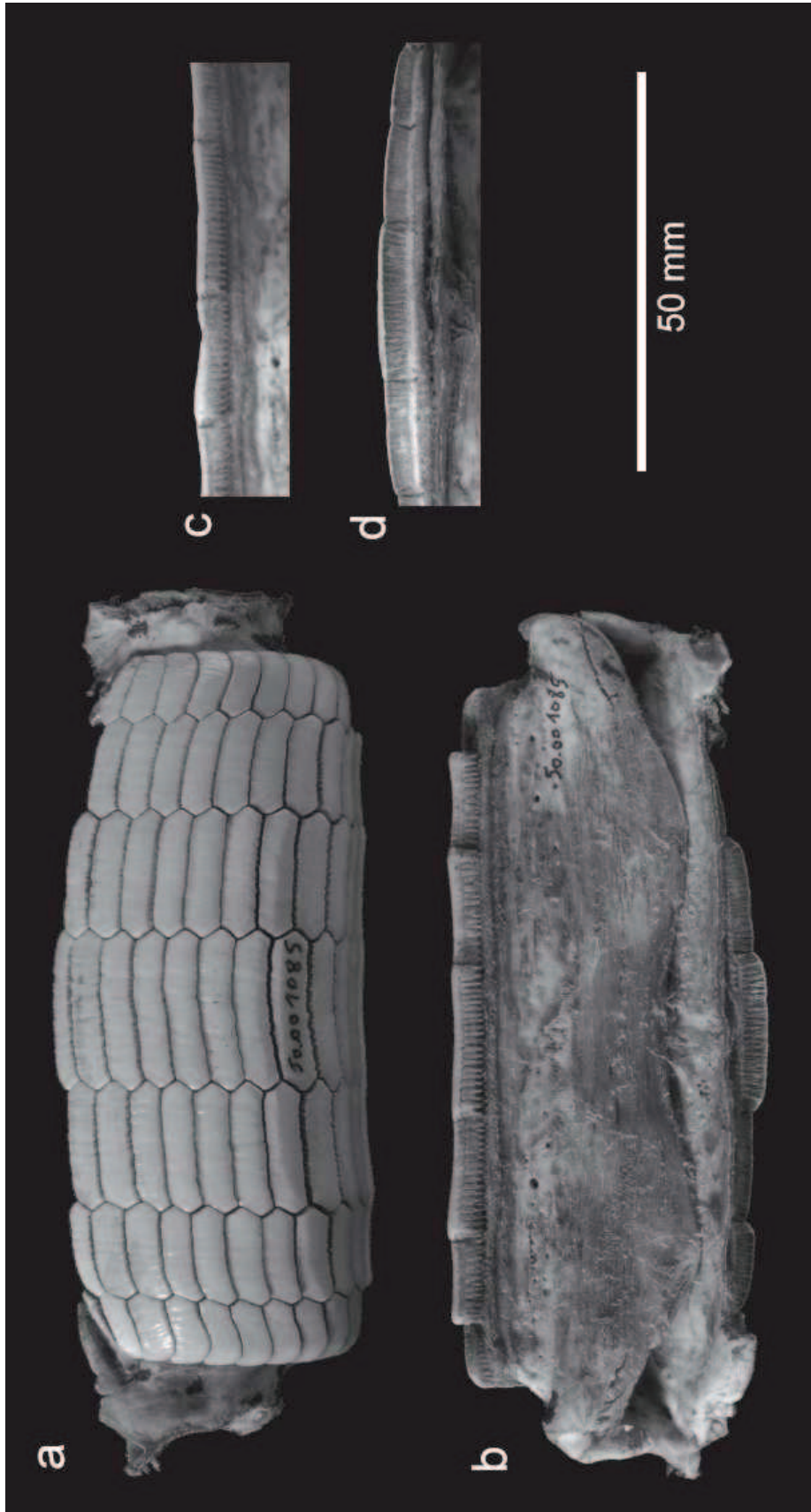
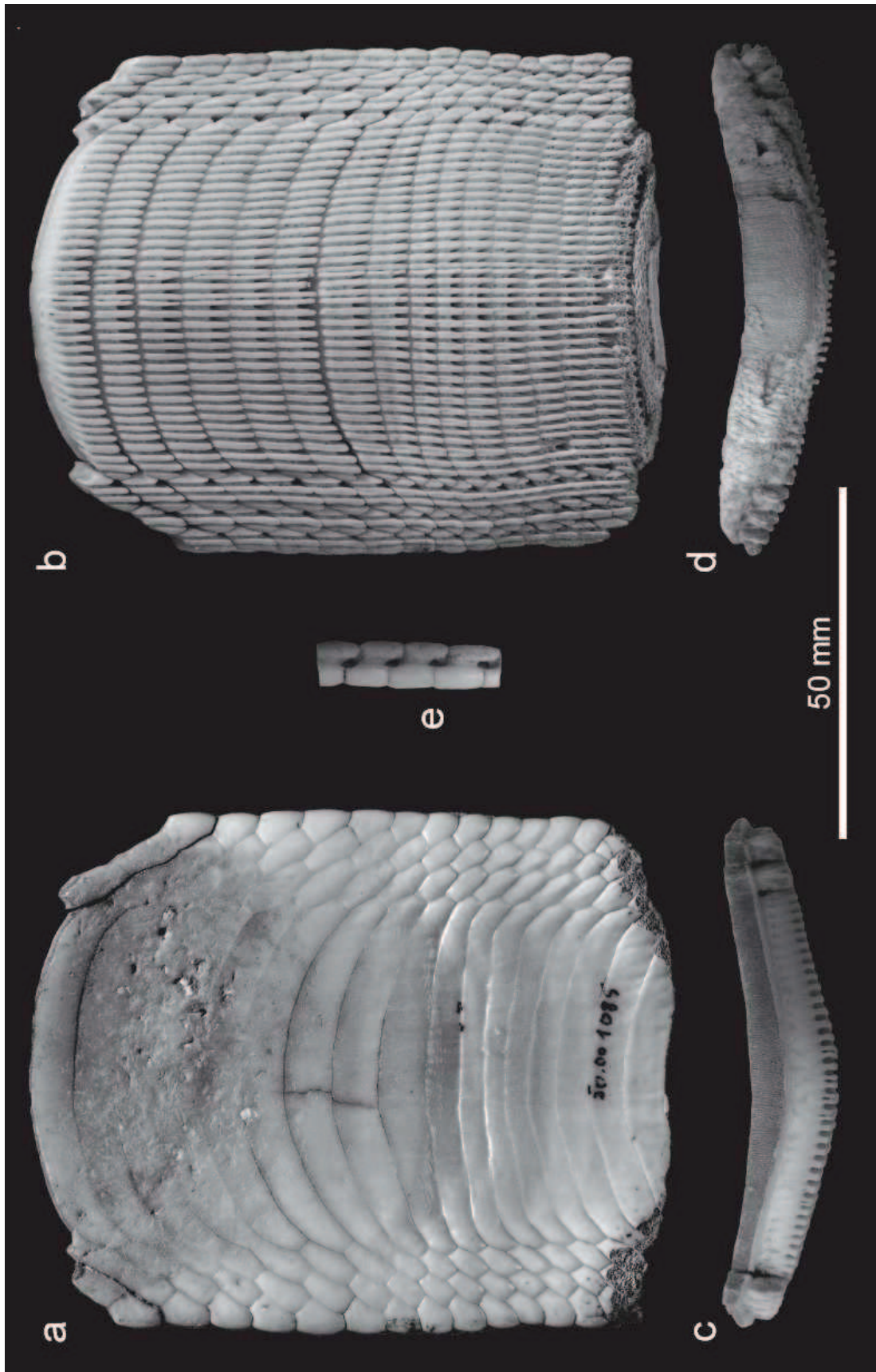


FIGURE 4.10 – Plaque dentaire de *Rhinoptera bonasus* (actuel ; Sud de Haïti). (a) vue occlusale ; (b) vue basale ; (c) et (d) vue labiale.

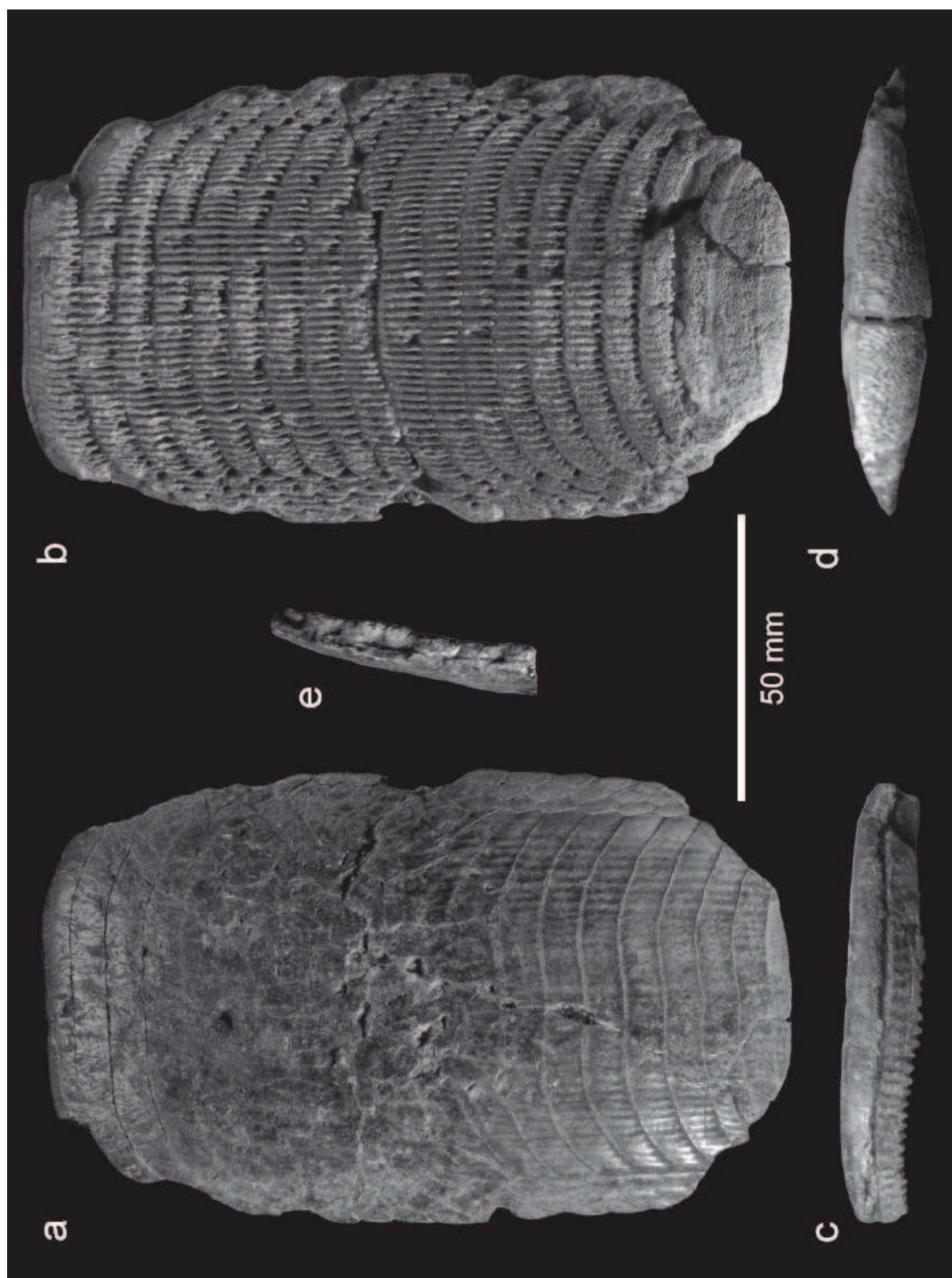
l'exception de la forme arquée d'une partie des dents de la file médiane, alors que chez *Myliobatis*, ces dents sont généralement droites ou très faiblement courbées. Ce type de forme arquée est en général uniquement observé chez les formes fossiles. Il semble cependant que les dents de la plaque supérieure soient plus courbées que celles de la plaque inférieure qui sont en général droites. D'après l'origine géographique de l'animal, il existe 3 espèces possibles de myliobatides : *Aetobatus narinari*, *Myliobatis freminwillii* ou *Myliobatis goodei*. Il est possible d'éliminer immédiatement la possibilité *Aetobatus* car chez ce genre contrairement aux autres Myliobatidae, la plaque dentaire ne porte qu'une seule file de dents. Les caractères distinctifs entre les deux espèces de *Myliobatis* étant cependant basés sur la morphologie des nageoires caudale et pelviennes. On ne dispose pas des éléments de diagnostic suffisants pour trancher et il est donc préférable d'attribuer le spécimen à *Myliobatis sp.* (Fig. 4.11).

Deux autres plaques dentaires, fossiles, ont également été étudiées. La première provient de terrains datant du Pliocène de la région de Montpellier (Hérault, France) (Fig. 4.12). La plaque est composée de 7 files de dents et de 20 rangées, et mesure 80 mm de large et 140 mm de long. L'hétérodontie monognathique est également disjointe, avec des dents centrales de 60 mm de largeur contre 3 mm environ pour les dents latérales. Ces dernières ont une forme vaguement hexagonale alors que les dents centrales sont très allongées. Elles sont également arquées vers l'avant, mais en leur centre, la courbure s'inverse et s'oriente cette fois légèrement vers l'arrière de la plaque. La racine des dents projette vers l'arrière et porte de très nombreuses lamines parallèles. Ces caractéristiques permettent d'attribuer ce spécimen à *Aetomylaeus sp.* Dans le registre fossile aucune espèce d'*Aetomylaeus* n'a été définie, ces dents étant souvent confondues avec celles de *Myliobatis* (Cappetta, 1987). Il n'est donc pas possible de dépasser le niveau du genre. L'émailloïde de ce spécimen semble bien préservé, même si par endroit il est très fin.

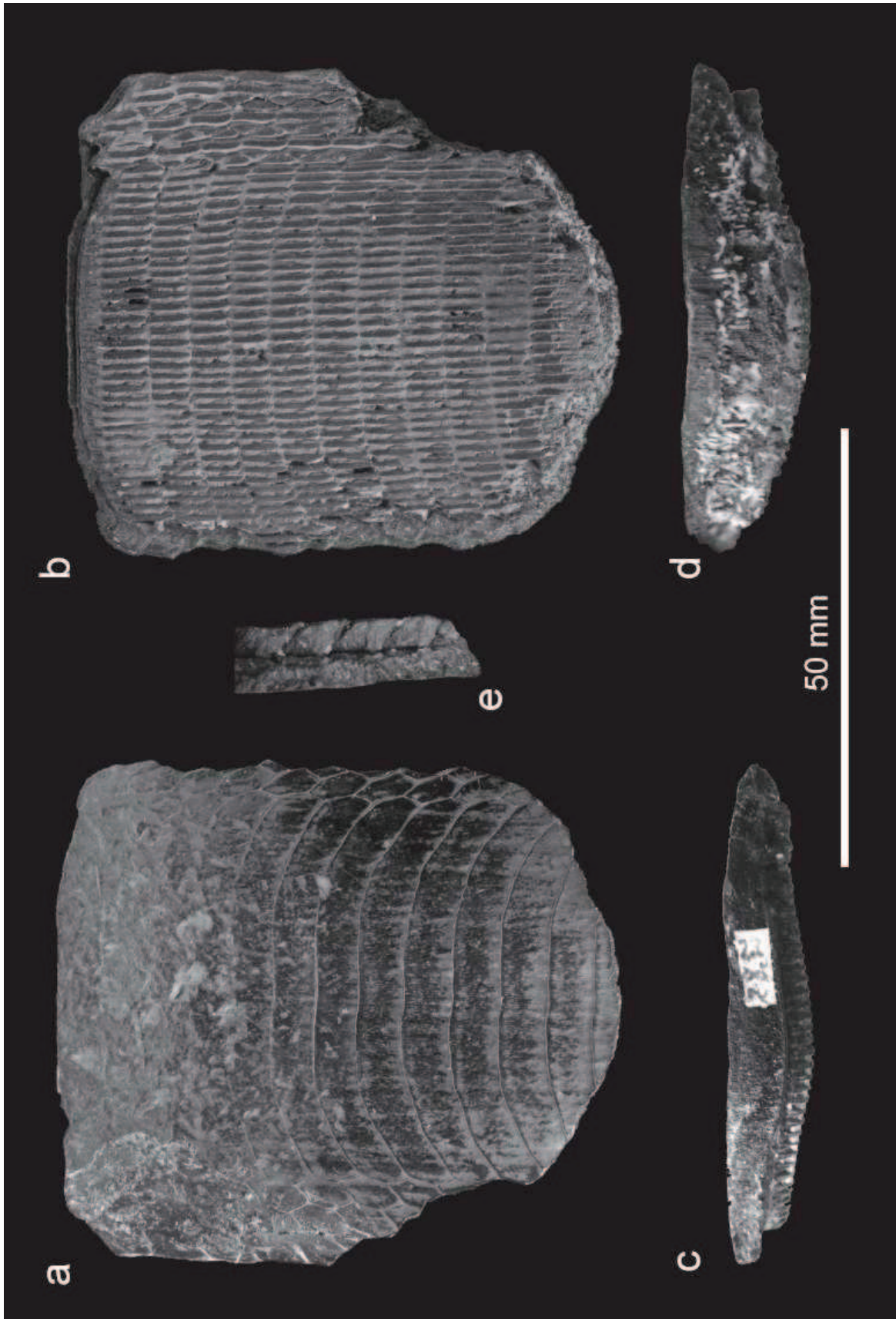
Le dernier spécimen étudié est une plaque dentaire d'âge et d'origine inconnus (Fig. 4.13). Elle mesure 60 mm de large et 70 de long. Elle porte 7 files de dents et 13 rangées. La morphologie est très similaire à celle du spécimen pliocène de la région de Montpellier. L'hétérodontie est là encore disjointe, les dents centrales mesurant environ 45 mm de large contre 5 mm pour les dents latérales. Ces dernières sont également de forme hexagonale et les dents centrales présentent la même forme allongée avec une double courbure. Ce spécimen est donc attribué également à *Aetomylaeus sp.* Vu l'assignation phylogénétique du spécimen, il est très probable qu'il provienne du Miocène ou du Pliocène du Sud-Ouest de la France, les seuls autres spécimens fossiles connus provenant d'Amérique du Nord.



**FIGURE 4.11** – Plaque dentaire de *Myliobatis sp.* (actuel ; Sud de Haïti). (a) vue occlusale ; (b) vue basale ; (c) et (d) vue labiale ; (e) profil.



**FIGURE 4.12** – Plaque dentaire de *Aetomylaeus* sp. (Pliocène ; Montpellier). (a) vue occlusale ; (b) vue basale ; (c) et (d) vue labiale ; (e) profil.



**FIGURE 4.13** – Plaque dentaire de *Aetomylaeus* sp. (origine inconnue). (a) vue occlusale ; (b) vue basale ; (c) et (d) vue labiale ; (e) profil.

Il est également à noter que sur chacun des spécimens, la zone active de la plaque dentaire est nettement repérable, avec de très nombreuses traces d'impacts et de frottements dues à l'abrasion lors de la consommation de proies à coquille dure (Fig. 4.10-13). On retrouve même des grains de sables incrustés par endroit dans les zones les plus abimées. Ces grains ne sont clairement pas d'origine post-mortem étant donné qu'ils sont également présents sur la plaque dentaire de l'échantillon actuel de *Myliobatis sp.* (Fig. 4.11).

### 4.2.3 - Analyses géochimiques

Des prélèvements ont été réalisés à l'aide d'une mini-perceuse Dremel© équipée d'une pointe diamantée. Un échantillon par rangée a été prélevé, sur chaque dent de la file centrale, suivant un alignement parallèle à l'axe de croissance de la plaque. La position de l'alignement de prélèvement a été choisie afin d'éviter au maximum les zones les plus abimées de la surface d'abrasion. De plus, pour une dent de la plaque de *Myliobatis sp.*, 3 prélèvements supplémentaires sont réalisés le long d'une dent afin d'estimer les variations du  $\delta^{18}\text{O}$  au sein d'une même dent. Tous ces échantillons de 3 mg sont traités selon le protocole décrit au chapitre 2.2.8. L'analyse on-line est effectuée selon le protocole décrit par Lécuyer et al. (2007) à l'aide d'un analyseur élémentaire EuroVector EuroEA3028-HT couplé à un spectromètre de masse GV Isoprime par un flux continu d'hélium. Des analyses répétées du standard SRM 120c (Phosphorite miocène de Floride) ont donné une valeur de  $21,66 \pm 0,32 \text{ ‰}$  (n=24) (Fig. 4.14). Cette valeur est similaire à celle obtenue par O'Neil *et al.* (1994) et Lécuyer (2004). L'incertitude analytique moyenne des mesures est de  $0,32 \pm 0,13 \text{ ‰}$  (n=87).

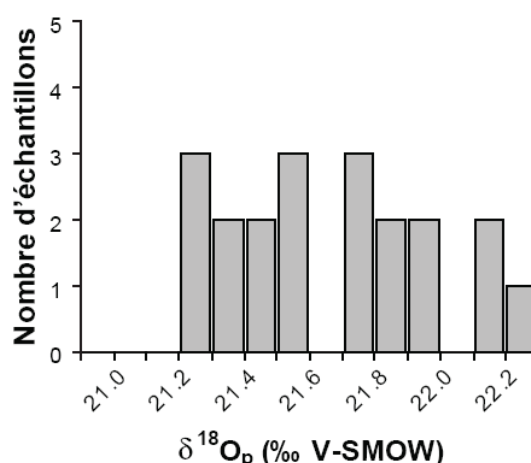


FIGURE 4.14 – Reproductibilité des échantillons de SRM 120c.

### 4.3 - RESULTATS

Les compositions isotopiques de l'oxygène des 17 prélèvements réalisés sur la plaque dentaire de *Myliobatis sp.* varient de 20,6 à 24,7 ‰, avec une valeur moyenne de  $22,3 \pm 1,0$  ‰ (Table 4.1 ; Fig. 4.15a). Les analyses intra-dent sur la dent #11 montrent des variations entre 21,3 et 22,3, ce qui correspond à un écart-type de  $\pm 0,47$  ‰. Les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_p$  ne semblent par former clairement une sinusoïde, mais on observe cependant des variations le long de la série dentaire. Pour le spécimen de *Rhinoptera bonasus*, les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_p$  sont plus basses, variant entre 19,6 ‰ et 20,8 ‰ (Table 4.1 ; Fig. 4.15b). L'amplitude des variations est également plus faible : 1,2 ‰ au lieu de 4,1 ‰ chez *Myliobatis sp.* En ce qui concerne les dents fossiles, la gamme de valeurs est relativement similaire. Le  $\delta^{18}\text{O}_p$  de la plaque dentaire du Pliocène de Montpellier varie de 19,6 à 22,6 ‰, soit une amplitude de 3,0 ‰ (Table 4.2 ; Fig. 4.15c), alors que le  $\delta^{18}\text{O}_p$  de l'autre spécimen d'*Aetomylaeus* est compris entre 18,4 et 22,3 ‰ soit 3,9 ‰ d'amplitude (Table 4.2 ; Fig. 4.15d). Cependant, si le signal de la première plaque dentaire fossile présente plusieurs variations entre des valeurs hautes et basses, le signal de la deuxième plaque est à peu près plat sur la moitié de la file dentaire puis montre une chute assez brutale du  $\delta^{18}\text{O}_p$  et finalement un retour tout aussi rapide vers les valeurs de départ (Fig. 4.15d).

Echantillon			$\delta^{18}\text{O}_p$ (V-SMOW ‰)	SD
<i>Myliobatis sp.</i>	1	+ jeune	20,6	0,42
	2			
	3		22,3	0,45
	4		21,0	0,34
	5		22,9	0,27
	6		23,1	0,29
	7		23,5	0,33
	8		22,0	0,42
	9		22,6	0,14
	10		21,2	0,48
	11-a		21,3	0,48
	11-b		22,2	0,28
	11-c		22,3	0,36
	11-d		21,7	0,27
	12		22,0	0,20
	13		21,7	0,35
	14		22,1	0,22
15		22,9	0,34	
16		24,7	0,74	
17	+ ancien	22,9	0,35	
<i>Rhinoptera bonasus</i>	1	+ ancien	19,6	0,19
	2		19,9	0,39
	3		18,9	0,41
	4		19,9	0,24
	5		20,5	0,25
	6		19,7	0,22
	7		19,9	0,19
	8		20,8	0,11
	9		19,7	0,30
	10		20,3	0,25
	11		20,1	0,37
	12	+ jeune	19,6	0,31

 TABLE 4.1 –  $\delta^{18}\text{O}_p$  des dents de myliobatidés actuels du Sud de Haïti.



Echantillon			$\delta^{18}\text{O}_p$ (V-SMOW ‰)	SD
<i>Aetomylaeus sp.</i> Montpellier	1	+ jeune	21,3	0,22
	2		22,3	0,24
	3		20,4	0,22
	4		19,6	0,56
	5		20,0	0,19
	6		19,8	0,33
	7		21,7	0,24
	8		22,3	0,26
	9		21,3	0,40
	10		20,9	0,21
	11		22,5	0,38
	12		21,2	0,39
	13		20,2	0,38
	14		22,3	0,54
	15		22,6	0,35
	16	+ ancien	21,8	0,28
<i>Aetomylaeus sp.</i> Inconnu	1	+ jeune	21,2	0,28
	2		21,4	0,23
	3		21,2	0,25
	4		21,3	0,23
	5		21,0	0,19
	6		21,3	0,44
	7		21,2	0,44
	8		20,6	0,29
	9		19,5	0,45
	10		18,4	0,25
	11		21,5	0,20
	12		21,6	0,43
	13	+ ancien	22,3	0,11

TABLE 4.2 –  $\delta^{18}\text{O}_p$  des dents de myliobatidés fossiles.

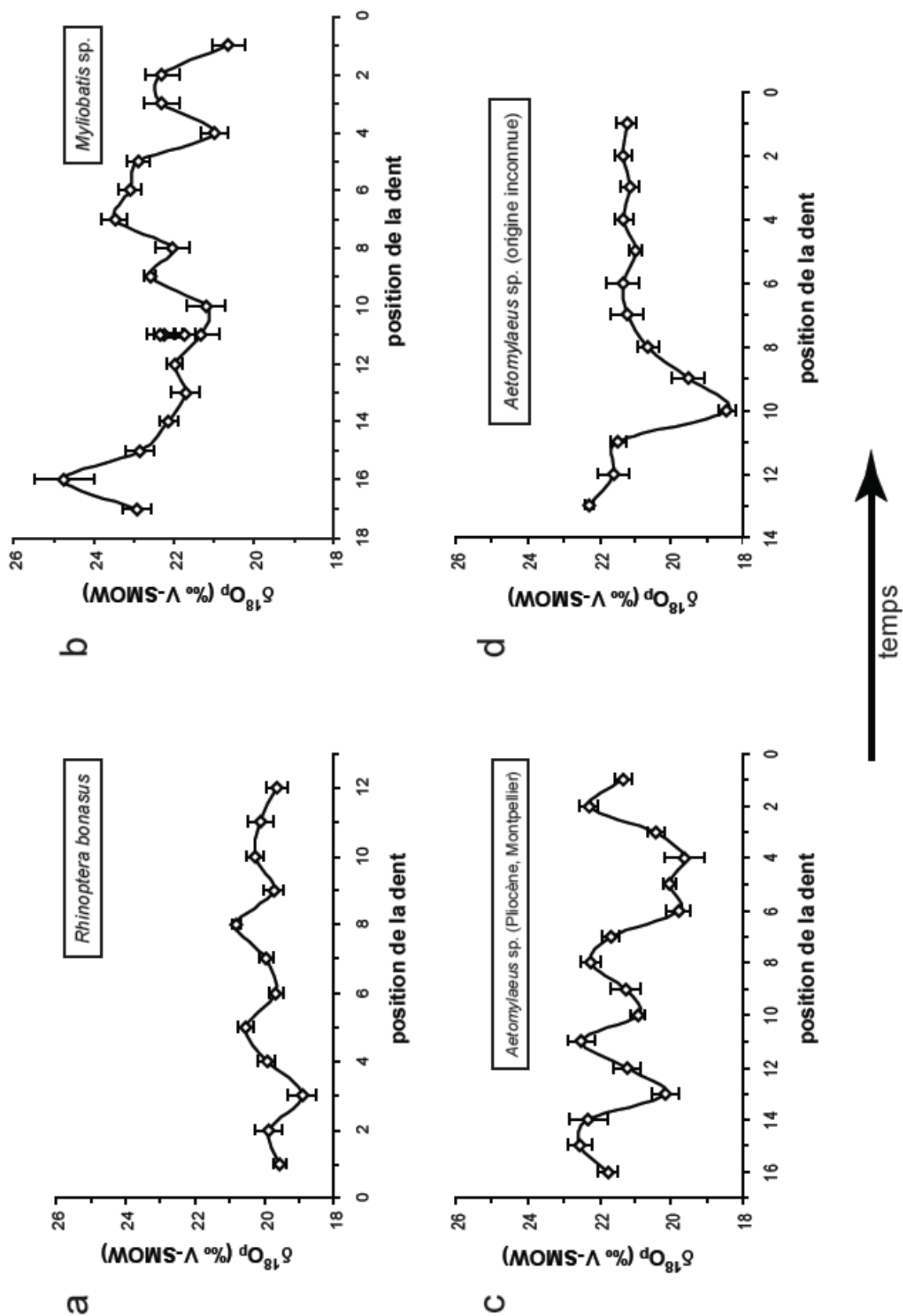


FIGURE 4.15 – Composition isotopique des plaques dentaires de myliobatidés. (a) *Rhinoptera bonasus* (actuel ; Haïti) ; (b) *Myliobatis sp.* (actuel ; Haïti) ; (c) *Aetomylaeus sp.* (Pliocène ; Montpellier) ; (d) *Aetomylaeus sp.* (origine inconnue).

#### 4.4 – Signification des variations du $\delta^{18}\text{O}_p$ enregistrées

Pour pouvoir tenter d'interpréter ces variations du  $\delta^{18}\text{O}_p$  enregistrées le long des plaques dentaires de myliobatidés, il est nécessaire d'estimer la durée du signal enregistré. Pour cela, il faut de connaître le taux de renouvellement dentaire chez ces animaux. Des études sur le taux de renouvellement dentaire ont été réalisées sur différentes espèces d'élastombranches (Table 4.3), et principalement sur des requins comme l'émissolle, *Mustelus canis* (Ifft & Zinn, 1948 ; Moss, 1972), le requin dormeur, *Ginglymostoma cirratum* (Reif *et al.*, 1978 ; Luer *et al.*, 1990), le requin citron, *Negaprion brevirostris* (Moss, 1967), le requin taureau, *Carcharias taurus* (Correia, 1999), ou le requin léopard, *Triakis semifasciata* (Reif *et al.*, 1978). En ce qui concerne les raies, les travaux sont plutôt orientés sur l'étude du dimorphisme sexuel mais ont donné lieu malgré tout à des estimations du taux de renouvellement dentaire chez *Dasyatis akajei* (Taniuchi & Shimizu, 1993), *Dasyatis sabina* (Kajiura & Tricas, 1996) ou *Urolophus concentricus* (McCourt & Kerstitch, 1980). Cependant, ces deux genres de raies appartiennent à la famille des Dasyatidés et des Urolophidés respectivement, deux groupes distincts phylogénétiquement de celui des Myliobatidés (*e.g.* Dunn *et al.*, 2003). De plus, ces raies présentent des batteries dentaires composées de dents de très petite taille (de l'ordre du millimètre) et les taux de renouvellement rapides, de l'ordre de 5-7 jours/dent chez *Dasyatis sabina* (Kajiura & Tricas, 1996) ou de 20-21 jours/dent chez *Dasyatis violacea* (Jim Bourdon, pers. comm.) ne sont clairement pas applicables aux dents des myliobatidés, de morphologie plus complexe et de taille pluri centimétrique.

Espèce	taux de renouvellement dentaire (jour/dent)	Référence
<i>Mustelus canis</i>	10-12	Ifft & Zinn (1948)
<i>Negaprion brevirostris</i>	8-10	Moss (1967)
<i>Scyliorhinus canicula</i>	35	Märkel & Laubier (1969)
<i>Triakis semifasciata</i>	9-12	Reif <i>et al.</i> (1978)
<i>Ginglymostoma cirratum</i>	28	Reif <i>et al.</i> (1978)
<i>Carcharhinus plumbeus</i>	18	Wass (1973)
<i>Carcharias taurus</i>	~17	Correia (1999)
<i>Dasyatis sabina</i>	5-7	Kajiura & Tricas (1996)
<i>Dasyatis violacea</i>	20-21	J. Bourdon ( <i>pers. comm.</i> )

TABLE 4.3 – Taux de renouvellement dentaire chez différentes espèces de chondrichthyens.

#### 4.4.1 - Détermination du taux de renouvellement dentaire

Afin de déterminer le taux de renouvellement dentaire chez les Myliobatidae, une collaboration a été engagée avec l'aquarium Aquaworld d'Oarai (Préfecture d'Ibaraki, Japon). La méthode employée par Kajjura et Tricas (1996) pour déterminer le taux de renouvellement consiste à marquer les dents de spécimens et d'observer régulièrement leur avancée le long de la file dentaire. Cependant, cette méthode est difficilement applicable sur des animaux de grande taille, les Myliobatidae atteignant fréquemment 1 m d'envergure, et de plus, elle présente un risque lié au stress chez ces animaux. Une autre méthode consiste à collecter les dents tombées au fond du bassin durant un intervalle de temps donné. Cette méthode, bien que plus imprécise, est beaucoup plus facilement applicable. Dans l'aquarium d'Oarai, trois genres de myliobatidés sont présent : *Myliobatis*, *Rhinoptera* et *Aetobatus*, répartis dans trois bassins différents. Les dents tombées au fond du bassin (Fig. 4.16a) hébergeant 6 *Aetobatus*, ainsi que différentes espèces de requins, étant collectées toutes les semaines, il a été possible de réaliser une première estimation du taux de renouvellement dentaire. Les prélèvements de dents ont été réalisés pendant deux périodes. Une première série de collecte a eu lieu pendant 13 semaines sur les mois de juin à août 2007, et une deuxième série pendant 16 semaines entre décembre 2007 et mars 2008 (Fig. 4.16b). Dans chaque collecte hebdomadaire, on trouve entre 1 et 9 dents d'*Aetobatus*, bien que dans certains cas, il y ait une incertitude sur le nombre car certaines dents sont brisées en petits fragments et sont difficilement reconstituables. Une deuxième source d'incertitude est due au diamètre de la grille à l'entrée du conduit d'évacuation situé au fond du bassin qui est suffisamment large pour laisser passer les dents d'*Aetobatus*, ce qui pourrait entraîner une sous-estimation du nombre de dents. Au total, entre 102 et 123 dents ont été comptées, ce qui correspond à une moyenne hebdomadaire de 3,6 à 4,4 dents/semaine (Fig. 4.16b). Sachant que 6 raies léopard partagent le bassin, cela donne une moyenne de 0.6 à 0.7 dents/semaine/individu, soit, si l'on tient compte du fait que chaque animal possède deux plaques dentaires, un taux de renouvellement dentaire d'environ 19 à 23 jours/dent. De plus, si l'on compare le taux de renouvellement dentaire entre les deux périodes d'échantillonnage, on constate une légère différence. Entre juin et août 2007, le taux de renouvellement est compris entre 18 et 20 jours/dent alors que sur la période allant de décembre 2007 à mars 2008, le taux est 20 à 26 jours/dent. Entre ces deux périodes, de nouveaux animaux ont été introduit dans le bassin, et la compétition semble avoir entraîné une baisse dans la consommation alimentaire des *Aetobatus*, ce qui pourrait expliquer ce taux de renouvellement dentaire plus lent. Cependant, *Aetobatus* présente une particularité, au niveau de sa dentition, que ne présentent pas les autres espèces. En effet, si chez les



différence de taille importante entre les deux groupes d'animaux, les spécimens d'*Aetobatus* mesurant tous environ 1 m d'envergure alors que les *Myliobatis* de l'aquarium sont de taille nettement inférieure, aux alentours de 50 cm environ d'envergure.

Ce taux de renouvellement dentaire d'approximativement 20-40 jours pour ces deux espèces de myliobatidés permet d'estimer la durée du signal isotopique enregistré théoriquement dans une plaque dentaire. Pour les spécimens dont le  $\delta^{18}\text{O}_p$  a été analysé, le nombre de rangées dentaires varie entre 12 et 20, ce qui correspond à une durée d'enregistrement de 240 à 800 jours environ, d'après le taux de renouvellement dentaire estimé chez les myliobatidés captifs. Plusieurs saisons peuvent donc être enregistrées au sein d'un seul pavé dentaire, voire plusieurs années.

#### 4.4.2 - Interprétations du $\delta^{18}\text{O}_p$ des spécimens d'Haïti

Si l'on applique l'équation de Kolodny et al. (1983) (eq. 1.17) aux valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_p$  obtenues pour les spécimens d'Haïti, on obtient une gamme de température allant de 26,5 à  $32 \pm 2^\circ\text{C}$  pour le spécimen de *Rhinoptera bonasus* et de 9,5 à  $27,5 \pm 2^\circ\text{C}$  pour les dents de *Myliobatis* sp. Les valeurs de température pour ce dernier spécimen, de l'ordre de  $10^\circ\text{C}$  contrastent fortement avec les températures des eaux de surface dans les mers tropicales, en général comprises entre 25 et  $30^\circ\text{C}$ .

Pour expliquer cette différence, il est possible d'inverser le problème et de comparer le signal enregistré dans l'émail des dents des deux plaques dentaires provenant d'animaux pêchés récemment au large des côtes haïtiennes avec les variations théoriques déterminées à partir de données de température et de  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de surface. En effet, chez les poissons, le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'apatite est lié au  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer environnante et à la température (Longinelli & Nuti, 1973b ; Kolodny et al., 1983). En utilisant les données de Longinelli & Nuti (1973b), Kolodny et al. (1983) et Picard et al. (1998) (Table 4.4), on obtient l'équation de fractionnement suivante (Fig. 4.17) :

$$\delta^{18}\text{O}_p - \delta^{18}\text{O}_w = 25,79(\pm 0,105) - 0,219(\pm 0,007) \cdot T \quad (4.1)$$

$$(r^2 = 0.966 ; p \ll 0,001 ; n=37)$$

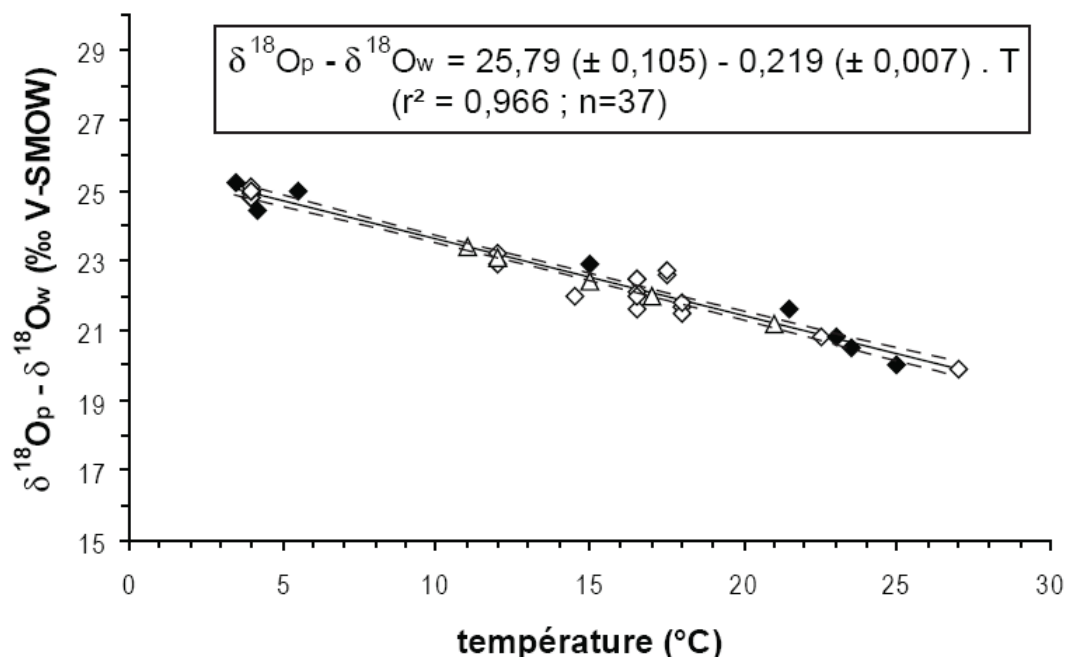
Les poissons ont en général une température très proche de celle de l'eau de mer dans laquelle ils se trouvent. L'endothermie très limitée, observée au niveau du cerveau chez les mobulidés, n'est très certainement pas capable d'avoir une quelconque influence sur la température à l'intérieur de la bouche de l'animal, en contact direct avec l'eau de mer. En connaissant le  $\delta^{18}\text{O}_{sw}$  et la température, il est donc possible, à partir de cette équation, de déterminer un  $\delta^{18}\text{O}_p$  théorique. Pour cela, on utilise des données mensuelles de température des eaux de surface en Haïti (Hayes & Goreau, 2008) et de  $\delta^{18}\text{O}_{sw}$  à proximité d'Haïti, entre

25 et 10°N et entre 65 et 80°W (Spero et Mulitza, pers. comm. in Schmidt *et al.*, 1999 ; Watanabe *et al.*, 2001) (Table 4.5 ; Fig. 4.18). Les températures varient entre 26,5°C en janvier et 29,3°C en juillet, alors que le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  varie entre 0,3 ‰ en novembre et 1,0 ‰ en avril/mai. Les valeurs théoriques de  $\delta^{18}\text{O}_p$  obtenues varient entre  $20,0 \pm 0,5$  ‰ en novembre et  $20,7 \pm 0,7$  ‰ en avril, ce qui donne une gamme de variation du  $\delta^{18}\text{O}_p$  théorique de 19,5 à 21,2 ‰. Si l'on compare cette gamme de valeurs avec les résultats obtenus pour la plaque

Référence	$\delta^{18}\text{O}_w$ (‰ V-SMOW)	$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰ V-SMOW)	Température (°C)
Longinelli & Nuti (1973b)	-0,2	24,8	4
	-0,2	24,7	4
	-0,2	24,7	4
	-0,2	24,6	4
	-0,2	24,6	4
	-0,2	24,6	4
	-0,2	24,9	4
	-0,2	24,8	4
	-0,2	24,8	4
	-0,3	21,3	16,5
	-0,3	22,9	12
	-0,3	22,2	16,5
	-0,3	21,8	16,5
	-0,3	22,6	12
	-0,3	22,2	16,5
	0,2	21,0	22,5
	-0,3	21,7	16,5
	-0,4	19,5	27
	1,0	22,7	18
	0,8	23,4	17,5
0,8	23,5	17,5	
1,0	22,5	18	
-0,1	21,9	14,5	
1,0	22,8	18	
Kolodny <i>et al.</i> (1983)	-2,1	19,5	13-30
	1,5	22,3	18-28
	1,9	22,4	21-26
	4,5	24,4	11-30
	-13,3	11,1	4,2
	-15,9	9,1	3-8
	-15,9	9,3	3-4
-7,5	15,4	15	
Picard <i>et al.</i> (1998)	1,7	24,8	12
	1,7	23,7	17
	1,7	24,1	15
	1,7	22,9	21
	0,0	23,4	11

TABLE 4.4 –  $\delta^{18}\text{O}_p$  de dents de poissons et  $\delta^{18}\text{O}$  et température de l'eau du milieu de vie.

dentaire de *Rhinoptera*, on constate que la majorité des points (11 sur 12) se situe dans cet intervalle (Fig. 4.19b). Cet individu semble donc avoir enregistré les variations saisonnières locales de température et de composition isotopique de l'eau de mer de surface. Ces résultats semblent confirmer les observations de Collins *et al.* (2007) qui montrent que lorsque les populations de *Rhinoptera* vivent dans des eaux de température supérieure à 15°C, elles ne développent pas de comportement de migration marqué. Cependant, la grande homogénéité du Golfe du Mexique et des Caraïbes en termes de température de

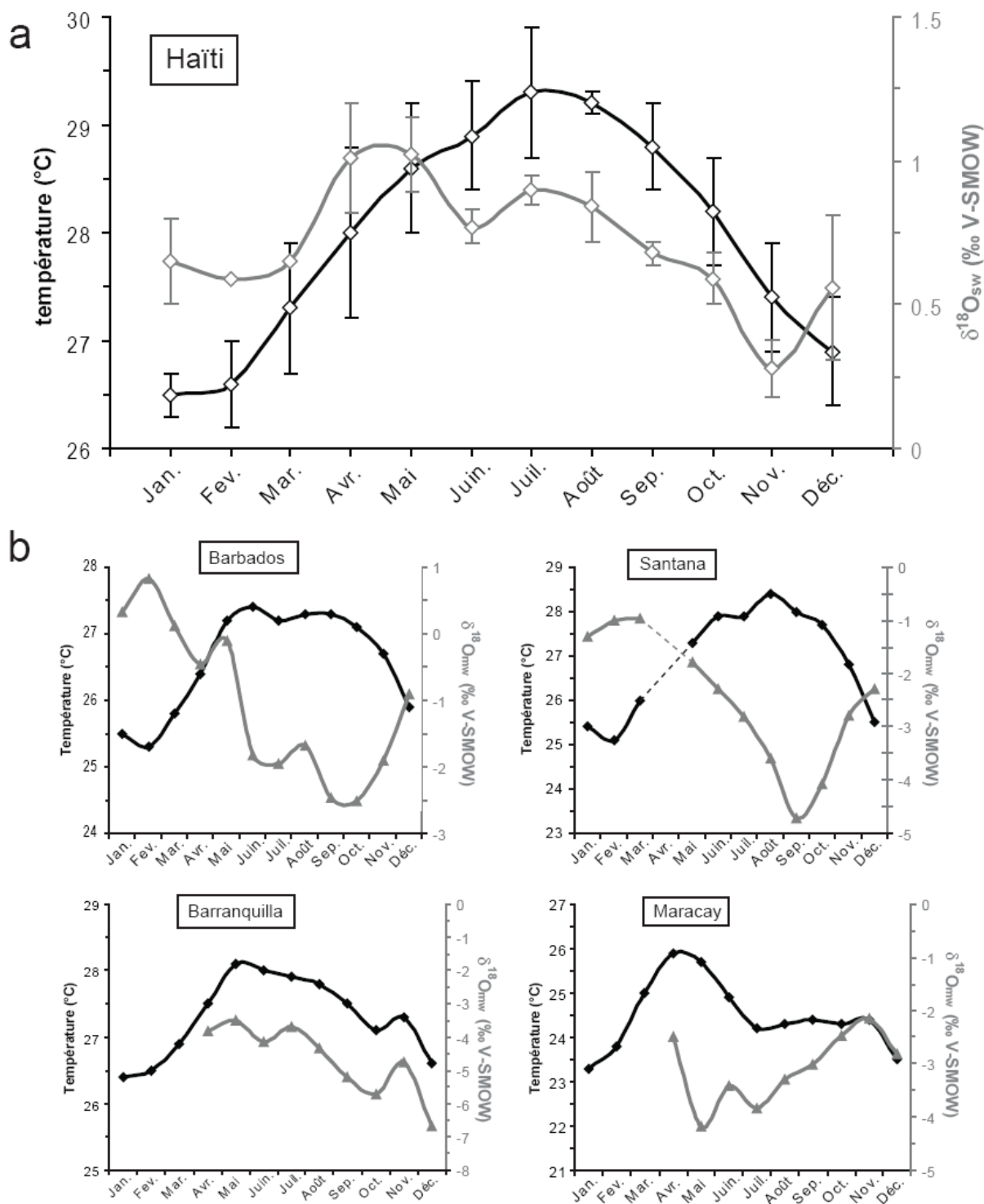


**FIGURE 4.17** – Equation de fractionnement phosphate-eau chez les poissons. *Losange blanc* : Longinelli & Nuti (1973b) ; *Losange noir* : Kolodny *et al.* (1983) ; *triangle blanc* : Picard *et al.* (1998).

Localité	Mois	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
Haïti	Jan.	0,65	0,15	26,5	0,2
	Fév.	0,59		26,6	0,4
	Mar.	0,65		27,3	0,6
	Avr.	1,01	0,19	28	0,8
	Mai	1,02	0,13	28,6	0,6
	Juin	0,77	0,06	28,9	0,5
	Juil.	0,9	0,05	29,3	0,6
	Août	0,84	0,12	29,2	0,1
	Sep.	0,68	0,04	28,8	0,4
	Oct.	0,59	0,09	28,2	0,5
	Nov.	0,28	0,1	27,4	0,5
	Déc.	0,56	0,25	26,9	0,5

**TABLE 4.5** –  $\delta^{18}\text{O}_w$  et température des eaux de surface dans les Caraïbes, autour de Haïti (d'après les données de Spero et Mulitza, pers. comm. in Schmidt *et al.*, 1999 ; Watanabe *et al.*, 2001).

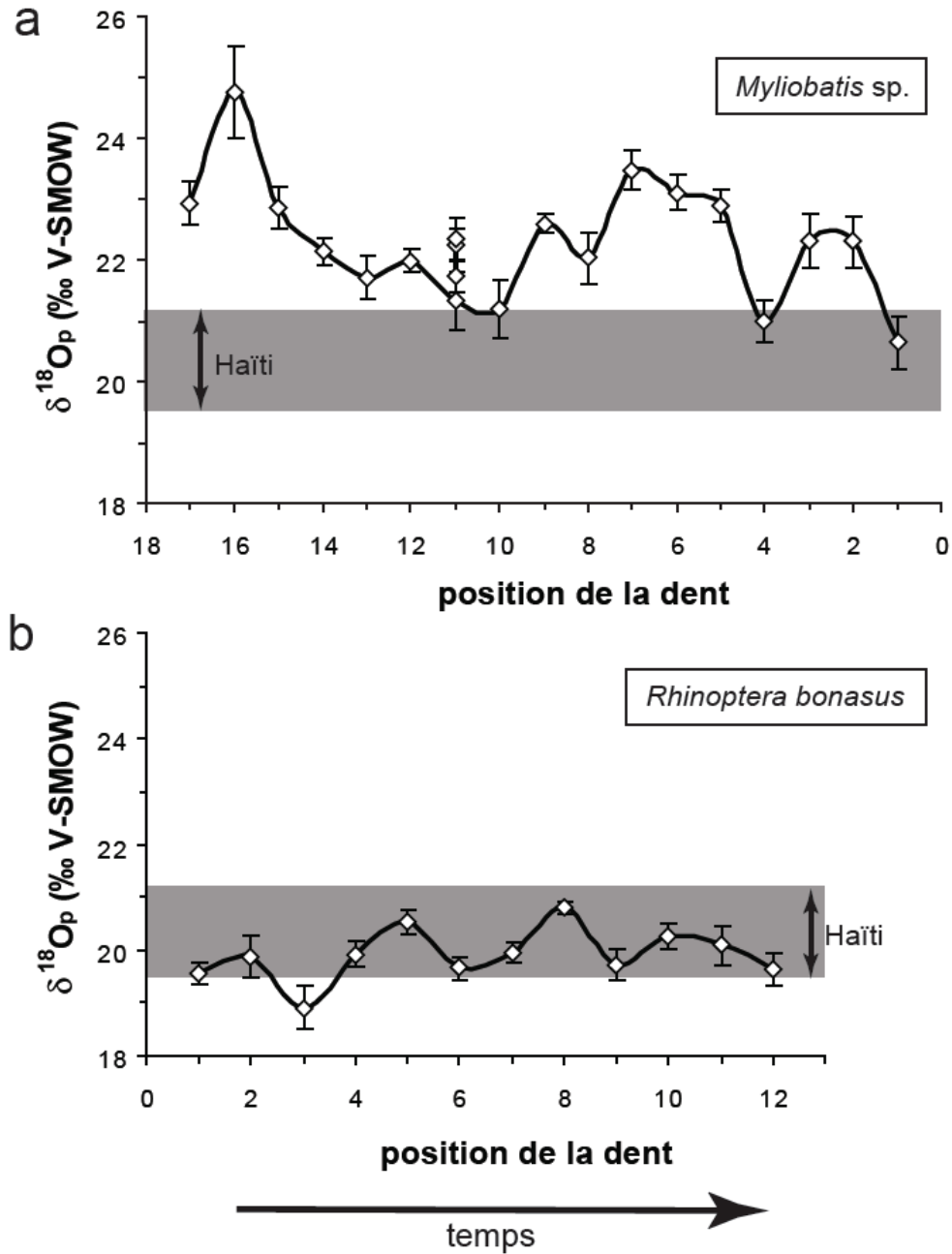




**FIGURE 4.18** – (a)  $\delta^{18}\text{O}$  et température des eaux de surface dans la mer des Caraïbes autour de Haïti (Table 4.5) et (b)  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations et température de l'air des stations de Barbados, Santana, Barranquilla et Maracay du réseau GNIP/ISOHIS de l'IAEA/WMO (2006).

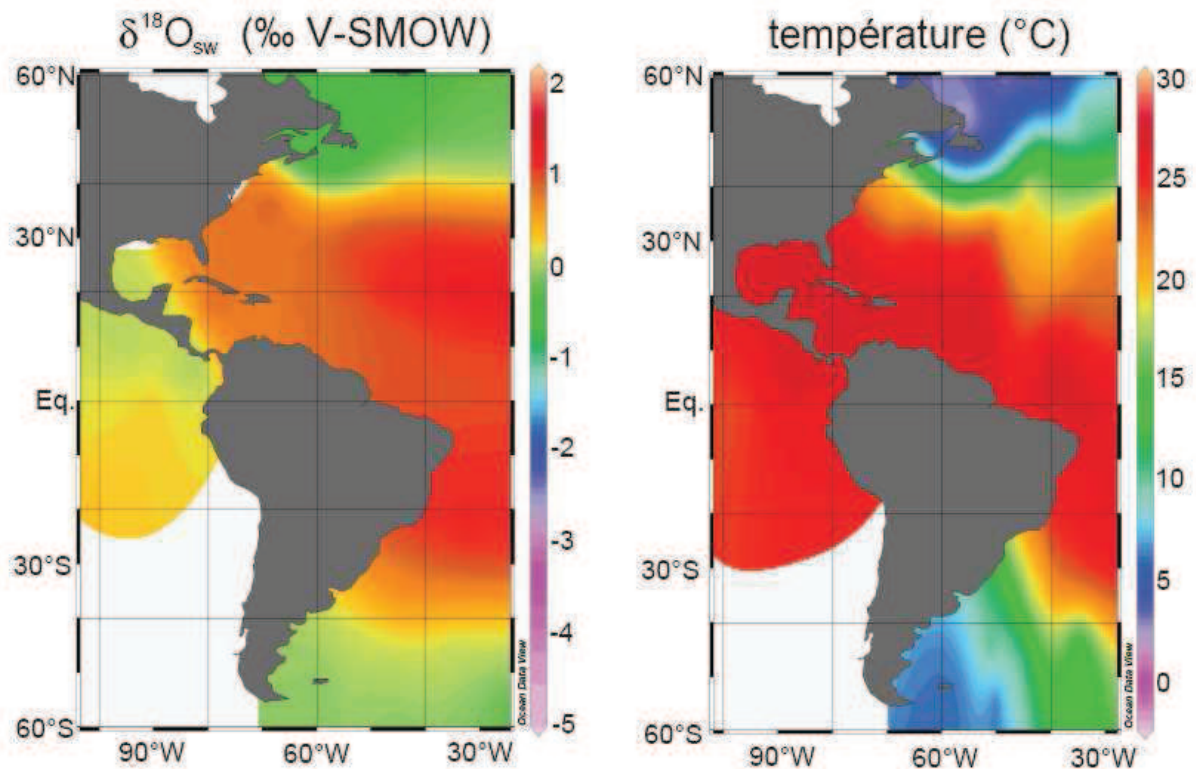
Localité	Mois	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	Température (°C)
BARBADOS (SEAWELL AIRPORT)	Jan.	0,33	25,5
	Fév.	0,82	25,3
	Mar.	0,11	25,8
	Avr.	-0,46	26,4
	Mai	-0,11	27,2
	Juin	-1,82	27,4
	Juil.	-1,95	27,2
	Août	-1,68	27,3
	Sep.	-2,47	27,3
	Oct.	-2,52	27,1
	Nov.	-1,90	26,7
	Déc.	-0,91	25,9
SANTANA	Jan.	-1,30	25,4
	Fév.	-1,01	25,1
	Mar.	-0,96	26,0
	Avr.		
	Mai	-1,79	27,3
	Juin	-2,28	27,9
	Juil.	-2,81	27,9
	Août	-3,60	28,4
	Sep.	-4,71	28,0
	Oct.	-4,07	27,7
	Nov.	-2,79	26,8
	Déc.	-2,29	25,5
BARRANQUILLA	Jan.		26,4
	Fév.		26,5
	Mar.		26,9
	Avr.	-3,81	27,5
	Mai	-3,50	28,1
	Juin	-4,15	28,0
	Juil.	-3,69	27,9
	Août	-4,35	27,8
	Sep.	-5,20	27,5
	Oct.	-5,73	27,1
	Nov.	-4,76	27,3
	Déc.	-6,68	26,6
MARACAY	Jan.		23,3
	Fév.		23,8
	Mar.		25,0
	Avr.	-2,49	25,9
	Mai	-4,18	25,7
	Juin	-3,42	24,9
	Juil.	-3,83	24,2
	Août	-3,30	24,3
	Sep.	-3,01	24,4
	Oct.	-2,47	24,3
	Nov.	-2,15	24,4
	Déc.	-2,81	23,5

**TABLE 4.6** –  $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$  des précipitations et température moyenne mensuelle de l'air des stations de Barbados , Santana, Barranquilla et Maracay (IAEA/WMO, 2006).



**FIGURE 4.19** – Variations du  $\delta^{18}\text{O}_p$  des dents de (a) *Myliobatis sp.* et (b) *Rhinoptera bonasus* du Sud de Haïti. Gris : gamme de variation actuelle dans la région d'Haïti.

l'eau et de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  (Fig. 4.20) ne permet pas non plus d'exclure catégoriquement des migrations dans ces zones. Si l'hypothèse de migration dans le Golfe du Mexique avancée par Schwartz (1990) ne peut être ni confirmée ni infirmée, il apparaît clairement au niveau des valeurs du signal isotopique que l'animal étudié n'a pas réalisé de grandes migrations le long de la côte américaine comme ce qui a été observé par Schwartz (1965). En effet, le déplacement vers des eaux plus froides aurait entraîné une élévation du  $\delta^{18}\text{O}_p$  au-delà de 21 ‰, ce qui n'est pas observée.



**FIGURE 4.20** –  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  et température des eaux de surface dans la partie ouest de l’Océan Atlantique (d’après les données de Schmidt *et al.*, 1999)..

Dans le cas du spécimen de *Myliobatis*, seules 3 valeurs sur 17 coïncident avec la gamme de  $\delta^{18}\text{O}_p$  théorique pour la région d’Haïti (Fig. 4.19a). Il apparaît donc clairement que le signal enregistré par cet individu ne correspond pas aux côtes haïtiennes. Pour expliquer cette différence importante entre le signal théorique local et les valeurs observées, il est possible d’envisager un mode de vie davantage dulçaquicole pour cette espèce dans cette zone. En effet, les myliobatidés sont parfois observés dans les estuaires. Cependant, si l’on utilise les données de température et de  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de pluie de la base de données GNIP/ISOHIS (2006) pour les stations Barbados sur l’île de la Barbade, Santana en République Dominicaine, Barranquilla en Colombie et Maracay au Venezuela (Table 4.6), qui sont les stations les plus proches d’Haïti, on obtient des gammes de  $\delta^{18}\text{O}$  théorique des phosphates de  $17,3 \pm 1,5$  ‰ à  $21,1 \pm 1,5$  ‰ pour Barbados,  $14,9 \pm 0,6$  ‰ à  $19,3 \pm 0,6$  ‰ pour Santana,  $13,3 \pm 1,2$  ‰ à  $16,1 \pm 1,2$  ‰ pour Barranquilla et  $16,0 \pm 2,7$  ‰ à  $18,3 \pm 2,7$  ‰ pour Maracay. Un séjour prolongé en eau douce devrait donc tendre à abaisser le  $\delta^{18}\text{O}_p$  de l’animal par rapport à celui d’un individu marin, alors que l’on observe chez ce spécimen de *Myliobatis* la tendance inverse. Pour obtenir des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_p$  supérieures à 21 ‰, il est nécessaire de faire intervenir soit une élévation du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  due à une forte évaporation, soit une baisse de la température. Dans le cas de la première hypothèse, on constate, à partir de

Année	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Profondeur (m)	Température (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (V-SMOW ‰)
Mai 1996	16,54	-76,64	43	27,24	0,93
	16,54	-76,64	72	27,12	1,03
	16,54	-76,64	102	27,24	1,08
	16,54	-76,64	145	26,82	1,14
	16,54	-76,64	217	22,79	1,23
	16,54	-76,64	511	11,86	0,54
	16,54	-76,64	761	6,93	0,21
	16,54	-76,64	1011	5,26	0,21
	16,54	-76,64	1311	4,53	0,19
	16,54	-76,64	1611	4,21	0,22
	16,54	-76,64	1942	4,05	0,21
	16,57	-77,7	3	27,14	1,03
	16,57	-77,7	29	27,08	1,11
	16,57	-77,7	53	26,96	0,98
	16,57	-77,7	74	26,78	1,01
	16,57	-77,7	115	26,55	1,02
	16,57	-77,7	154	24,82	1,19
	16,57	-77,7	205	22,22	1,15
	16,57	-77,7	308	17,47	1,05
	16,57	-77,7	561	10,04	0,37
	16,57	-77,7	813	6,36	0,18
	16,57	-77,7	1111	4,92	0,25
	16,57	-77,7	1443	4,35	0,24
	16,91	-79,39	2	27,58	1,01
	16,91	-79,39	29	27,59	0,97
	16,91	-79,39	75	27,37	1,00
	16,91	-79,39	121	26,46	1,10
	16,91	-79,39	147	24,94	1,14
	16,91	-79,39	207	21,38	1,11
	16,91	-79,39	310	16,78	0,89
	16,91	-79,39	612	9,22	0,23
	16,91	-79,39	813	6,48	0,23
	16,91	-79,39	1013	5,04	0,17
	16,91	-79,39	1186	4,52	0,35
	17,04	-66	6	26,75	1,20
	17,04	-66	30	26,75	1,18
	17,04	-66	56	26,4	1,25
	17,04	-66	106	25,52	1,34
	17,04	-66	148	23,33	1,24
	17,04	-66	310	15,84	0,82
	17,04	-66	613	8,33	0,22
	17,04	-66	713	7,17	0,17
	17,04	-66	1214	4,61	0,16
	17,04	-66	2016	4,11	0,21
	17,04	-66	3024	4,16	0,25
	17,04	-66	4780	4,37	0,22
	17,64	-79,15	6	27,76	1,09
17,64	-79,15	29	27,67	1,06	
17,64	-79,15	54	27,53	1,07	
17,64	-79,15	115	27,22	1,08	

Année	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Profondeur (m)	Température (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (V-SMOW ‰)
Mai 1996	17,64	-79,15	157	25,65	1,15
	17,64	-79,15	207	21,31	1,16
	17,64	-79,15	308	17,8	0,97
	17,64	-79,15	409	14,58	0,70
	17,64	-79,15	559	10,63	0,56
	17,64	-79,15	710	7,97	0,18
	17,64	-79,15	980	5,2	0,15
17,67	-65,44	2	26,61	1,24	
17,67	-65,44	29	26,63	1,16	
17,67	-65,44	54	26,35	1,24	
17,67	-65,44	104	24,98	1,38	
17,67	-65,44	146	22,43	1,38	
17,67	-65,44	207	19,42	1,19	
17,67	-65,44	461	12,57	0,59	
17,67	-65,44	611	8,86	0,29	
17,67	-65,44	862	6,08	0,20	
17,67	-65,44	1113	4,79	0,22	
17,67	-65,44	1365	4,33	0,20	
17,67	-65,44	1765	3,94	0,24	

TABLE 4.7 – Variations du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  et de la température dans la colonne d'eau en Mer des Caraïbes (données de Mulitza, pers. comm. in Schmidt et al., 1999).

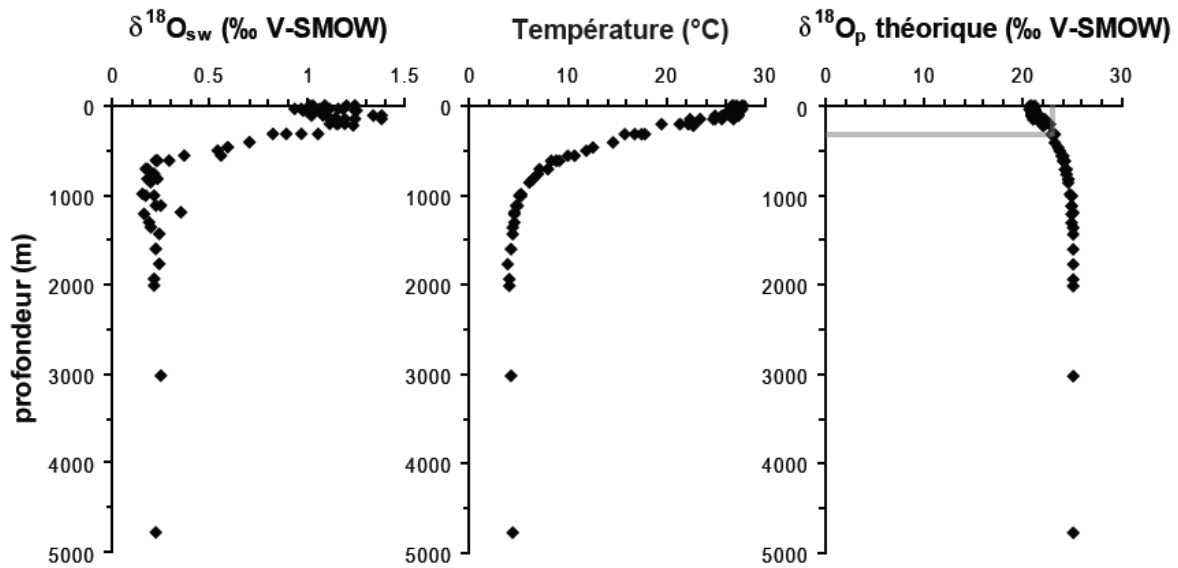
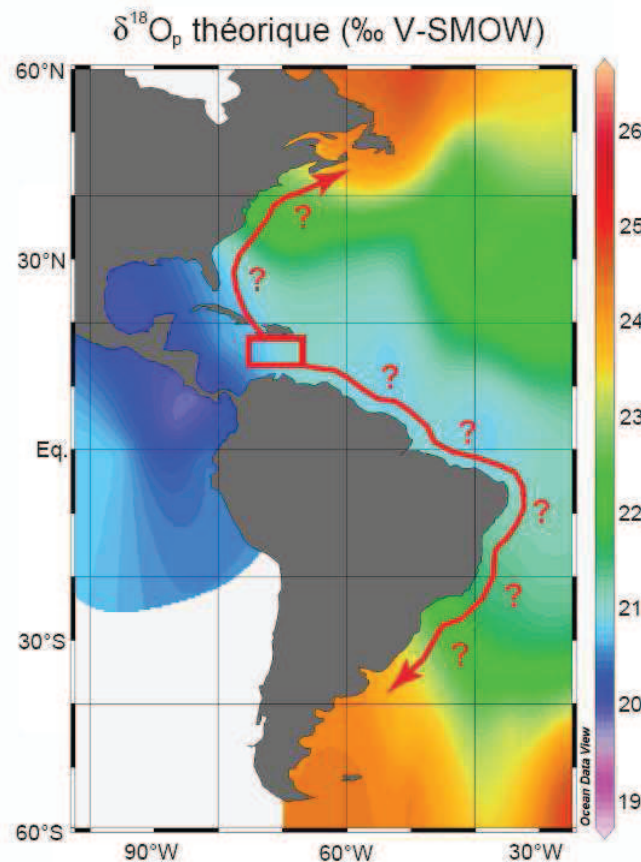


FIGURE 4.21 – Variations du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ , de la température de l'eau et du  $\delta^{18}\text{O}_p$  théorique des dents de poisson dans la colonne d'eau en Mer des Caraïbes, à proximité d'Haïti.

l'équation 4.1 que pour avoir des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_p$  de l'ordre de 23 ‰, le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  doit être supérieur à 3 ‰, or les données de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  dans les Caraïbes (Table 4.5) ne sont pas en accord avec cette hypothèse. Le deuxième cas, une baisse de température, peut être dû à un déplacement dans la colonne d'eau vers des eaux plus profondes, plus froides, ou à des migrations latitudinales. Si l'on considère les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  et de température dans la colonne d'eau à proximité de Haïti (S. Mulitza, pers. comm. in Schmidt et al., 1999) (Table

4.7), on constate que le  $\delta^{18}\text{O}_p$  théorique est supérieur à 23 ‰ pour des profondeurs supérieures à 300 m (Fig. 4.21). Les deux espèces de *Myliobatis* du Golfe du Mexique ne vivent pas à de telles profondeurs (0-100 m pour *M. freminvillii* et 0-130 m pour *M. goodei* ; source : FishBase). La seule explication pour obtenir de telles valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  est donc une migration vers des eaux plus froides. Il est fortement probable que ce spécimen de *Myliobatis* ait réalisé des migrations sur de longues distances le long des côtes américaines, soit vers le nord, soit vers le sud, probablement jusqu'en Nouvelle-Angleterre ou jusqu'au Sud du Brésil, zone où les conditions de température et de  $\delta^{18}\text{O}_{sw}$  pourraient permettre d'obtenir les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_p$  observées (Fig. 4.22). Les deux espèces de *Myliobatis* présentes dans les Caraïbes, *M. freminvillii* et *M. goodei*, ont des aires de répartition biogéographiques relativement semblables le long de la côte est américaine, allant respectivement du Nord de l'Argentine au Massachusetts (USA) et du nord de l'Argentine à la Caroline du Sud (USA) (Bigelow & Schroeder, 1953a).

Il apparaît donc, d'après ces résultats, que le signal isotopique des dents de myliobatidés enregistre bien les variations du  $\delta^{18}\text{O}_{sw}$  et de la température des eaux de surfaces de l'océan. De cette manière, il est possible de reconstituer les caractéristiques des masses d'eau traversées par l'animal au cours de sa dernière année de vie.



**FIGURE 4.22** – Carte du  $\delta^{18}\text{O}_p$  théorique des dents de poisson dans l'Ouest de l'Océan Atlantique, et trajets possibles de migration de *Myliobatis* sp. (flèches rouges).

#### 4.4.3 - Interprétations du $\delta^{18}\text{O}_p$ des spécimens fossiles

Dans le cas de la plaque dentaire du Pliocène de la région de Montpellier, on observe encore une fois plusieurs pseudo-cycles (Fig. 4.23). D'après la carte géologique de Montpellier (Andrieux *et al.*, 1971), les formations du Pliocène sont datées de l'Astien (« p1a-d »), qui est un équivalent du Plaisancien (ou Piacenzien). Au cours de cette période, qui s'étend de 3,6 à 2,6 Ma, d'importants changements climatiques vont avoir lieu, notamment vers 3 Ma qui est une période charnière entre une période chaude (« Mid-Pliocene Warmth » - MPW) et une période plus froide, de transition vers l'établissement de cycles glaciaire-interglaciaire au Pliocène supérieur. Les niveaux marins des formations du Pliocène de la région de Montpellier semblent dater du début du Plaisancien, probablement entre 3,6 et 3 Ma. Au cours du MPW, le volume de l'inlandsis antarctique était inférieur de 33 à 50 % par rapport au volume actuel (Haywood *et al.*, 2002b). L'étude du  $\delta^{18}\text{O}$  de foraminifères benthiques provenant d'un forage dans l'Océan Austral a en effet permis de mettre en évidence une baisse de 0,5 ‰ du  $\delta^{18}\text{O}$  des océans au cours du Pliocène inférieur (Andersson *et al.*, 2002). L'établissement d'une « Warm Pool » océanique dans les régions équatoriales jusqu'à subtropicales, avec un gradient latitudinal de température très faible (2°C de différence entre l'Equateur et 30°N, contre 8°C de différence à l'heure actuelle au niveau de la température des eaux de surface), a entraîné une diminution de la circulation de Hadley, et une situation de type El Niño en permanence dans l'Océan Pacifique (Fedorov *et al.*, 2006 ; Brierley *et al.*, 2009). Les zones de haute latitude connaissent une forte hausse de température, alors que les régions de basse latitude sont caractérisées par une augmentation de température beaucoup plus faible, voire par des températures identiques aux températures actuelles. L'étude de bivalves du Pliocène provenant de la côte nord de l'Islande a permis de reconstituer des températures des eaux de surface comprises entre 10 et 15°C au cours du Pliocène moyen (Buchardt & Simonson, 2003) alors que les températures actuelles sont d'environ 5-6°C. L'étude du climat au niveau de l'Antarctique par modélisation informatique permet d'estimer des températures de l'air beaucoup plus élevées que les températures actuelles (Haywood *et al.*, 2002b). La différence de température est comprise entre +3 et +15°C pour la saison chaude et peut être encore plus élevée lors de la saison froide. Au contraire, à basse latitude, les différences de température par rapport au climat de l'Holocène, sont beaucoup moins marquées. Ainsi, l'étude de forages dans les océans Atlantique et Pacifique, entre 30°S et 30°N, a permis de reconstituer des températures des eaux de surface comprises entre 25 et 30°C au niveau de l'équateur et entre 22 et 27°C entre 20 et 30° de latitude, ce qui est très proche des valeurs actuelles (Fig. 1.7). De même, l'étude des foraminifères planctoniques d'un forage dans le Pacifique Ouest a permis de reconstituer des températures de l'ordre de 27-30°C lors du MPW, ce qui est



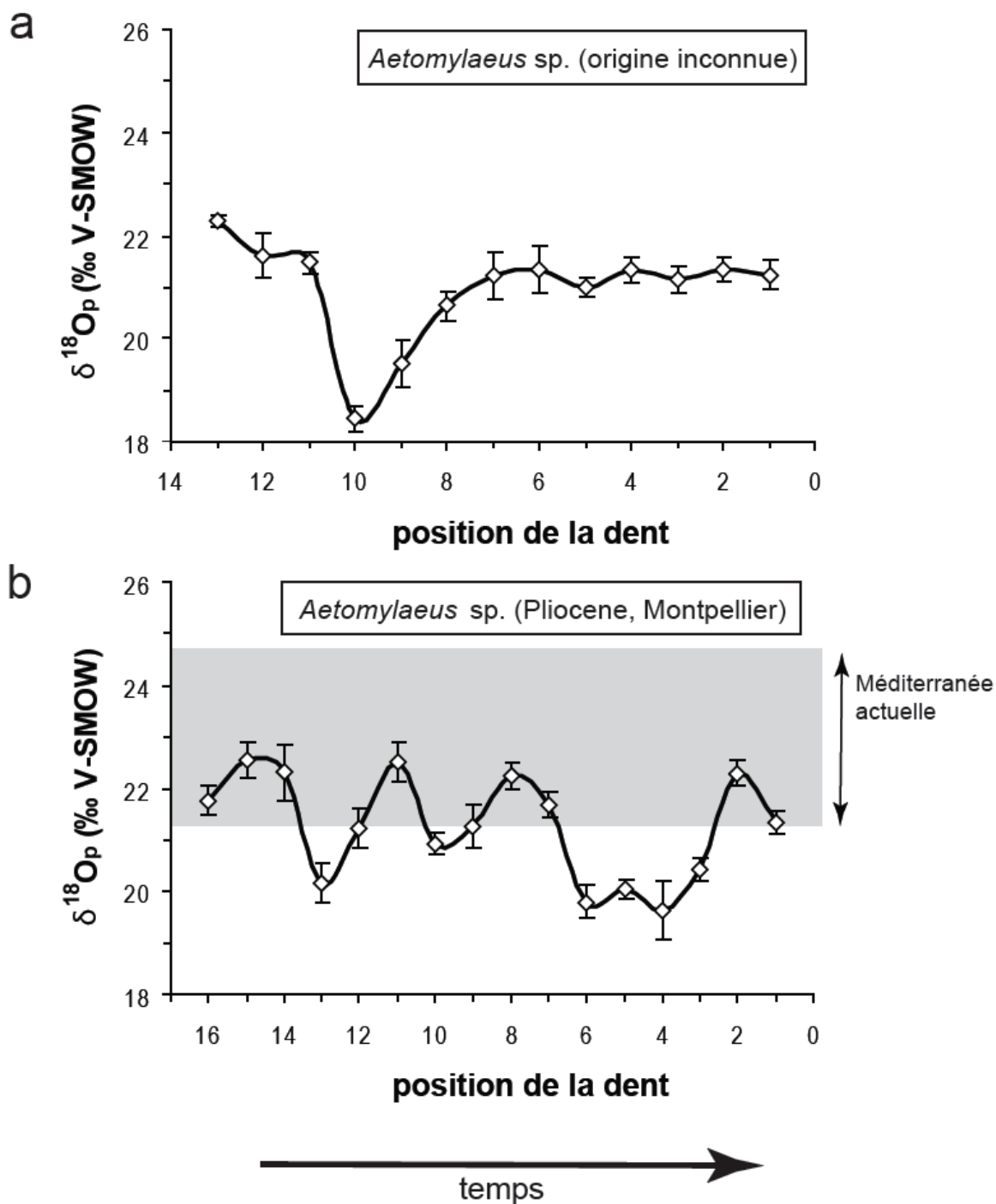
identique à la température actuelle de 28°C. Quant aux moyennes latitudes, l'augmentation de température des eaux de surface lors du MPW est en général de l'ordre de quelques degrés. Ainsi, l'étude de bivalves provenant d'Hokkaido (Japon) a permis de reconstituer des variations saisonnières allant de 8-9°C en hiver à 21-25°C en été, alors que les températures actuelles vont de 5 à 20°C dans la région. De même, l'étude bivalves de l'Est de l'Angleterre a montré des températures hivernales équivalentes aux températures actuelles (6-7°C), mais des valeurs estivales plus élevées de 3-4°C (Johnson *et al.*, 2009). Cependant, certains travaux sur la paléoclimatologie au cours du MPW ont donné des valeurs de paléotempérature inférieures aux valeurs actuelles. Ces résultats sont en général interprétés comme la preuve de la mise en place ou du renforcement d'un upwelling (Sabaat *et al.*, 2004 ; Knowles *et al.*, 2009).

Au cours du Pliocène moyen, la région de Montpellier a été temporairement submergée par des eaux provenant de la mer Méditerranée. Différentes méthodes ont été utilisées pour tenter de reconstituer la paléoclimatologie du bassin Ouest-Méditerranéen au cours du Plaisancien. L'étude pollinique de la coupe de Garraf, en Catalogne, a permis de mettre en évidence des températures de l'air plus élevées que les températures actuelles, avec une différence allant de +1-2°C en hiver jusqu'à +5°C en été, avec une moyenne annuelle de +2-3°C, ainsi que des précipitations plus abondantes (Fauquette *et al.*, 1998). L'étude de 17 séquences polliniques sur le pourtour du bassin Ouest-Méditerranéen a montré une augmentation des températures moyennes annuelles de +3-4°C en Afrique du Nord, de +2°C en Andalousie, de +5°C en Catalogne, de +3-4°C dans le Sud de la France, et de +2°C sur la côte Atlantique, au Portugal, avec dans la plupart des cas des précipitations plus abondantes (Fauquette *et al.*, 1999b). La reconstitution des paléotempératures par l'étude des communautés de rongeurs dans différents sites fossilifères du Pliocène inférieur-moyen du Languedoc-Roussillon permet d'estimer des températures moyennes annuelles de 18-19°C alors que les valeurs actuelles dans la région sont de 14-15°C, soit une différence de +4°C (Montuiri *et al.*, 2006). Les travaux de modélisation climatiques, à partir de différents modèles donnent des résultats similaires de l'ordre de 3-5°C (Haywood *et al.*, 2000 ; 2002a ; 2009 ; Haywood & Valdes, 2004). En ce qui concerne la température des eaux de surface, la plupart des travaux portent sur l'étude des foraminifères de différents forages. Serrano *et al.* (2007) ont utilisé la technique des analogues modernes (MAT – « Modern Analogs Technique ») pour déterminer une paléotempérature moyenne de 20-25°C au large de Minorque, dans les Iles Baléares, alors que les températures actuelles varient entre 13-14°C l'hiver et 24-25°C l'été avec une moyenne annuelle d'environ 18°C, soit une différence de l'ordre de +2-7°C. L'établissement d'un gradient latitudinal de la température des eaux de surface au cours du MPW par Brierley *et al.* (2009) donne un résultat identique de l'ordre de 20-22°C de température

moyenne annuelle vers 40° de latitude. De plus, une différence de l'ordre de +2-4°C est estimée par modélisation par Haywood & Valdes (2004).

Les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_p$  de la plaque dentaire d'*Aetomylaeus* vont permettre de reconstituer l'amplitude des variations saisonnières de la température des eaux de surface grâce à l'équation de Kolodny *et al.* (1983) (Eq. 1.17). Cependant, il est nécessaire de faire une hypothèse sur les  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer. Dans les régions tropicales et subtropicales, où l'évaporation est supérieure aux précipitations, le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  est en général de l'ordre de +1 ‰. Différentes mesures de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  ont été réalisées en Méditerranée occidentale et les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  se situent globalement entre 0,5 et 1,5 ‰ (Table 4.8). Cette valeur de +1 ‰ semble donc être une hypothèse valide. Cependant, au cours du MPW, le volume des calottes polaires était plus faible que le volume actuel, et l'étude des foraminifères benthiques de l'Océan Austral a permis de mettre en évidence un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  inférieur d'environ 0,5 ‰ par rapport à la valeur actuelle (Anderson *et al.*, 2002). Il semble donc logique d'utiliser une valeur de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  de +0,5 ‰. En introduisant cette valeur dans l'équation de Kolodny *et al.* (1983), on obtient des températures comprises entre 16 et  $29 \pm 2^\circ\text{C}$ . Actuellement, la température des eaux de surface en Méditerranée occidentale varie entre 12,5 et 25°C (Pierre *et al.*, 1986 ; Stenni *et al.*, 1995 ; Pierre, 1999) (Table 4.8). Des mesures tout au long de l'année, au niveau de la station d'Endoume dans les Bouches-du-Rhône (France) donnent des valeurs similaires avec des valeurs comprises entre 12 et 23°C entre 1995 et 2002 (Romano & Lugrezi, 2007). Les valeurs de paléotempérature enregistrées dans l'émail des dents d'*Aetomylaeus* étaient donc supérieures de 4-5°C par rapport aux valeurs actuelles. Ce résultat est en accord avec les différents travaux réalisés sur le paléoclimat de la Mer Méditerranée au cours du MPW (e.g. Haywood & Valdes, 2004 ; Serrano *et al.*, 2007).

Si l'on prend le problème en sens inverse, on peut également tenter d'estimer la gamme de  $\delta^{18}\text{O}_p$  théorique à partir des données de Pierre *et al.* (1986), Stenni *et al.* (1995) et Pierre (1999) (Table 4.8). A partir de ces résultats, il est possible d'estimer les variations théoriques actuelles du  $\delta^{18}\text{O}_p$  dans le bassin ouest méditerranéen. On obtient alors une gamme comprise entre  $21,9 \pm 0,6$  ‰ et  $24,1 \pm 0,6$  ‰. On constate alors que parmi les 16 valeurs analysées sur cette plaque dentaire, 7 valeurs seulement sont inférieures et aucune n'est supérieure (Fig. 4.23b). Par contre, si l'on réalise les mêmes approximations mais avec des températures environ 5°C plus élevées et un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  de +0,5‰, on obtient une gamme de  $\delta^{18}\text{O}_p$  comprise entre 21,4 et  $23,4 \pm 0,6$  ‰, et dans ce cas, seules 5 valeurs se retrouvent à l'extérieur de cet intervalle. Le fait que plusieurs valeurs soient hors de la



**FIGURE 4.23** – Variations du  $\delta^{18}\text{O}_p$  des dents de *Aetomylaeus* sp. (a) d'origine inconnue et (b) du Pliocène de Montpellier. Gamme de variation en Mer Méditerranée actuelle (gris clair).

Référence	mois	Longitude (°E)	Latitude (°N)	Profondeur (m)	Température (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}}$ (‰ V-SMOW)
Pierre <i>et al.</i> (1986)	novembre 1986	4,09	40,94	2	24,53	1,51
		4,99	37,21	2	24,78	1,28
		15,83	36,75	2	25,17	1,65
		11,58	37,47	3	24,79	1,27
		18,54	35,75	5	24,89	1,43
		4,99	37,21	10	24,8	1,39
		11,58	37,47	10	24,8	1,55
		15,83	36,75	10	25,17	1,65
		29,83	35,24	10	24,3	1,77
		28,48	35,83	10	23,55	1,73
Stenni <i>et al.</i> (1995)	avril 1988	18,7	39,5	0		1,35
		18,9	39,5	0		1,32
		19,1	39,5	0		1,37
		19,29	39,5	0		1,39
		18,5	40,2	0		1,34
		18,7	40,2	0		1,32
		18,9	40,2	0		1,33
		18,98	40,2	0		1,31
		16,5	41,2	0		1,48
		16,78	41,3	0		1,55
		17,1	41,4	0		1,46
		17,4	41,5	0		1,54
		17,7	41,6	0		1,58
		18	41,7	0		1,45
		17	41,5	0		1,15
		17,2	41,7	0		1,31
		17,4	41,9	0		1,38
		17,6	42,1	0		1,31
		17,78	42,3	0		1,21
		14,5	42,5	0		0,95
		15	42,8	0		1,41
		15,5	43,1	0		1,36
		15,98	43,4	0		1,3
		12,2	43	0		0,5
		12,4	43,1	0		1,16
		12,6	43,2	0		1,16
		12,8	43,3	0		1,29
		13	43,4	0		1,31
		13,2	43,5	0		1,21
		12	44,5	0		0,71
12,3	44,5	0		0,54		
12,6	44,5	0		0,62		
12,9	44,5	0		0,62		
18,5	39,5	5		1,31		
18,7	39,5	5		1,3		
18,9	39,5	5		1,32		
19,1	39,5	5		1,34		
19,29	39,5	5		1,37		
18,7	40,2	5		1,27		

Référence	mois	Longitude (°E)	Latitude (°N)	Profondeur (m)	Température (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}}$ (‰ V-SMOW)
		18,9	40,2	5		1,44
		18,98	40,2	5		1,32
		12,2	43	5		1,11
		12,4	43,1	5		1,34
		12,6	43,2	5		1,25
		12,8	43,3	5		1,32
		13	43,4	5		1,16
		13,2	43,5	5		1,15
		12	44,5	5		0,82
		12,3	44,5	5		0,62
		12,6	44,5	5		0,66
		12,9	44,5	5		0,64
		18,5	39,5	10		1,27
		18,7	39,5	10		1,32
		19,1	39,5	10		1,32
		19,29	39,5	10		1,37
		18,5	40,2	10		1,32
		18,7	40,2	10		1,39
		18,9	40,2	10		1,33
		18,98	40,2	10		1,35
		16,5	41,2	10		1,54
		16,78	41,3	10		1,58
		17,1	41,4	10		1,47
		17,4	41,5	10		1,46
		17,7	41,6	10		1,7
		18	41,7	10		1,45
		17	41,5	10		1,22
		17,2	41,7	10		1,25
		17,4	41,9	10		1,48
		17,6	42,1	10		1,27
		17,78	42,3	10		1,32
		14,5	42,5	10		0,92
		15	42,8	10		1,39
		15,5	43,1	10		1,38
		15,98	43,4	10		1,25
		12,4	43,1	10		0,69
		12,2	43	10		0,69
		12,4	43,1	10		1,16
		12,6	43,2	10		1,23
		12,8	43,3	10		1,4
		13	43,4	10		1,2
		12	44,5	10		0,92
		12,3	44,5	10		0,9
		12,6	44,5	10		0,8
		12,9	44,5	10		0,92
Pierre (1999)	février 1988	18,8	40,32	1		1,3
		4,62	39,67	1	13,96	1,05
		21,17	36,57	4	14,7	1,53
		4,92	42,42	4	12,67	1,29
		29,82	35,25	5		1,58

Référence	mois	Longitude (°E)	Latitude (°N)	Profondeur (m)	Température (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (‰ V-SMOW)
		18	38,18	5	13,84	1,42
		10,63	38,27	5	13,63	1,33
		10,1	38,73	5	13,89	1,19
		7,37	37,48	5	14,97	0,9
		4,97	37,2	5	14,81	1,09
		24,2	34,57	6	15,32	1,6
		29,82	35,25	9	14,53	1,6
		11,5	37,5	9	14,12	1,3
		4,92	42,42	9	12,6	1,35
		28,58	35,87	10	14,86	1,66
		5,15	41,62	10	12,57	1,42
	avril 1990	-1,72	36,6	5	16,18	1,18
		-1,78	36,53	5	16,37	1,2
		-2,05	36,33	5	16,73	1,05
		-3,4	36	5	16,38	1,05
		-4,73	36,17	5	16,55	0,7

**TABLE 4.8** – Données de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  et de température des eaux de surface en Mer Méditerranée.

gamme de variation théorique est probablement dû au choix d'une valeur constante de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  alors que cette valeur peut varier de  $\pm 0,5$  ‰ d'après les données actuelles (Table 4.8). Il semble donc que le signal isotopique enregistré le long de cette plaque dentaire corresponde à celui d'un animal vivant toute l'année dans des eaux chaudes, comme les eaux de la Mer Méditerranée qui baignaient la région de Montpellier à cette époque, lors du MPW.

Dans le cas de la deuxième plaque dentaire d'*Aetomylaeus*, le signal isotopique enregistré est relativement stable avec la quasi-totalité des valeurs comprises entre 20.6 et 22.3 ‰ (Fig. 4.23a) mais deux valeurs diffèrent nettement du reste (19.5 et 18.4 ‰ ; Table 4.2). L'absence d'information sur l'origine géographique et temporelle du spécimen rend difficile la reconstitution de paléotempératures. Si l'on reconstitue les températures en prenant une valeur de +1 ‰ pour le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de surface, ce qui est classiquement le cas dans les eaux de surface chaudes où l'évaporation est supérieure aux précipitations, on obtient des températures comprises entre 20 et 27°C à l'exception de 2 points qui donnent des valeurs de 32 et 37°C. Cette dernière température est peu probable car peu compatible avec la présence de poissons. Pour expliquer une valeur si basse de  $\delta^{18}\text{O}$ , l'hypothèse la plus vraisemblable est un apport d'eau douce. Si par contre, on choisit une valeur de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  de 0 ‰ correspondant à un océan ouvert à moyenne latitude, on obtient une gamme de température entre 16 et 23 ± 2°C avec un pic à 28-33°C. Là encore, l'écart important de 17°C entre les deux groupes de valeurs ne semble pas correspondre à l'amplitude thermique

des eaux de surface locales. Il semble donc que ce spécimen d'*Aetomylaeus* ait vécu dans une masse d'eau relativement stable comme en témoignent le peu de variation de la majorité du signal, mais qu'à un moment donné, il se soit retrouvé dans des eaux marines appauvries par un fort apport d'eaux continentales. Cet apport bref d'eaux appauvries en  $^{18}\text{O}$  peut être dû à une répartition très irrégulière des précipitations avec des saisons relativement sèches et une saison avec de très fortes précipitations, ou alors aux déplacements de l'animal le long de la paléo-ligne de côte depuis des zones avec peu d'apport d'eau douce (e.g. offshore, ou loin des estuaires) vers une zone proche d'un estuaire. Le pic de  $\delta^{18}\text{O}_p$  étant d'environ 2-3 ‰, il faut envisager un apport d'eau douce important, mais cependant, ce signal ne semble pas correspondre à un milieu uniquement dulçaquicole.

L'étude de ces quatre plaques dentaires a donc permis de montrer que l'analyse du  $\delta^{18}\text{O}$  des différentes dents d'une plaque dentaire de myliobatidé permet d'obtenir différentes informations. Tout d'abord, il semble que l'émailloïde des dents de raie enregistre bien le signal environnemental des eaux de surface. Il apparaît également possible de repérer les types de masses d'eau traversés par l'animal au cours de la dernière année de sa vie, ce qui rend possible l'estimation de l'ampleur des migrations dans le cas des spécimens récents ainsi que leur trajet. Dans le cas des échantillons fossiles, il est possible d'estimer les variations de température des eaux de surface, en faisant cependant une hypothèse indispensable sur la composition isotopique de l'eau de mer afin de supprimer une des deux inconnues de l'équation de fractionnement des poissons. Les valeurs obtenues sont en accord avec le climat de type subtropical qui régnait sur le sud-ouest de la France à l'époque. Cependant, l'aire de répartition limitée de ces animaux (eaux tropicales et tempérées) restreint la gamme de climat qu'il est possible de reconstituer.





# Chapitre 5

## Plésiosaures, ichthyosaures et mosasaures (Mésozoïque) :

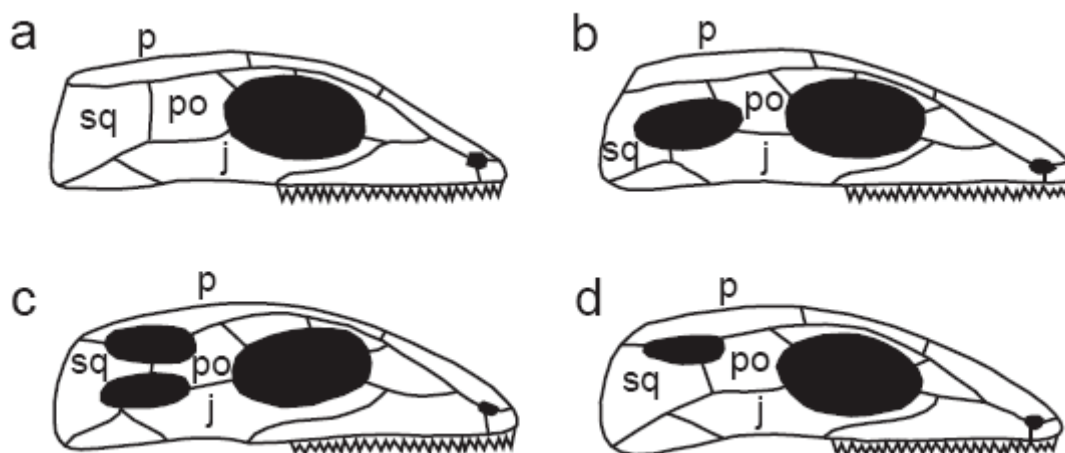
Tentative de reconstitution des variations  
saisonnnières du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  en période  
« Greenhouse »



## 5.1 - GENERALITES SUR LES ICHTHYOSAURES, PLESIOSAURES ET MOSASAURES

### 5.1.1 - Origine et évolution

Ces trois groupes de reptiles marins du Mésozoïque appartiennent à la classe des Sauropsida, et plus précisément à la sous-classe des Diapsida (reptiles possédant deux fosses temporales de chaque côté du crâne). Les ichthyosaures et les plésiosaures étaient auparavant associés au groupe des Euryapsides (reptiles ne possédant qu'une seule fosse temporale de chaque côté du crâne et en position haute). Cependant, l'étude des ancêtres des différents groupes de reptiles a montré que la structure euryapside est en réalité dérivée de la structure diapside (Zanon, 1987). La fosse temporale inférieure, bordée par l'os jugal, le quadratojugal, le squamosal et le postorbitaire se serait refermée au cours de l'évolution de ces groupes et il ne demeurerait plus que la fosse temporale supérieure, bordée par le postorbitaire, le squamosal et le pariétal (Fig. 5.1). Actuellement, les ichthyosaures et les plésiosaures sont donc inclus dans la sous-classe des Diapsida (Fig. 5.2).



**FIGURE 5.1** – Les quatre principaux schémas crâniens chez les reptiles : (a) anapside ; (b) synapside ; (c) diapside ; (d) euryapside (d'après Benton, 2004a). Abréviations : j, jugal ; p, pariétal ; po, postorbitaire ; sq, squamosal.

Au sein de ce groupe des Diapsida, la position phylogénétique des mosasaures est relativement claire. Ce groupe appartient à l'infra-classe des Lepidosauromorpha et plus précisément au super-ordre des Lepidosauria et à l'ordre des Squamata, qui réunit les lézards et les serpents actuels. Les plésiosaures, quant à eux, appartiennent au super-ordre des Sauropterygia (Fig. 5.2). La position de ce groupe est discutée. Pour certains chercheurs, il appartiendrait à l'infra-classe des Lepidosauromorpha (Rieppel, 1994a ; Rieppel, 1998 ; Rieppel & de Braga, 1996 ; Motani *et al.*, 1998), alors que pour d'autres, il appartiendrait à l'infra-classe des Archosauromorpha (Caldwell, 1996). De même, la position systématique des ichthyosaures est mal connue. Les Ichthyosauria sont, selon les

phylogénies, placés en groupe-frère des Lepidosauriformes et Euryapsida (Mazin, 2001 ; Benton, 2004a) ou en groupe-frère des Lepidosauromorpha et des Archosauromorpha (Benton, 2004b). De plus, certains auteurs sont également en désaccord avec la position des ichthyosaures au sein des Diapsides (Maisch, 1997).

Dans l'état actuel des connaissances, la phylogénie de ces différents groupes la plus couramment acceptée est la suivante (Benton, 2004a) :

## Classe **Sauropsida**

### Sous-classe **Anapsida**

Ordre Testudines

### Sous-classe **Diapsida**

Ordre Araeoscelidia

Ordre Younginiformes

#### Infra-classe **Ichthyosauria**

#### Infra-classe **Lepidosauromorpha**

Super-ordre Sauropterygia

Ordre Placodontia

Ordre Nothosauroida

Ordre Plesiosauria

Super-ordre Lepidosauria

Ordre Sphenodontia

Ordre Squamata

#### Infra-classe **Archosauromorpha**

Les ichthyosaures (du grec ἰχθυός, poisson et σαύρος, lézard) sont apparus au cours du Trias inférieur (*e.g.* *Utatusaurus*, Motani, 1993 ; *Thaisaurus*, Mazin *et al.*, 1991). Différents gisements du Trias inférieur et moyen ont livrés des restes d'ichthyosaures (Canada, Chine, Japon, Spitsberg, Thaïlande) ce qui indique une vaste répartition biogéographique dès cette époque. La diversité des ichthyosaures augmente jusqu'au Trias supérieur avec des formes géantes comme *Cymbospondylus* ou *Shonisaurus* qui pouvaient atteindre plus d'une dizaine de mètres (voire même une vingtaine pour un spécimen de *Shonisaurus popularis* du Norien de la Formation Pardoulet en Colombie Britannique, Canada décrit par Nicholls & Manabe (2004) ; Fig. 5.3b), des formes rappelant les premiers ichthyosaures (*e.g.* *Mixosaurus* ; Fig. 5.3a) et les premières formes « classiques ». Au cours du Jurassique, seuls les ichthyosaures « classiques », caractérisés par une forme très hydrodynamique proche de celle des thons, requins et dauphins actuels, subsistent avec des

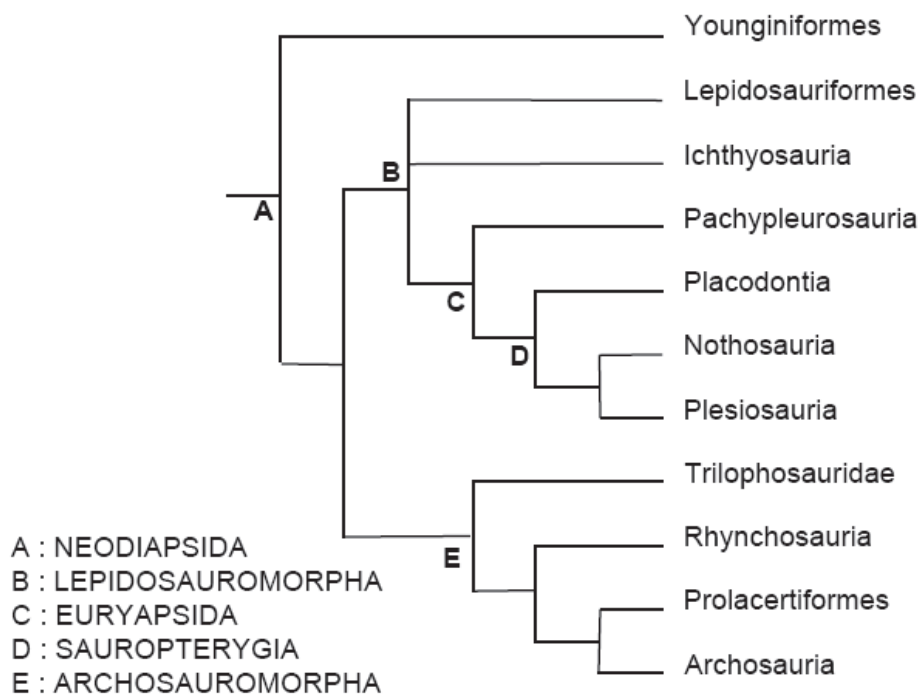
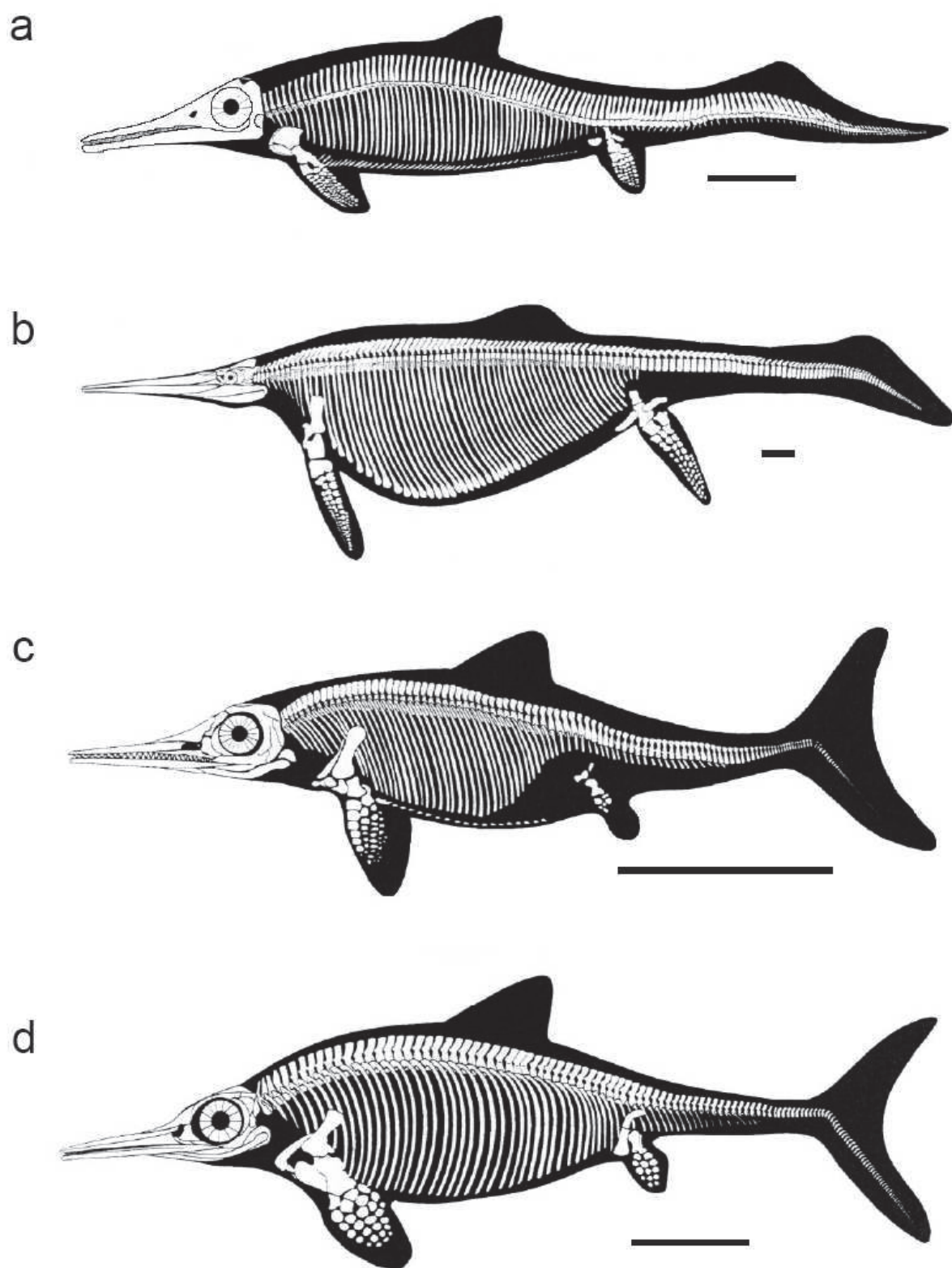


FIGURE 5.2 – Phylogénie des Neodiapsida (d'après Benton, 2004).

genres comme *Ichthyosaurus*, *Stenopterygius* (Fig. 5.3c), *Temnodontosaurus*, *Ophthalmosaurus* (Fig. 5.3d). Au cours du Crétacé inférieur, seuls trois genres d'ichthyosaures sont connus : *Caypullisaurus*, *Maiaspondylus* et surtout *Platypterygius*.

Si le manque de connaissances sur les ancêtres des ichthyosaures empêche de déterminer avec précision leur position systématique au sein de l'arbre phylogénétique des reptiles, les relations entre les différents genres d'ichthyosaures sont, quant à elles, mieux connues, notamment grâce aux travaux de Motani (1999) et de Sander (2000), et le groupe apparaît clairement comme monophylétique (Fig. 5.4). Le choix des caractères diffère entre ces deux études, ce qui mène à quelques différences dans les deux arbres phylogénétiques obtenus, cependant, la structure de base de l'arbre est relativement identique. Les formes primitives comme *Grippia* et *Utatusaurus* sont placées à la base du groupe des Ichthyopterygia, en groupe-frère des Ichthyosauria. Puis, au sein de ce groupe des Ichthyosauria, s'individualisent successivement les branches des Mixosauridae, des Shastasauridae et des Neoichthyosauria. Les deux principales différences entre les arbres phylogénétiques de Motani (1999) et Sander (2000) sont la position de *Cymbospondylus*, situé à la base des Ichthyosauria par Motani (1999) et parmi les Shastasauridae par Sander (2000), et les relations entre les différentes espèces au sein du groupe des Neoichthyosauria. Cependant, les valeurs de bootstrap associées aux différents nœuds de l'arbre phylogénétique établi par Sander (2000) montrent que ces incertitudes correspondent souvent à des indices de bootstrap inférieurs à 50 %, donc à des nœuds mal définis (Fig. 5.4).



**FIGURE 5.3** – Morphologie des ichthyosaures : (a) les formes « primitives » (*Mixosaurus*) ; (b) les formes géantes (*Shonisaurus*) ; et les formes « classiques » (c) *Stenopterygius* et (d) *Ophthalmosaurus*) (d'après Sander, 2000). Echelle : 50 cm.

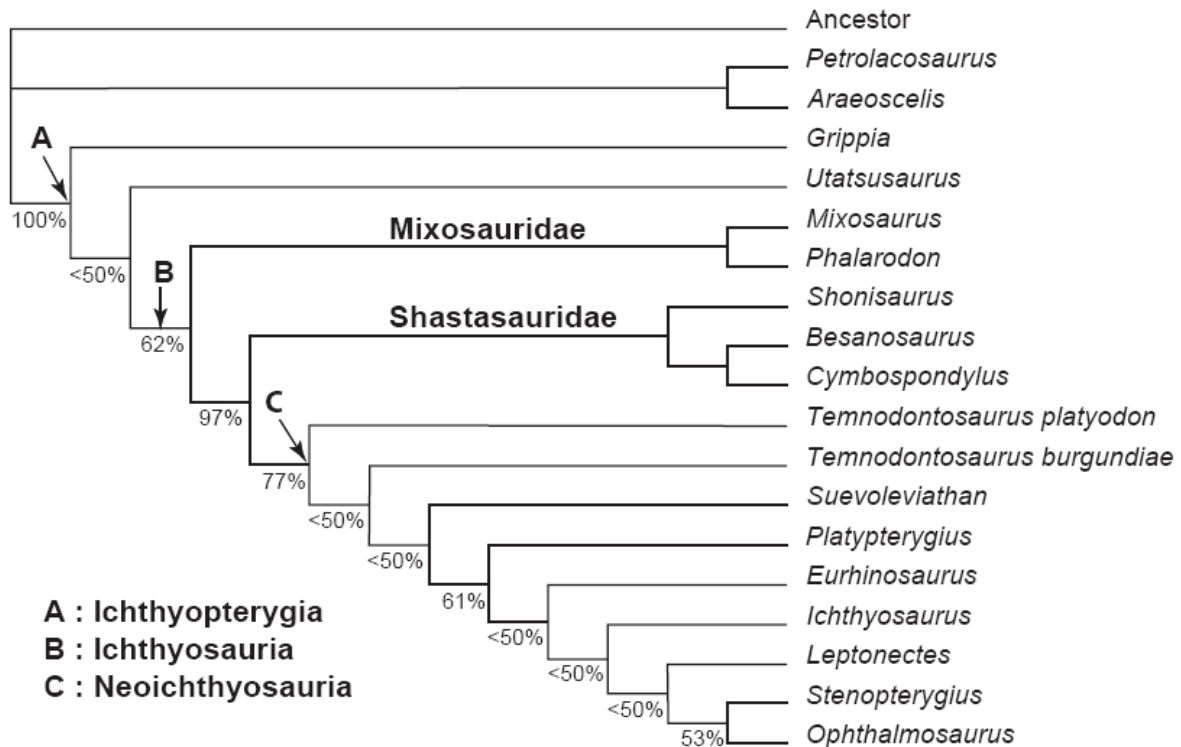
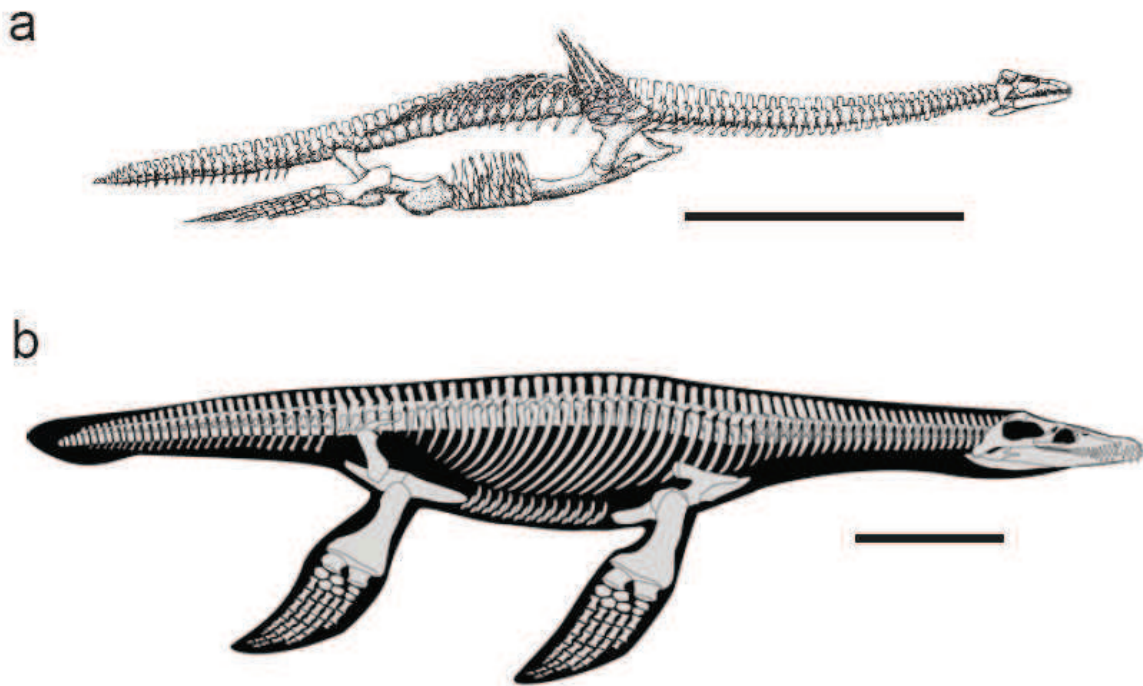


FIGURE 5.4 – Phylogénie des Ichthyosauria (d'après Sander, 2000).

Les plésiosaures (du grec πλησιος, proche et σαυρος, lézard) les plus anciens connus datent du Trias moyen et supérieur (Benton, 1993 ; Storrs, 1994 ; Worsley & Heintz, 1977). Le groupe va atteindre un maximum de diversité au cours du Jurassique supérieur et les derniers spécimens datent du Crétacé terminal (Bardet, 1994 ; Bardet, 1995), n'en déplaise à certains cryptozoologistes qui veulent voir dans le mythe du monstre du Loch Ness et dans une carcasse repêchée par le bateau japonais Zuuiyo Maru (瑞洋丸) en 1977 au large de la Nouvelle-Zélande des représentants encore vivants du groupe des plésiosaures. Tout comme les ichthyosaures, ils étaient présents dans tous les océans et étaient de taille très variable, de 1,5 mètres pour les plus petits comme *Thalassiodracon* jusqu'à une dizaine de mètres (e.g. *Kronosaurus*, *Liopleurodon*). Les plus grands spécimens trouvés appartiennent aux genres *Thalassomedon* (12 mètres ; Druckenmiller, 2006) et *Pliosaurus* (15 mètres ; Buchy *et al.* 2003).

Malgré l'incertitude sur le groupe d'appartenance des Plesiosauria, la phylogénie de ce groupe monophylétique a été étudiée par différents auteurs (e.g. Bakker, 1993 ; Carpenter, 1997 ; 1999 ; Bardet *et al.*, 1999 ; O'Keefe, 2001 ; Großmann, 2007). Les plésiosaures, au sens large, se divisent en deux groupes : les pliosaures, ou Pliosauroida, qui regroupent les formes possédant une grande tête et un cou court (Fig. 5.5b); et les plésiosaures au sens strict, ou Plesiosauroida, qui correspond aux formes à petite tête et au cou très allongé (Fig. 5.5a). Les travaux de O'Keefe (2001) ont montré que ces deux



**FIGURE 5.5** – Morphologie des plésiosaures : (a) les formes à long cou (*Cryptoclidus*, Plesiosauroidea) ; et (b) les formes à cou court (*Rhomaleosaurus*, Pliosauroidae) (d'après Carroll, 1988 ; Smith & Dyke, 2008). Echelle : 1 m.

groupes semblent monophylétiques (Fig. 5.6). De plus, Smith (2007) a déterminé différentes familles au sein des deux grands groupes. Ainsi, il divise les Pliosauroidae en quatre familles : les Pliosauridae (e.g. *Kronosaurus*, *Liopleurodon*, *Pliosaurus*), les Leptocleididae (e.g. *Leptocleidus*), les Rhomaleosauridae (e.g. *Macroplata*) et les Brachauchenidae. La famille des Brachauchenidae n'est cependant pas reconnue par tous les auteurs. Ce taxon est soit placé au sein des Pliosauridae (Smith & Dyke, 2008), soit non reconnu (O'Keefe, 2001). De même, le groupe des Plesiosauroidea est divisé en quatre grandes familles : les Plesiosauridae (e.g. *Plesiosaurus*), les Cryptoclididae (e.g. *Cryptocleidus*), les Elasmosauridae (e.g. *Elasmosaurus*, *Thalassomedon*) et les Polycotylidae (e.g. *Polycotylus*). Cependant, les relations entre les genres au sein de ces groupes sont mal connues, et seules deux analyses phylogénétiques de grande ampleur (O'Keefe, 2001 ; Druckenmiller, 2006) ont été entreprises à ce jour.



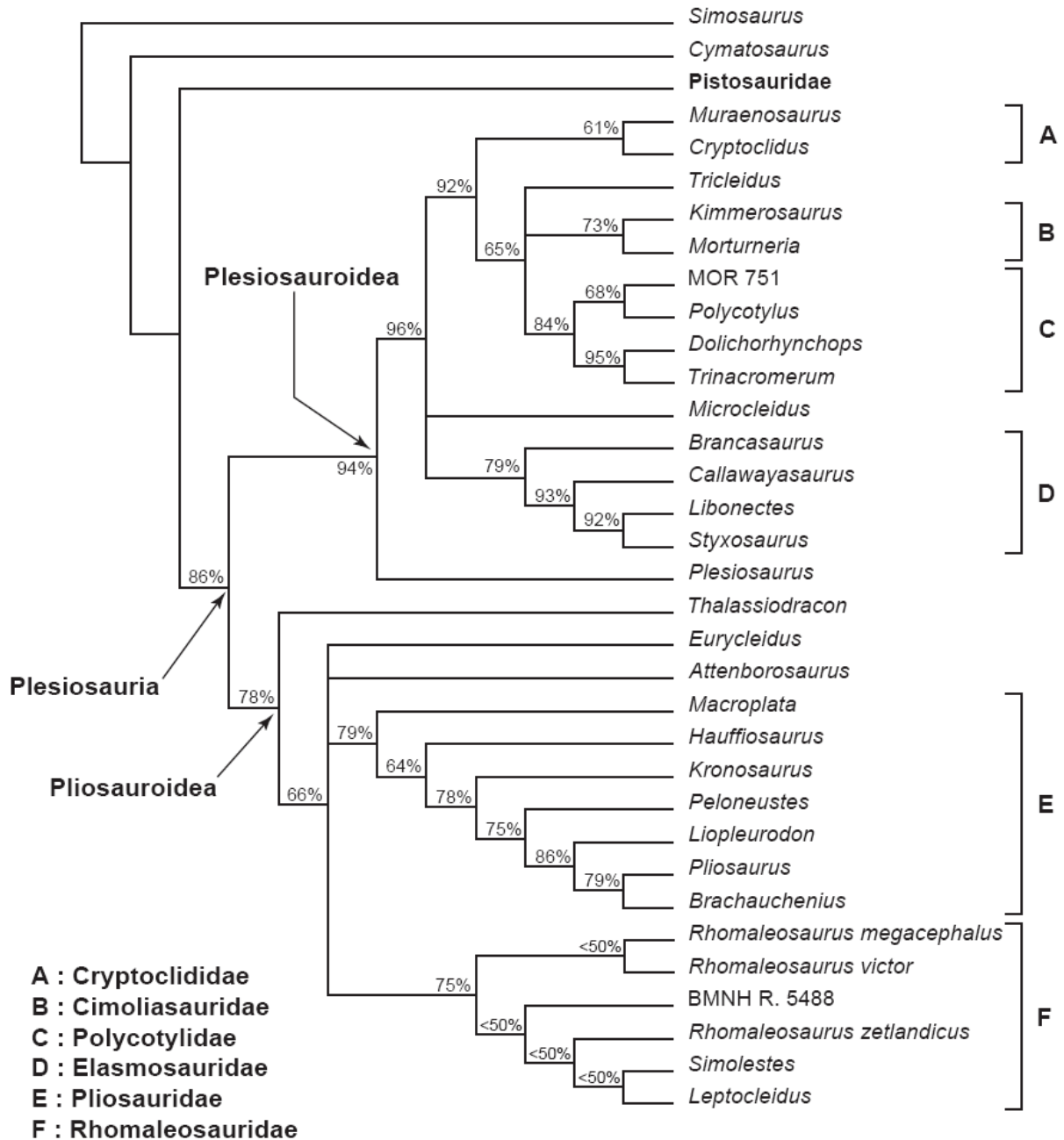


FIGURE 5.6 – Phylogénie des Plesiosauria (d’après O’Keefe, 2001).

Les mosasaures (de Mosa, nom de la Meuse en latin et σαυρος, lézard) sont uniquement connus au cours du Crétacé supérieur. Tout comme les ichthyosaures et les plésiosaures, ils ont rapidement atteint une répartition mondiale. Le plus petit mosasaure connu mesurait environ 3 mètres de long (*Carinodens*) alors que les formes géantes pouvaient atteindre plus d’une quinzaine de mètres (*Hainosaurus*, *Mosasaurus* ; Lingham-Soliar, 1995) (Fig. 5.7).

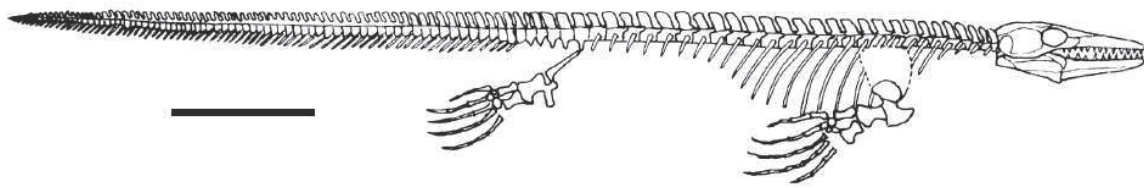


FIGURE 5.7 – Morphologie des mosasaures : *Platecarpus* (d'après Benton, 2004). Echelle : 50 cm.

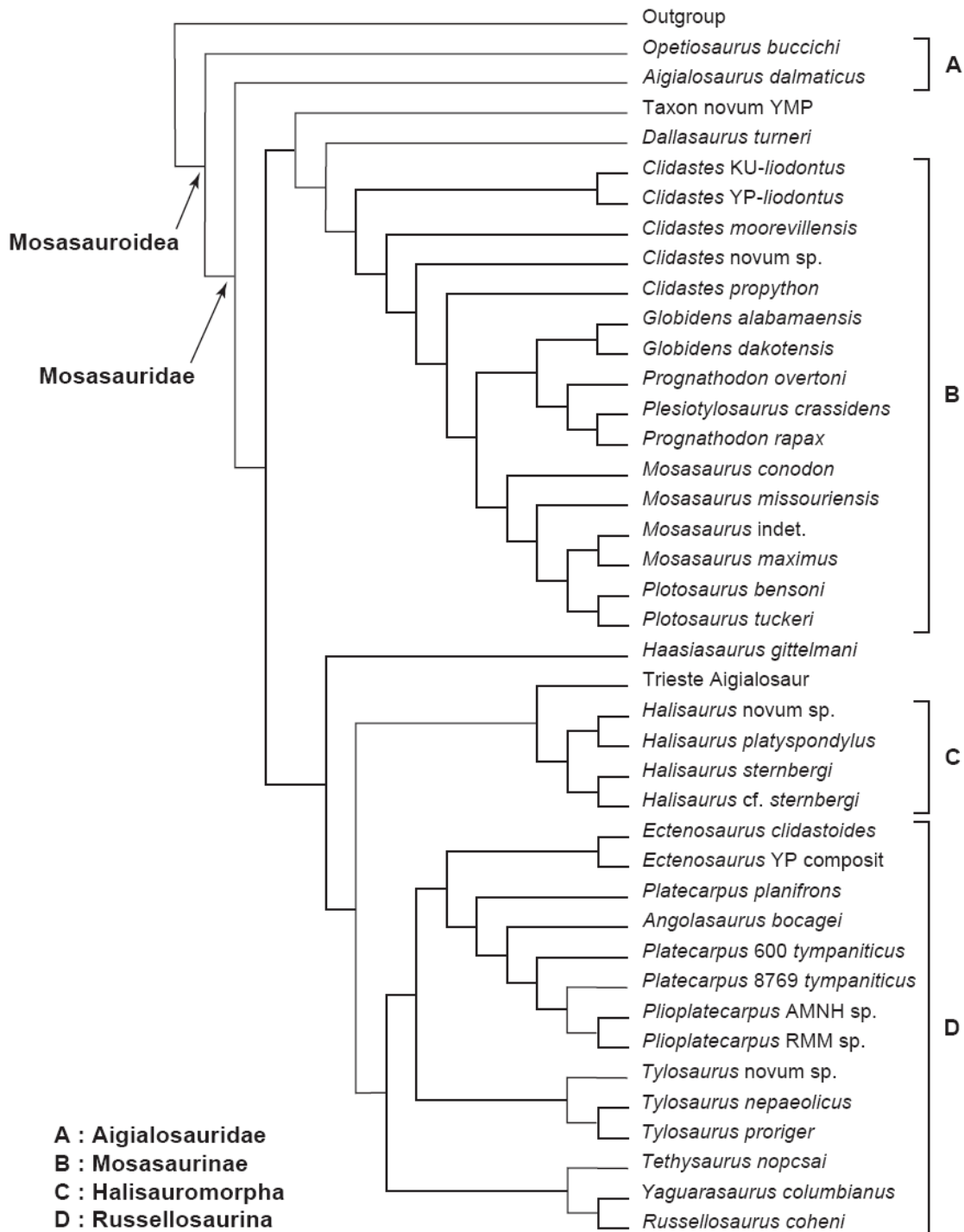


FIGURE 5.8 – Phylogénie des Mosasauroidae (d'après Bell & Polcyn, 2005).

La phylogénie au sein du groupe des mosasaures a été étudiée récemment par Bell & Polcyn (2005) et Bardet *et al.* (2005). Ces deux travaux ont permis de confirmer la monophylie du groupe, et Bell & Polcyn (2005) ont défini différents groupes au sein des mosasaures (Fig. 5.8). Ces auteurs définissent au sein du groupe des Mosasauridae, deux sous-groupes : les Aigialosauridae (*e.g. Aigialosaurus*) et les Mosasauridae. Ils divisent également ce groupe en trois sous-groupes : les Mosasaurinae (*e.g. Mosasaurus, Prognathodon*), les Halisauromorpha (*e.g. Halisaurus*) et les Russellosaurina (*e.g. Plioplatecarpus, Tylosaurus*).

### 5.1.2 - Anatomie

Les descriptions suivantes n'ont pas pour but de décrire avec précision l'anatomie des différents groupes d'ichthyosaures, de plésiosaures ou de mosasaures, mais seulement d'esquisser les grandes lignes et caractéristiques de leur anatomie.

Les fossiles d'ichthyosaures possèdent un crâne au museau allongé et de grandes orbites dans lesquelles est souvent retrouvé un grand anneau sclérotique, donnant une idée de la taille de l'œil du vivant de l'animal. Cet anneau sclérotique est un anneau osseux présent chez plusieurs groupes de vertébrés. Chez les ichthyosaures, il est constitué de plusieurs morceaux et devait servir au support de l'œil. Le crâne est percé par une unique paire de fosses temporales, en position haute. La forme et l'implantation des dents est variable entre les espèces. Certaines formes triasiques, comme *Grippia*, étaient hétérodontes, avec des dents fines et pointues sur la partie antérieure de la mâchoire et des dents arrondies et bulbeuses sur la partie postérieure, et ces deux types de dents étaient implantés dans des alvéoles individuelles distinctes (implantation subthécodonte). Au contraire, certaines formes jurassiques, comme *Stenopterygius* possédaient un seul type de dents, coniques et pointues, implantées dans une rainure continue le long de la mâchoire, probablement grâce à des tissus mous non fossilisés (implantation aulacodonte) (Mazin, 1985). En ce qui concerne le squelette axial, les vertèbres sont particulières et caractéristiques des ichthyosaures parmi les amniotes. Elles sont en effet amphicoèles, c'est-à-dire que le corps vertébral est biconcave, et elles ne présentent pas de processus transverse. Ainsi, les côtes s'articulent directement sur le centrum. Le cou des ichthyosaures est court. Le tronc, mince chez les formes triasiques, devient plus large et bombé chez les formes classiques avec un aspect en tonneau. La forme de la queue varie également au cours de l'histoire du groupe. Chez les formes triasiques la queue était longue, droite et fine, puis une voile dorsale s'est développée (Fig. 5.3a-b). Quand aux ichthyosaures de forme « classique », ils possèdent une nageoire caudale bilobée, seule la partie inférieure étant

renforcée par les vertèbres (Fig. 5.3c-d). Les côtes sont longues et fines et la partie ventrale de la cage thoracique comporte des gastralias au nombre de deux par côte. La ceinture pectorale est bien développée, avec des clavicules longues et fines et une scapula non soudée au coracoïde. Quant à la ceinture pelvienne, elle diminue de taille au cours de l'évolution du groupe et les os qui la composent, ilion, ischion et pubis, perdent leurs sutures. En ce qui concerne le squelette appendiculaire, la structure classique du membre chirodien est très altérée. Les membres antérieurs et postérieurs ont évolué en nageoires profilées hydrodynamiquement et constituées d'un grand nombre de petits os ronds et polygonaux. A la fois l'hyperphalangie (jusqu'à une vingtaine de phalanges) et l'hyperdactylie (jusqu'à huit doigts) sont fréquentes chez les ichthyosaures. C'est le seul groupe d'amniotes chez qui il existe des formes d'hyperdactylie non pathologique. Grâce aux impressions des contours du corps de différents spécimens provenant du gisement d'Holtzmaden en Allemagne, il a été constaté que les nageoires étaient plus larges que ce que laissent supposer le contour des os, mais également que certains ichthyosaures possédaient un aileron dorsal.

L'anatomie du crâne des plésiosaures peut varier assez fortement d'une espèce à l'autre. Par exemple, certaines formes possèdent un museau long et fin alors que d'autres formes comme les pliosauridés possèdent des mâchoires massives. Comme chez les ichthyosaures, le crâne est percé d'une unique paire de fentes temporales, du type « euryapside » (Fig. 5.1d), mais les orbites sont en général beaucoup plus réduites. En ce qui concerne le squelette axial des plésiosaures, les vertèbres présentent des surfaces articulaires qui vont d'amphicoele (concave) à platycoele (plate). Les facettes articulaires, au niveau du centrum pour les vertèbres cervicales, migrent vers l'épine neurale au niveau des vertèbres dorsales et donnent les processus transverses, puis retournent au niveau du centrum au niveau des vertèbres caudales, qui portent également des chevrons. Comme chez les ichthyosaures, la face ventrale de la cage thoracique est renforcée par des gastralias. Au niveau de la ceinture pelvienne, les os se sont aplatis et l'ilion n'est plus en contact avec le pubis, seulement avec l'ischion. Les membres antérieurs et postérieurs ont évolué en palettes natatoires. Le stylopoode est relativement long, alors que l'autopode est court et chez certaines espèces, il est même plus large que long. Les zeugopodes sont en forme de disques. Si ces palettes natatoires présentent une hyperphalangie qui varie en nombre d'une espèce à l'autre, il n'y a pas d'hyperdactylie, contrairement aux ichthyosaures, et les nageoires sont constituées de cinq doigts comme dans la structure classique du membre chirodien.

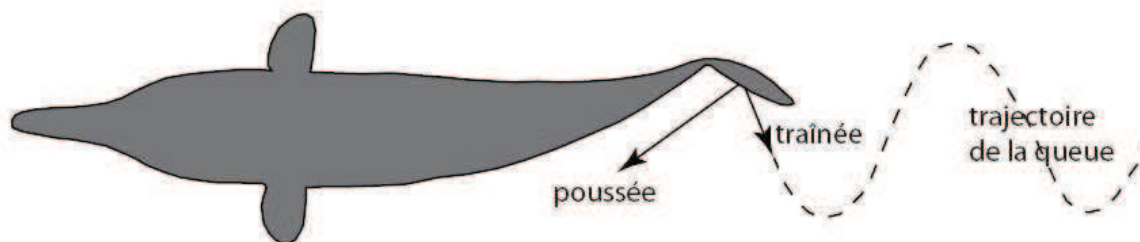
Les mosasaures possédaient une tête allongée et un cou flexible et puissant. Leur mâchoire inférieure possédait une charnière, approximativement en son milieu, ce qui rendait la mâchoire flexible, comme chez les serpents actuels, et leur permettait d'engloutir des proies de grande taille. Leurs mâchoires étaient pourvues de dents pointus, mais également de dents recourbées à l'arrière de la bouche pour empêcher qu'une proie se libère en se débattant.

### 5.1.3 - Locomotion

Chez les vertébrés aquatiques actuels, il existe quatre principaux types de nage :

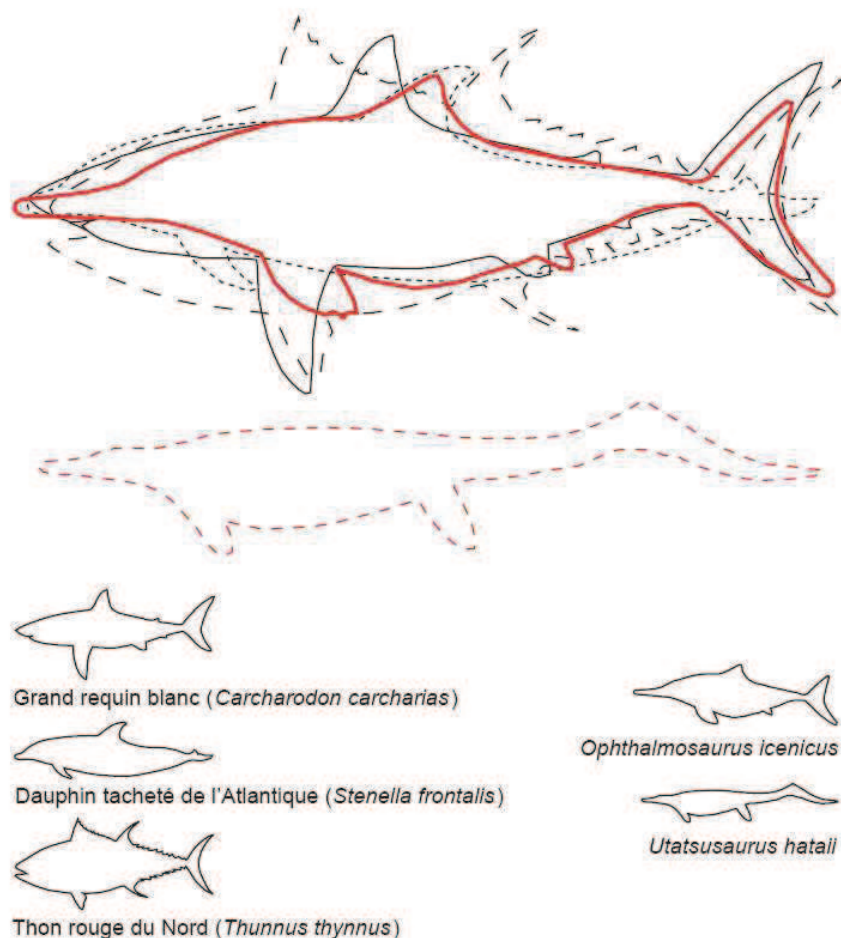
- Ondulation axiale (ou nage anguilliforme) qui correspond à une ondulation de tout le corps, la magnitude de l'oscillation augmentant postérieurement.
- Subondulation axiale (ou nage subcarangiforme) qui se distingue du mode de locomotion précédent par le maintien de la rigidité de l'avant du corps de l'animal.
- Suboscillation axiale (ou nage carangiforme) où seul le tiers postérieur du corps de l'animal ondule.
- Oscillation axiale (ou nage thunniforme) dans laquelle, seule la queue oscille.

Dans le cas des ichthyosaures, les différents morphotypes qui sont apparus au cours de l'histoire évolutive du groupe semblent correspondre à différents types de locomotion aquatique. Les formes triasiques les plus « primitives » comme *Grippia* possédaient une queue longue et mince, ce qui correspondrait à une nage par subondulation axiale ; les membres antérieurs et postérieurs étant plaqués le long du corps pendant la nage rapide et ne servant que pour les changements rapides de direction. Les formes du Trias supérieur comme *Mixosaurus* et *Shonisaurus* présentaient une queue comprimée latéralement et une voile caudale asymétrique augmentant la surface latérale de la queue. Ils se déplaçaient probablement par suboscillation axiale, avec les membres assurant, dans ce cas, la stabilisation de l'animal. Enfin, chez les formes « classiques » comme *Ophthalmosaurus* ou *Platypterygius*, la nage se faisait par oscillation axiale grâce aux battements latéraux de leur queue bilobée (Fig. 5.9). Dans ce dernier cas, les membres assuraient également la stabilisation de l'animal et permettaient également des changements de direction rapide (Mazin, 1985).



**FIGURE 5.9** – Poussée et traînée dans le cas de la nage par oscillation axiale avec une nageoire caudale bilobée verticale (d'après Alexander, 1989).

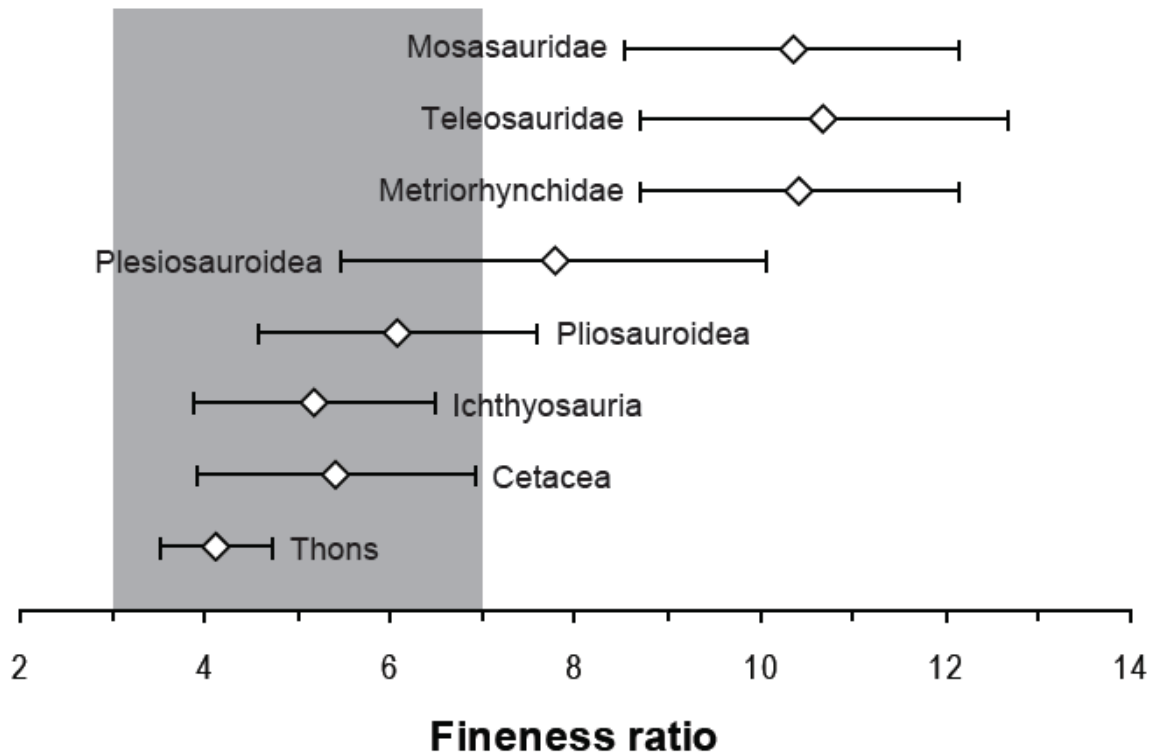
Parmi les trois groupes de reptiles marins étudiés, celui dont le mode de locomotion a été le plus étudié est certainement celui des ichthyosaures. De nombreux travaux ont été menés sur la nage des ichthyosaures, et principalement sur celle des formes post-triasiques (e.g. Massare, 1988 ; Alexander, 1989 ; Cowen, 1996 ; Buchholtz, 2001 ; Motani, 2002a ; 2002b). La plupart de ces travaux se basent sur la forte ressemblance morphologique entre les ichthyosaures et les requins, thons et dauphins actuels (Fig. 5.10) pour déterminer les caractéristiques de la nage des ichthyosaures et notamment leur vitesse. De plus, ces quatre groupes de vertébrés aquatiques possèdent des gammes de taille relativement similaires, ce qui facilite les comparaisons. En effet, les ichthyosaures mesuraient entre 1 et 15 mètres en général, les thons actuels peuvent mesurer entre 30 centimètres (*Auxis rochei*) et 4,5 mètres de long (*Thunnus thynnus*) selon les espèces, les plus petits requins mesurent 15-20 centimètres (requin nain, *Squaliolus laticaudus*) alors que les plus grands requins blancs (*Carcharodon carcharias*) observés atteignent jusqu'à 7 mètres de longueur (Ellis & McCosker, 1991) et le requin baleine (*Rhincodon typus*) peut atteindre 17 mètres de long, tandis que chez les Delphinidae la taille des différentes espèces varie de 1.2 mètres chez *Cephalorhynchus hectori maui* jusqu'à 4 mètres chez *Tursiops truncatus* et 9.5 mètres chez l'orque, *Orcinus orca*. Si les dauphins sont intéressants du point de vue hydrodynamisme, ils le sont moins du point de vue strictement locomotion car leur nageoire caudale bilobée est horizontale et non verticale comme chez les thons, les requins et les ichthyosaures. Le point commun entre tous ces groupes d'animaux aquatiques, en plus de la ressemblance morphologique, est une nage rapide. En effet, les vitesses maximales mesurées atteignent 40-50 km/h chez certaines espèces de thons (e.g. *Thunnus orientalis*), de requins (e.g. *Isurus oxyrinchus*, *Carcharodon carcharias*) et de dauphins (e.g. *Orcinus orca*). Cependant, ces vitesses maximales ne peuvent être maintenues que pendant de très courtes périodes, en général pour la capture de proies. En général, la vitesse de croisière (« cruising speed ») de ces animaux est de l'ordre de 8 km/h chez les dauphins et requins de grande taille. Il est donc probable que les ichthyosaures du Jurassique pouvaient atteindre des vitesses du même ordre de grandeur (Alexander, 1989).



**FIGURE 5.10** – Comparaison de la morphologie des requins, dauphins, thons et ichthyosaures.

Le mouvement en milieu aquatique entraîne le développement d'une résistance de l'eau au mouvement que l'on appelle traînée (Fig. 5.9), et qui peut être décomposée en plusieurs composantes : la friction du fluide sur la surface du corps, la formation d'une couche limite et la création du sillage, la perte des couches de vortex, et la perte d'énergie due à la formation d'ondes dans le fluide. Pour minimiser cette traînée, il est nécessaire que le corps ait une forme créant le moins possible de perturbations, c'est-à-dire, la forme la plus hydrodynamique qui correspond à un ovale arrondi à l'avant et pointu à l'arrière, et dont le rapport longueur sur diamètre maximal est de 4.5. Ce rapport est noté F pour « fineness ratio ». La figure 5.11 montre les valeurs de « fineness ratio » pour différents vertébrés aquatiques et leur gamme optimale, comprise entre 3 et 7. Pour démarrer le mouvement, il est nécessaire que la nageoire caudale exerce une poussée sur le fluide supérieure à la traînée, mais une fois que le mouvement est initié, il suffit que ces deux valeurs soient égales pour maintenir une vitesse constante. Selon la morphologie de l'animal, pour une même poussée, la traînée peut avoir une force variable. On détermine donc un rapport de forme (« aspect ratio »). Plus ce rapport est élevé, plus la traînée, pour une poussée donnée,

est faible. Ce rapport est de 7 pour le thon, de 5 pour le dauphin et de 3.7 pour l'ichthyosaure de forme « classique ».



**FIGURE 5.11** – Valeurs de « Fineness ratio » pour différents groupes de vertébrés aquatiques (d'après Massare, 1988). Gris : gamme optimale.

La plupart des travaux sur la locomotion des ichthyosaures ont tenté, via différentes approches, de déterminer la vitesse de ces animaux. Contrairement aux prédateurs, comme les crocodiles, qui chassent en embuscade et dont le « fineness ratio » est en général hors de la gamme optimale qui va de 3 à 7, les valeurs de  $F$  pour les ichthyosaures vont de 3.7 chez les formes « classiques » à 7 chez les formes triasiques (Fig. 5.11), ce qui semble indiquer qu'ils étaient des prédateurs actifs et donc que leur vitesse déterminait quelles proies ils étaient capables de capturer. Une première approche pour estimer cette vitesse est de s'intéresser à l'effet de la morphologie sur la traînée. Dans le cas d'une nage soutenue à vitesse constante, la poussée est égale à la traînée, ce qui donne l'équation suivante :

$$\varepsilon_p \cdot \varepsilon_A \cdot M_{L_{crit}} = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot S \cdot C_d \cdot U_{crit}^3 \quad (5.1)$$

Où  $\varepsilon_p$  est l'efficacité hydrodynamique qui dépend du mode de propulsion ;  $\varepsilon_A$ , l'efficacité aérobique musculaire ;  $\rho$  la densité de l'eau de mer ;  $M_{L_{crit}}$  le coût critique de la locomotion (taux métabolique maximal pouvant être maintenu sur une période donnée) ;  $S$  la surface ;  $C_d$  le coefficient de traînée et  $U_{crit}$  la vitesse maximale pouvant être maintenue sur une certaine durée.



Cette approche a permis à Massare (1988) d'aboutir à l'expression suivante :

$$U = \left( \frac{2 \cdot \varepsilon_p \cdot \varepsilon_m \cdot P}{\rho \cdot A \cdot C_d} \right)^{1/3} \quad (5.2)$$

Où U est la vitesse maximale soutenue ;  $\varepsilon_p$  l'efficacité hydrodynamique qui dépend du mode de propulsion ;  $\varepsilon_m$  l'efficacité musculaire dans la conversion de l'énergie chimique en énergie mécanique ; P le taux métabolique aérobie maximal ;  $\rho$  la densité de l'animal ; A la surface caractéristique du corps et  $C_d$  le coefficient de traînée.

L'application de cette formule pour les cétacés actuels donne des résultats supérieurs aux valeurs observées (1,6 à 2,5 fois supérieures). Il semble que ce décalage, parfois très important, soit dû à l'incertitude sur le calcul de différents paramètres, et notamment sur l'estimation de la traînée. Les estimations réalisées alors utilisait un modèle de corps rigide ce qui a conduit à sous-estimer la traînée (Motani, 2002a ; 2002b) et donc à surestimer la vitesse. Dans le cas des poissons, les résultats sont moins bons, probablement à cause de la différence de métabolisme entre les deux groupes et notamment la différence au niveau de l'apport d'oxygène. En appliquant l'équation 5.2 aux reptiles marins du Mésozoïque, on constate qu'à taille égale, les ichthyosaures étaient les plus rapides parmi les reptiles marins mais les vitesses calculées sont très inférieures à celles des cétacés (1,8 à 2,7 m/s contre 7,1 à 8,5 m/s). Les estimations chez les cétacés à dents, ceux dont le mode de chasse était probablement le plus proche de celui des ichthyosaures, sont supérieures aux observations d'un facteur 1,6 à 2,5. Il semble donc que les ichthyosaures étaient bien moins rapides sur de longues distances que les cétacés actuels. Cependant, le paramètre P, c'est-à-dire le taux métabolique aérobie, est fonction du métabolisme de l'animal selon l'équation suivante :

$$P = a \cdot (\rho \cdot V)^{0.75} \quad (5.3)$$

Où  $\rho$  est la densité ; V le volume et a est une constante dépendante du niveau d'activité. Or chez les reptiles, la valeur de a est d'environ 20,3 contre 300 à 530 pour les mammifères, et des études du métabolisme des mammifères marins ont montré que, à taille égale, le métabolisme des mammifères marins est plus élevé que celui des mammifères terrestres (Williams *et al.*, 2001). Or, la thermophysologie des ichthyosaures n'est pas connue avec certitude, mais certains indices, qui seront développés par la suite, laissent à penser qu'ils possédaient une forme d'endothermie. Il est donc tout à fait possible que les ichthyosaures possédaient un métabolisme plus élevé que les reptiles marins ectothermes actuels. Si l'on remplace dans l'équation P par une valeur de métabolisme intermédiaire (150) ou les limites pour les mammifères (300 et 530), on obtient pour les ichthyosaures des vitesses plus élevées, et qui correspondent aux valeurs observées chez les cétacés actuels (Table 5.1).

a

	U (m/s)
Cachalot	5,2
Orque	2,8-3,6
Dauphin	2,0-3,0
Baleine bleue	5,2-6,2
Baleine à bosse	1,1-2,6

b

a	Umin (m/s)	Umax (m/s)
20,3	1,8	2,7
150	3,0	4,5
300	3,5	5,3
530	4,1	6,1

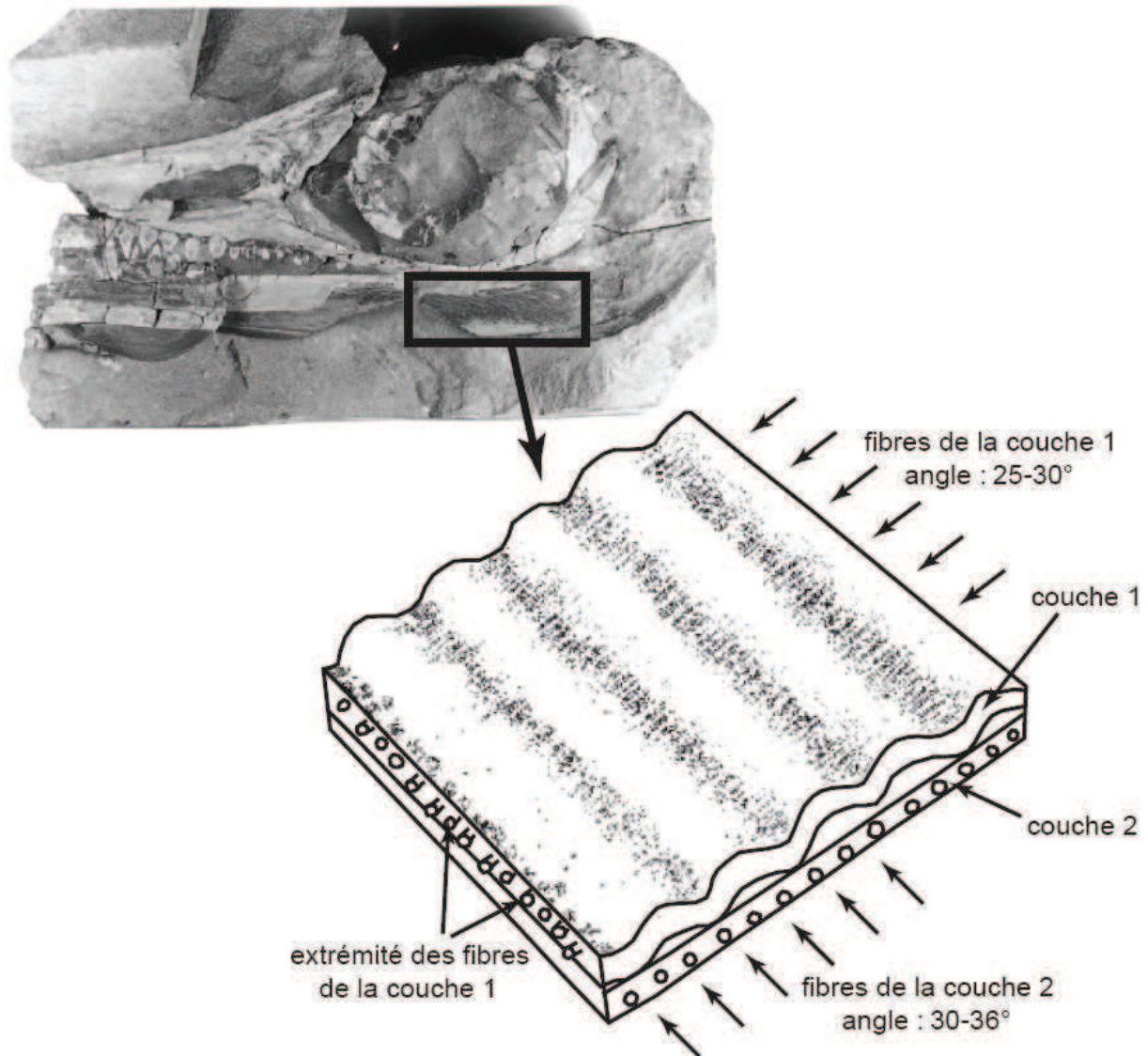
**TABLE 5.1** – Vitesse de croisière de différents cétacés actuels (a) et effet du paramètre a sur l'estimation de la vitesse de croisière d'un ichthyosaure (b).

Motani (2002a, 2002b) a constaté deux erreurs ayant pu influencer les résultats finaux : une erreur de conversion d'unités ; et l'oubli du taux de métabolisme de base. En effet, toute l'énergie métabolique ne peut être affectée au déplacement. Une certaine proportion ou taux de métabolisme de base (BMR : « Basal Metabolic Rate »), est affectée au maintien des fonctions vitales de l'organisme et ne peut donc pas être affectée à la locomotion. Il aurait donc fallu soustraire ce taux de métabolisme de base au taux métabolique total dans les calculs. Motani (2002a, 2002b) a repris ces calculs en utilisant des modèles morphologiques et métaboliques plus récents, ce qui permet de déterminer des vitesses théoriques pour les cétacés actuels beaucoup plus proches de celles observées. De plus ces travaux ont permis de confirmer que les ichthyosaures étaient les reptiles marins les plus rapides et d'après ces calculs, ils étaient capables de maintenir des vitesses de croisière similaires à celles des thons actuels (environ 1 m/s).

Cependant, ces calculs ne peuvent tenir compte de paramètres plus complexes pouvant augmenter l'efficacité de la nage, comme la forme lunée de la nageoire, l'étroitesse du pédoncule caudal...

De plus, il existe également un autre indice en faveur d'une nage rapide chez les ichthyosaures post-triasiques, apporté par la découverte d'un fragment de peau d'ichthyosaure (*Ichthyosaurus* ?). Une structure striée visible sur la partie postérieure de la mâchoire inférieure du spécimen GLAHM V1180a, provenant du Lias inférieur du Gloucestershire (Grande-Bretagne) est interprétée comme un reste de peau par Lingham-Soliar (1999) (Fig. 5.12). Sur ce spécimen, on peut observer deux couches de fibres, d'un diamètre de 0,1 mm environ et ayant des directions différentes formant respectivement un angle d'environ 25-30° et 30-36° par rapport à l'axe du corps (Fig. 5.11). Cette structure en double couche a également été observée sur un spécimen de *Stenopterygius* (SMF 457), mais sur une autre partie du corps. Il est donc possible que ce type de tégument ait été présent sur tout le corps des ichthyosaures. Cette structure en fibres entrecroisées se retrouve notamment chez le requin. Normalement, la flexion d'un corps circulaire entraîne une compression due au changement de volume des muscles, or chez le requin, le réseau orthogonal de fibres de la peau permet une flexion sans compression du corps en contenant le changement de volume. De plus, cette structure évite également la formation de plis ou de craquelures sur les faces concave et convexe du corps, ce qui permet de maintenir une surface de contact avec l'eau la plus lisse possible. Or, chez les nageurs actifs et rapides comme les thons, les requins ou les dauphins, la surface lisse du corps constitue un atout du

point de vue hydrodynamique car cela réduit la traînée et le frottement et donc permet une locomotion plus efficace du point de vue énergétique.



**FIGURE 5.12** – Structure de la peau d'*Ichthyosaurus*? (d'après Lingham-Soliar, 1999).

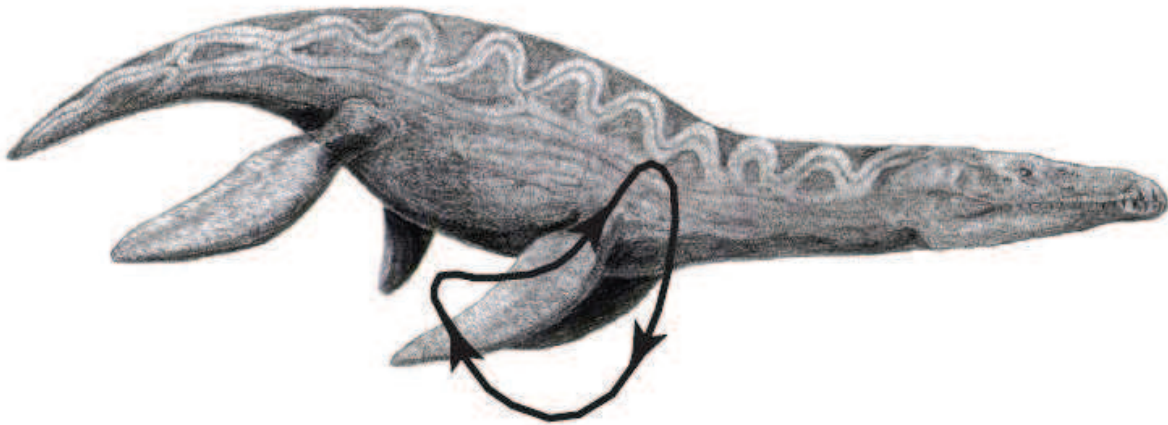
D'autres travaux sur la locomotion des ichthyosaures se sont intéressés à la possibilité pour ces animaux de sauter hors de l'eau comme les dauphins actuels. En effet, comme tous les amniotes marins actuels, les ichthyosaures devaient remonter fréquemment à la surface pour respirer, ce qui nécessite de traverser une zone de plus forte traînée, au niveau de la surface, dont l'épaisseur est d'environ trois fois le diamètre maximal de l'animal concerné. A partir d'une certaine valeur limite, un passage dans l'air, milieu où la traînée et les frottements sont négligeables, peut représenter un gain d'énergie. Dans le cas des dauphins actuels, cette vitesse limite a été estimée à 5 m/s, malgré le fait que les paramètres soient pour la plupart mal contraints (Alexander, 1989). Selon Cowen (1996), le saut serait le seul moyen pour les ichthyosaures d'échapper à la contrainte de Carrier. En effet, la torsion du thorax lors de la locomotion interfère avec la respiration. La flexion latérale du corps lors

de la nage rapide empêche la respiration, ce qui est supposé réduire le niveau de performance. Il existe différentes adaptations, selon ces travaux, pour éliminer cette contrainte : une ondulation dorso-ventrale et non pas latérale comme chez les mammifères marins ; une propulsion axiale avec le thorax rigide comme chez *Ichthyostega* ou *Plioplatecarpus* ; une rigidification du thorax et une propulsion paraxiale comme chez les oiseaux, les tortues, les plésiosaures ou les placodontes ; la perte d'un poumon comme chez les serpents de mer ; et des sauts à la surface. Etant donné que chez les ichthyosaures, la queue est aplatie latéralement, le tronc n'est pas rigidifié, et les poumons probablement au nombre de deux, la contrainte de Carrier n'était pas résolue. Des sauts à la surface auraient été le seul moyen pour les ichthyosaures de nager rapidement, ce que suggère leur forme très hydrodynamique, tout en évitant la contrainte de Carrier. Cependant, l'étude du squelette postcrânien de plusieurs espèces d'ichthyosaures du Jurassique (e.g. *Ophthalmosaurus*, *Stenopterygius*) a mis en évidence que chez certaines espèces au moins, le tronc était suffisamment rigidifié pour résister à la flexion générée par les battements latéraux de la queue (Buchholtz, 2001). Ainsi, les ichthyosaures auraient pu résoudre la contrainte de Carrier grâce à une rigidification du tronc, ce qui ne rend plus nécessaire les sauts à la surface lors de la nage rapide.

D'autres théories sur la locomotion des ichthyosaures ont également été avancées. Ainsi, selon Riess (1984), les ichthyosaures se déplaçaient lentement et par brèves impulsions, la propulsion étant assurée par les palettes natatoires de membres antérieurs, comme c'est le cas actuellement chez le dauphin d'Amazonie (*Inia geoffrensis*). Cependant, ce type de locomotion totalement différente de celle des dauphins marins semble principalement dû aux contraintes du milieu de vie (très faible visibilité dans des eaux boueuses, présence de nombreux troncs et restes végétaux submergés) (Massare, 1988). Selon Klima (1993), les ichthyosaures nageaient sur le côté quand ils remontaient respirer à la surface car leurs narines sont situées en avant des orbites et non au sommet du crâne comme chez les cétacés actuels.

En ce qui concerne les plésiosaures, les études basées sur l'hydrodynamique suggèrent une vitesse inférieure à celle des ichthyosaures, mais supérieure à celle des mosasaures (Massare, 1988 ; Motani, 2002a). Cependant, le fait qu'ils se déplaçaient en utilisant leurs deux paires de palettes natatoires fait d'eux des nageurs sans équivalents parmi les vertébrés aquatiques actuels. Plusieurs hypothèses ont été avancées : un mode de déplacement similaire à la nage des tortues aquatiques (vol subaquatique) avec une action privilégiée des membres antérieurs (Abel, 1912) ; l'utilisation des palettes natatoires comme des pagaies (Watson, 1924) ; des battements similaires à la nage du lion de mer ; un

« double vol » subaquatique utilisant à la fois les palettes natatoires des membres antérieurs et postérieurs (Storrs, 1993) (Fig. 5.13). Les différences entre ces hypothèses concernent principalement la synchronicité des battements antérieurs et postérieurs, et l'importance relative des deux paires de palettes natatoires. Grâce à l'étude des membres antérieurs et postérieurs et des tests en piscine, Sanders *et al.* (2004) ont montré que le mouvement des palettes natatoires chez *Plesiosaurus* était principalement vertical, que les palettes postérieures jouaient un rôle dans la propulsion et qu'une action synchrone des palettes était le mode de nage le plus efficace.



**FIGURE 5.13** – Mouvement des palettes natatoires antérieures lors de la nage chez les plésiosaures (*Liopleurodon*).

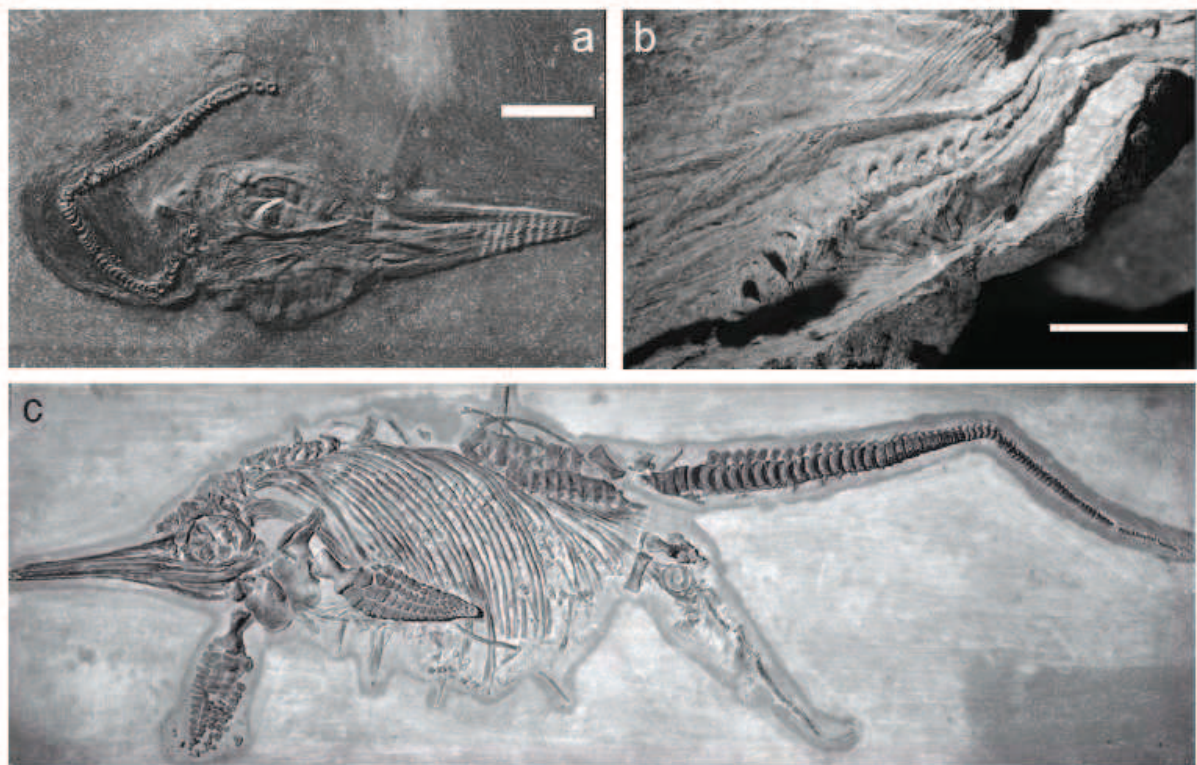
L'observation par Rothschild & Storrs (2003) de nécroses avasculaires sur des os de plésiosaures montre que ces animaux pouvaient être sensibles au syndrome de décompression, ce qui implique des plongées à forte profondeur, prolongées, ou répétées. Cependant, ce syndrome n'est pas observé chez tous les groupes de plésiosaures (e.g. les Cryptoclididae).

D'après les estimations de vitesse, les mosasaures étaient les plus lents parmi les trois groupes de reptiles marins mésozoïques étudiés. Certains travaux (Lingham-Soliar, 1992) suggèrent une mode de locomotion appendiculaire, basé sur les battements des palettes natatoires. Cependant la plupart des études s'accordent à décrire une locomotion axiale avec un rôle majeur de la queue (Massare, 1988). L'étude des paléopathologies, notamment la position de l'hyperostéose sur des vertèbres de mosasaures du Crétacé supérieur des Pays-Bas, de Belgique et d'Amérique du Nord (Mulder 2001) indiquent une locomotion axiale, comme chez les baleines actuelles ou certains crocodiles. De plus, comme chez les plésiosaures, des traces du syndrome de décompression ont été observé sur des os de mosasaures ce qui indique des plongées profondes et répétées (Rothschild & Martin, 1987 ; Martin & Rothschild, 1989).

### 5.1.4 - Reproduction

La majorité des reptiles marins actuels (serpents, tortues, crocodiles et iguanes) sont ovipares et doivent donc retourner sur le rivage pour y pondre leurs œufs. Certains serpents de mer, cependant, sont vivipares et se sont donc affranchis totalement du milieu terrestre. Dans le cas des ichthyosaures et des mosasaures, plusieurs découvertes ont permis de mettre en évidence leur viviparité. Des squelettes de femelles ichthyosaures avec leurs embryons ont été découverts pour six espèces : *Mixosaurus* de l'Anisien supérieur de Monte San Giorgio (Suisse) (Brinkman, 1996), *Besanosaurus* du Trias moyen de Besano (Italie), *Ichthyosaurus* de l'Hettangien de Somerset (Grande-Bretagne) (Deeming *et al.*, 1993), *Stenopterygius* du Toarcien d'Holtzmaden (Allemagne) (Fig. 5.14a), une nouvelle espèce encore non nommée de l'Albien de Hay River (Northwest Territories, Canada) (Fig. 5.14b) et *Platypterygius* de l'Albien d'Australie (Kear, 2003). Un seul spécimen de femelle gravide a été découvert pour chaque espèce, sauf dans le cas de *Stenopterygius* pour lequel des dizaines de squelettes de femelles gravides voire parturientes (Fig. 5.14c) ont été mis à jour dans le gisement d'Holtzmaden (Maxwell & Caldwell, 2003).

D'après l'étude de ces différents spécimens, les ichthyosaures avaient probablement un utérus pair, comme les reptiles actuels, situé dorsalement par rapport au tube digestif. Les embryons se développaient dans l'utérus avec la tête dirigée antérieurement. D'après les découvertes d'embryons aux stades précoces, ceux-ci étaient courbés ou enroulés, avant de se dérouler aux stades plus tardifs. Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer ce déroulement même s'il n'est pas possible de trancher dans l'état actuel des connaissances : la morphologie de l'utérus ou des contraintes biomécaniques au niveau de la colonne vertébrale de l'embryon. D'après les squelettes de femelles *Stenopterygius* parturientes d'Holtzmaden, l'embryon mesurait environ 75 centimètres de long à la naissance, soit approximativement un quart de la taille de la mère (Sander, 2000), et le nouveau-né sortait la queue en premier (Fig. 5.14c).



**FIGURE 5.14** – (a) Embryon de *Stenopterygius hauffianus* (SMNS 10460) ; (b) embryon d'ichthyosaure de l'Albien de Hay River (Canada) (UALVP 45639) (d'après Maxwell & Caldwell, 2003) ; (c) femelle parturiente de *Stenopterygius quadriscissus* (d'après Organ *et al.*, 2009).

Très peu de travaux d'analyse morphométrique ont été réalisés sur les ichthyosaures, bien qu'il existe, dans le cas de *Stenopterygius* par exemple, des centaines de spécimens allant de l'embryon à l'adulte. Il semble cependant que la croissance des ichthyosaures soit assez complexe avec des allométries négatives et positives locales (de Buffrénil & Mazin, 1990).

Dans le cas des mosasaures, un seul spécimen de femelle gravide a été décrit à ce jour. Il s'agit d'un squelette de *Carsosaurus*, un Aigialosauridae du Cénomaniens-Turonien de la région de Komen (Slovénie). Bien que le spécimen ait été décrit pour la première fois en 1893 par Kornhuber, il a fallu attendre une centaine d'années pour que les petits éléments de squelettes au niveau du ventre de l'animal soient identifiés comme étant les restes d'au moins quatre embryons (Caldwell & Lee, 2001). Comme chez les ichthyosaures, il semble que les nouveau-nés sortaient la queue en premier comme l'indique le fait que les mâchoires des quatre embryons pointaient antérieurement.

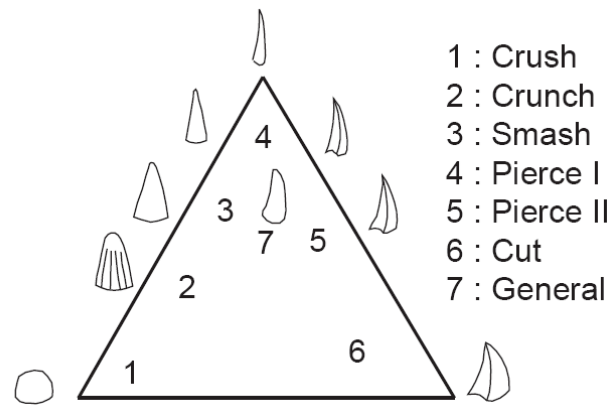
Par contre, en ce qui concerne les plésiosaures, aucun reste d'embryon n'a, à ce jour, été retrouvé en position intra-utérine dans le squelette d'un animal adulte. Il est donc impossible de savoir si les plésiosaures étaient vivipares et donnaient naissance à leurs petits dans l'eau, ou s'ils étaient ovipares et devait retourner sur la terre ferme pour y pondre leurs œufs.



### 5.1.5 - Mode de vie.

#### 5.1.5.1 - Régime alimentaire.

Les premières descriptions de contenus gastriques ou de coprolithes remontent au XIX<sup>ème</sup> siècle (Buckland, 1829 ; 1858). La plupart des données proviennent des spécimens du Lias inférieur de Lyme Regis en Grande-Bretagne et du Toarcien d'Holzmaden en Allemagne. Ces contenus stomacaux sont composés en majorité de restes de céphalopodes, principalement des crochets, mais également de restes de poissons, de reptiles marins de plus petite taille et dans le cas d'un *Leptopterygius*, de reste de petits ichthyosaures. A partir de l'étude de la morphologie et de la taille des dents, du régime alimentaire et en comparant avec les cétacés actuels, Massare (1987) a défini sept guildes de prédateurs (Fig. 5.15). Il existe plusieurs types de dents chez les différentes espèces d'ichthyosaures qui se sont succédées du Trias au Crétacé inférieur. Parfois le type de dents peut varier entre deux espèces d'un même genre. Certains ont des dents coniques, fines et pointues, non comprimées, destinées à percer des proies molles (gilde Pierce I) (e.g. *Ichthyosaurus*, *Eurhinosaurus*). La plupart des petits ichthyosaures (e.g. *Stenopterygius*) présentent des dents coniques, à peu près droites, avec un apex aigu mais arrondi et des stries présentes sur les trois quarts inférieurs (gilde Crunch). Leurs contenus stomacaux révèlent de nombreux crochets de céphalopodes, des restes de poissons et même des fragments de bois. L'absence de reste de rostrés de bélemnites a poussé à conclure que les ichthyosaures ne mangeaient que la partie antérieure de l'animal. Les grands ichthyosaures (e.g. *Ichthyosaurus*, *Temnodontosaurus*, *Leptopterygius*) possèdent des dents coniques, droites et robustes, au bout arrondi et poli, avec des stries jusqu'aux trois quart de la dent (gilde Smash). Des marques d'abrasion dues à la consommation de proies dures sont visibles. Ces animaux consommaient des poissons ainsi que des céphalopodes comme les ammonites. D'après l'étude des contenus stomacaux d'individus de différents âges, il semble que les jeunes consommaient une plus grande proportion de céphalopodes que les adultes. Chez *Temnodontosaurus* et *Leptopterygius*, les dents peuvent également être coniques, robustes, légèrement comprimées et présenter deux bords coupants alignés parallèlement à l'axe de la mâchoire (gilde Cut). Ce type de dent est fréquemment cassé avec des cassures émoussées. On a retrouvé dans le contenu gastrique d'un *Leptopterygius* des restes de petits ichthyosaures. Ces animaux se nourrissaient donc probablement de poissons et d'autres reptiles marins de plus petite taille, ainsi que de céphalopodes. Le dernier type de dents est uniquement présent chez les formes triasiques hétérodontes. Ce sont des dents arrondies, bulbeuses (gilde Crush). Il a été supposé que ces animaux aient été durophages, c'est-à-dire avec un régime alimentaire constitué d'organismes à coquille dure



**FIGURE 5.15** – Morphologies dentaires chez les ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures et guildes alimentaires (d'après Massare, 1987).

comme les bivalves. Cependant, Motani (1997) a montré, en redécrivant les dentitions de *Grippia* et *Utatsusaurus* que ces dents ne possédaient pas les caractéristiques classiques des dents d'animaux durophages définies par Rieppel (1994a), même si l'auteur n'exclut pas une durophagie occasionnelle. Les ichthyosaures du Lias se répartissent dans quatre des guildes (Cut, Crunch, Smash et Pierce I) alors que les formes plus récentes du Jurassique supérieur et du Crétacé inférieur appartiennent toutes à la guildes Smash.

Cependant, le régime alimentaire des ichthyosaures semble avoir été plus varié que ce que laissent supposer ces guildes. En effet, l'étude d'un spécimen de *Platypterygius longmani* (QMF16881) de 7 mètres de long, et provenant de la Toolebuc Formation d'Australie (Albien supérieur) a dévoilé un contenu stomacal inhabituel (Kear *et al.*, 2003). En effet, on y a retrouvé des restes de tortues juvéniles du groupe des Protostégidés, ainsi que des restes d'oiseaux et de poissons actinoptérygiens. Le fœtus d'ichthyosaure trouvé dans le corps du même individu n'appartenait pas au régime alimentaire de l'animal comme le confirme sa position bien différente de celle des autres restes alimentaires. Les ichthyosaures semblent donc avoir été des prédateurs plus opportunistes que ce que l'on pensait auparavant.

Les ichthyosaures étaient-ils capables, comme la plupart des cétacés actuels de plonger pour chercher leur nourriture ? Plusieurs indices semblent montrer que c'était le cas. Contrairement aux cétacés qui utilisent des dispositifs d'écholocation pour détecter leurs proies, il semble que l'orientation se faisait, chez les ichthyosaures grâce à la vue. En effet, du point de vue anatomique, il ne semble pas y avoir de traces de structures d'écholocation, alors que les ichthyosaures sont parmi les animaux possédant les plus grands yeux. La taille de leurs yeux peut être déterminée avec précision grâce au diamètre de l'anneau sclérotique. Ainsi, *Temnodontosaurus* est l'animal connu possédant les plus grands yeux (264 mm de diamètre, Motani) et *Ophthalmosaurus* celui possédant les plus

grands yeux par rapport à sa taille. En connaissant la taille et la forme des yeux, il est possible d'estimer les capacités visuelles de l'animal (Rowe, 2000). Le nombre  $f$  qui correspond à la luminosité relative des systèmes optiques est utilisé notamment pour décrire les propriétés des appareils photographiques, mais il peut également être appliqué aux yeux des animaux. Chez les animaux diurnes,  $f$  est de l'ordre de 2 alors que chez les animaux nocturnes, il est de l'ordre de 1. Pour *Ichthyosaurus*, cette valeur est d'environ 1,1-1,3 et de 0,8-1,1 pour *Ophthalmosaurus* ; alors que pour les ichthyosaures du Trias, il est d'environ 2. La valeur de  $f$  chez le chat est d'environ 1,0 et d'après les calculs de luminosité en profondeur, le chat serait capable de voir jusqu'à 500 mètres de profondeur. Cependant, les yeux des ichthyosaures étaient beaucoup plus gros, donc il est possible qu'ils aient été capable de voir jusqu'à des profondeurs encore plus élevées. De plus, il semble que, contrairement aux ichthyosaures du Jurassique, les ichthyosaures du Trias n'étaient pas capable de plonger et devaient probablement chasser à proximité de la surface.

En ce qui concerne la durée de la plongée, elle dépend fortement de la masse de l'animal. Etant donné que la pression augmente rapidement lors de la plongée (1 atmosphère tous les 10 mètres), le dioxygène nécessaire au métabolisme ne peut pas être stocké dans les poumons remplis d'air. Le dioxygène est donc stocké dans le sang par les molécules d'hémoglobine des hématies et dans les muscles par les molécules de myoglobine. Plus la masse musculaire de l'animal est importante, plus il va être capable d'emmagasiner d'oxygène et donc plus longtemps il sera capable de plonger. En ce qui concerne les ichthyosaures, les formes jurassiques sont beaucoup plus massives, avec leur forme en tonneau, que les formes du Trias. D'après les estimations de Motani, pour une même longueur, un ichthyosaure jurassique pouvait être six fois plus lourd qu'une forme triasique. Or, d'après leurs capacités visuelles, seules les formes post-triasiques étaient capables de plonger. Cette capacité à réaliser des plongées à la recherche de proies chez les ichthyosaures jurassiques et crétacés semble également être confirmée par une convergence avec les cétacés, les pinnipèdes et les tortues. Ces quatre groupes possèdent en commun un développement du cortex spongieux au niveau de certains os, ce qui permet de diminuer la densité du corps et de compenser une partie de la flottabilité perdue lorsque l'animal a vidé ses poumons avant d'entamer la plongée.

En ce qui concerne le régime alimentaire des plésiosaures, ils ont longtemps été considérés comme des consommateurs de poissons et de céphalopodes, comme les ichthyosaures (e.g. Bakker, 1993 ; Cicimurri & Everhart, 2001). Des régimes alimentaires différents ont été suggérés pour les deux grands morphotypes : les pliosaures au cou court et au crâne massif auraient été des mégacarnivores, capturant et consommant leurs proies à la manière des crocodiles actuels, alors que le régime alimentaire des plésiosaures au long

cou et au crâne fin aurait été composé de petites proies (poissons, céphalopodes). L'étude des dents des plésiosaures (Massare, 1987) les place dans les guildes Pierce I, Pierce II, General et Cut (Fig. 5.15). Le rôle du très long cou des élasmosaures dans la capture des proies a donné lieu à diverses hypothèses : captures des proies par embuscade avec le cou tendu (Taylor, 1981 ; Massare, 1988 ; 1994); régime alimentaire composé d'animaux benthiques capturés grâce à des mouvements lents du cou (Taylor, 1987 ; McHenry *et al.*, 2005) ; mouvements avec le cou plié en S (Storrs, 1993) ; courbure du cou vers le bas pour attaquer la proie par-dessus (Taylor, 1981). L'étude biomécanique de la flexibilité du cou des élasmosaures (Zammit *et al.*, 2008) a montré qu'une posture en S n'est pas possible, mais que le maintien du cou droit pendant la nage est possible ainsi que des mouvements latéraux et ventraux pendant la capture de la proie.

Quelques contenus gastriques ont été retrouvés mais ces découvertes restent relativement rares (Pollard, 1990 ; Sato & Tanabe, 1998). Certains contenus gastriques contiennent principalement des crochets de céphalopodes avec quelques rares restes de poissons et même une dent de reptile marin (Martill & Hudson, 1991), ou des restes d'ammonoïdes (Sato & Tanabe, 1998). Quelques traces de morsures possibles de plésiosaures ont également été référencées, sur un membre de petit plésiosaure (Martill *et al.*, 1994), sur une vertèbre d'ichthyosaure (Martill, 1992) et un spécimen de *Pliosaurus* contenait même les restes d'un dinosaure thyrophore (Taylor *et al.*, 1993). Cependant le régime alimentaire des plésiosaures semble avoir été encore plus varié : McHenry *et al.* (2005) ont décrit le contenu de deux spécimens provenant du Crétacé inférieur d'Australie. Le contenu gastrique du premier spécimen (QMF33037) contenait des débris d'invertébrés benthiques, principalement des fragments de coquille de bivalves, mais également des restes de gastéropodes, de crinoïdes, de bélemnites et un seul fragment de poisson osseux. Ces restes étaient accompagnés de 35 gastrolithes. Quant au contenu stomacal du deuxième spécimen (QMF2100), il contenait une carapace de décapode, des fragments de crustacés et une écaille de poisson, en association avec 135 gastrolithes dont la minéralogie suggère qu'ils provenaient d'une source située à environ 300 kilomètres du lieu de découverte du plésiosaure. La présence de gastrolithes dans l'estomac est une caractéristique des plésiosaures qui ne se retrouve pas chez les ichthyosaures et les mosasaures (*e.g.* Everhart, 2000). Certains auteurs suggèrent que ces gastrolithes jouaient un rôle dans la digestion des aliments, alors que d'autres auteurs suggèrent un rôle dans la flottabilité chez les vertébrés marins se propulsant grâce à des palettes natatoires (Chatterjee & Small, 1989 ; Taylor, 1993) ou encore un rôle dans la stabilité à l'intérieur de la colonne d'eau (Henderson, 2006).

Les mosasaures appartiennent, en général à la guildes Cut de Massare (1987) (Fig. 5.15), bien que certaines espèces semblent appartenir à la guildes Crush (e.g. *Globidens*). L'étude de contenus gastriques de mosasaures de la guildes Cut a révélé des restes de poissons (Williston, 1914 ; Martin & Bjork, 1987) et d'oiseaux (Bjork, 1981). Des traces de morsures sur des carapaces de tortues (Mulder, 2003) ou sur des ammonites (Kauffman & Kesling, 1960 ; Tsujita & Westermann, 2001) ont également été attribuées à des mosasaures. D'après certains auteurs, cependant, les marques sur les coquilles d'ammonites serait en réalité dues à des gastéropodes de type patelles (Kase *et al.*, 1998). Il y a également des traces de prédatons sur d'autres mosasaures (Martin & Bjork, 1987 ; Bell & Martin, 1995). En ce qui concerne les mosasaures de la guildes Crush, Martin & Fox (2007) ont étudié le contenu gastrique d'un spécimen de *Globidens* et ont identifié des fragments de coquilles de bivalves et des dents de chondrichthyens, bien que ces dernières puissent provenir de poissons charognards. D'après l'étude biomécanique de la mâchoire du petit mosasaure *Carinodens*, Schulp (2005) a estimé qu'il était durophage avec une alimentation composée de petits mollusques et d'arthropodes, bien qu'il ait également pu consommer à l'occasion d'autres types de proies.

#### **5.1.5.2 - Milieu de vie.**

Tous les restes d'ichthyosaures et de mosasaures découverts l'ont été dans des roches sédimentaires d'origine marine. Il semble donc que ces deux groupes aient été exclusivement marins, contrairement aux plésiosaures dont des restes ont été découverts dans des dépôts continentaux de type estuaire ou delta et dans des milieux lagunaires, en Angleterre, au Canada et en Australie (Andrews, 1922 ; Russell, 1931 ; Bartholomai, 1966 ; Wiffen & Moislley, 1986 ; Cruickshank, 1997 ; Sato *et al.*, 2003 ; Sato & Wu, 2006). Cependant, ces restes semblent fréquemment appartenir à des individus juvéniles et rarement à des adultes (Case *et al.*, 2000 ; Kear *et al.*, 2006 ; Sato & Wu, 2006). D'après le type de locomotion et d'alimentation, il semble que les ichthyosaures « primitifs » comme *Grippia* et *Utatsusaurus* et les formes durophages comme *Globidens* ou *Carinodens* et certains élasmosauridés aient vécu dans des milieux côtiers ; alors que les espèces comme les ichthyosaures « classiques » aient été capable de parcourir de grandes distances et de coloniser les océans.

#### **5.1.5.3 - Organisation sociale.**

L'observation des cétacés et autres mammifères marins actuels a permis de mettre en évidence de nombreux comportements grégaires, coopératifs, sociaux. Il est possible qu'il en ait été de même chez certains reptiles marins du Mésozoïque, notamment chez des

ichthyosaures (Hogler, 1992). En effet, un gisement du Trias supérieur du Nevada (USA) a livré de nombreux restes de *Shonisaurus popularis*, une espèce d'ichthyosaure mesurant 10 à 14 mètres de long à l'âge adulte et pouvant peser jusqu'à 40 tonnes. Le site du Berlin Ichthyosaur State Park a livré 9 squelettes sur une superficie de 8 x 20 mètres, alors que la plupart des autres découvertes sont des spécimens isolés. L'hypothèse d'individus piégés par la marée alors qu'ils chassaient dans la zone intertidale a d'abord été avancée pour expliquer cette accumulation de carcasses sur une très faible superficie. Cependant, les arguments sédimentologiques ne sont pas compatibles avec ce type d'environnement et indiquent un milieu de dépôt de type offshore. Il est donc probable que les individus, morts lors d'un évènement catastrophique, présentaient un comportement grégaire au moins occasionnel. Cependant, une autre hypothèse reste possible : d'après la position paléogéographique du site, la mise en place d'un upwelling saisonnier était probable, et des ressources alimentaires importantes pourraient expliquer cette forte concentration de prédateurs de grande taille. Dans l'état actuel des connaissances sur ce gisement, il est difficile de trancher entre ces deux hypothèses.

De telles accumulations de squelettes de plésiosaures ou de mosasaures n'ont pas encore été découvertes à ce jour. Il est donc possible que ces groupes ne possédaient pas, ou très peu, de comportements grégaires et sociaux.

#### **5.1.6 - Extinction.**

L'étude de la diversité et de la répartition chronostratigraphique des différents groupes de reptiles marins au cours du Mésozoïque a permis de mettre en évidence quatre évènements d'extinction (Bardet, 1994) (Fig. 5.16) :

- La limite Ladinien-Carnien entre le Trias inférieur et le Trias moyen (245 Ma) est marquée par la disparition des Mixosauridae parmi les ichthyosaures, ainsi que de nombreuses familles de Placodontes, Nothosaures et Thalattosaures. Les formes pélagiques vont ensuite se diversifier au cours du Carnien tandis que les formes littorales vont au contraire diminuer. Cet épisode correspond à une grande phase de régression (Haq *et al.*, 1987), ce qui entraîne une diminution du domaine continental, affectant ainsi principalement les formes côtières. Il est difficile de savoir si cette crise a affecté les plésiosaures à cause du manque de fossiles découverts pour cette période.

- La limite Tithonien-Berriasien entre le Jurassique et le Crétacé (145 Ma) est marquée par la disparition du groupe des Ichthyosauridae mais également d'une famille de plésiosaures, les Cryptoclididae et de deux familles de chéloniens, ainsi que de 37% des genres d'invertébrés marins (Sepkoski, 1986). En ce qui concerne les ichthyosaures qui dominaient

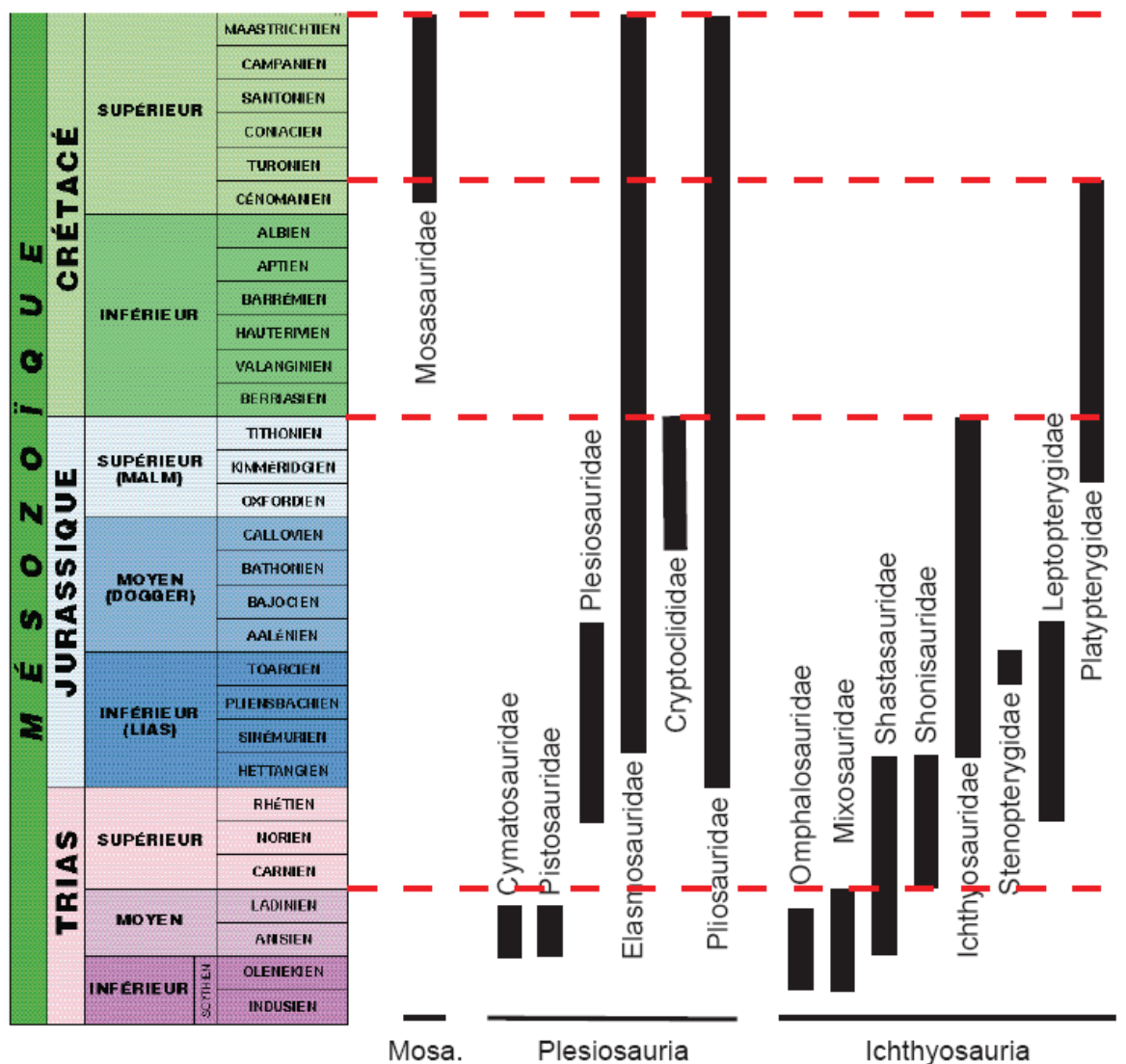


FIGURE 5.16 – Répartition stratigraphique des grands groupes de mosasaures, de plésiosaures et d'ichthyosaures au cours du Mésozoïque (d'après Bardet, 1994).

les faunes du Lias, ils semblent avoir vu leur importance diminuer tout au long du Jurassique, alors que le Jurassique supérieur correspond au maximum de diversité des plésiosaures.

- La limite Cénomaniens-Turonien au début du Crétacé supérieur (93 Ma) est marquée par l'extinction des ichthyosaures. Malgré une répartition mondiale, seulement trois genres d'ichthyosaures sont connus au cours du Crétacé inférieur. Cette limite est également marquée par la disparition de 28% des genres d'invertébrés marins (Sepkoski, 1986) et d'une baisse de la diversité des poissons téléostéens (Benton, 1989), et semble correspondre à la disparition d'une famille de squamates et d'une famille de crocodiliens. Cependant, les plésiosaures et les mosasaures primitifs ne semblent pas affectés par cette crise.

- La limite Maastrichtien-Danien marque la limite entre le Crétacé supérieur et le Tertiaire (65 Ma). Cette limite est caractérisée par la disparition des dernières familles de plésiosaures (Pliosauridae et Elasmosauridae) et de mosasaures (Mosasauridae), ainsi que d'une famille de chéloniens. 15% des familles et 50% des genres d'organismes marins et continentaux disparaissent au cours de cet épisode (Sepkoski, 1982 ; 1986). Au contraire, les autres familles de squamates, crocodiliens et chéloniens parviennent à passer la crise. Si les pliosaures semblent avoir décliné au cours du Crétacé supérieur, ce n'est pas le cas des élasmosaures et des mosasaures, et leur abondance et large répartition au cours du Maastrichtien supérieur est en accord avec un épisode catastrophique, bien que l'origine de cette extinction soit encore débattue : impact météoritique dans le Golfe du Mexique (cratère de Chicxulub) (Alvarez *et al.*, 1980) ; éruptions volcaniques ayant abouti à la formation des Trapps du Deccan (Courtillot, 1988 ; Keller, 2008 ; Keller *et al.*, 2008) ; une régression du niveau marin (Li & Keller, 1998).

En étudiant les faunes d'invertébrés, Raup & Sepkoski (1986) ont mis en évidence une extinction au Norien supérieur (Trias supérieur). Benton (1986), d'après les faunes de tétrapodes et d'ammonoïdes suggère une extinction en deux phases, à la limite Carnien-Norien, puis à la limite Trias-Jurassique. Il peut être intéressant de noter que les Shastasauridae s'éteignent également à la fin du Trias supérieur.

En ce qui concerne l'extinction des mosasaures et plésiosaures à la fin du Crétacé, il semble que la forte extinction subie par le phytoplancton (Thierstein, 1982) ait pu briser le réseau trophique océanique, ce qui pourrait expliquer la disparition des grands prédateurs pélagiques en bout de chaîne. Cette hypothèse a également l'avantage d'expliquer la survie des groupes littoraux qui auraient pu chercher refuge dans des environnements d'eau douce (crocodiles, tortues).

Dans le cas de l'extinction des ichthyosaures, différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer la disparition de ce groupe de prédateurs actifs remarquablement adaptés au milieu marin. La limite Cénomaniens-Turonien est marquée par un passage d'une faune dominée par les pliosaures et les crocodiliens à une faune dominée par les mosasaures. Cependant, la concurrence entre mosasaures et ichthyosaures semblent peu probable car les deux groupes présentent des capacités natatoires différentes (Massare, 1988 ; Motani, 2002a). De plus, ils ne semblent pas avoir occupé les mêmes niches écologiques (Massare, 1987), les ichthyosaures appartenant plutôt à la guildes Smash et les mosasaures aux guildes Cut et Crunch. Et enfin, la radiation des mosasaures semble avoir eu lieu après la disparition des ichthyosaures et semble donc être davantage une éventuelle conséquence qu'une cause. Une autre hypothèse avancée est une rupture des chaînes alimentaires, comme dans le cas de la crise K-T, mais à plus petite échelle, à cause du bouleversement dans les faunes de céphalopodes (Sepkoski, 1986). En effet, il a longtemps

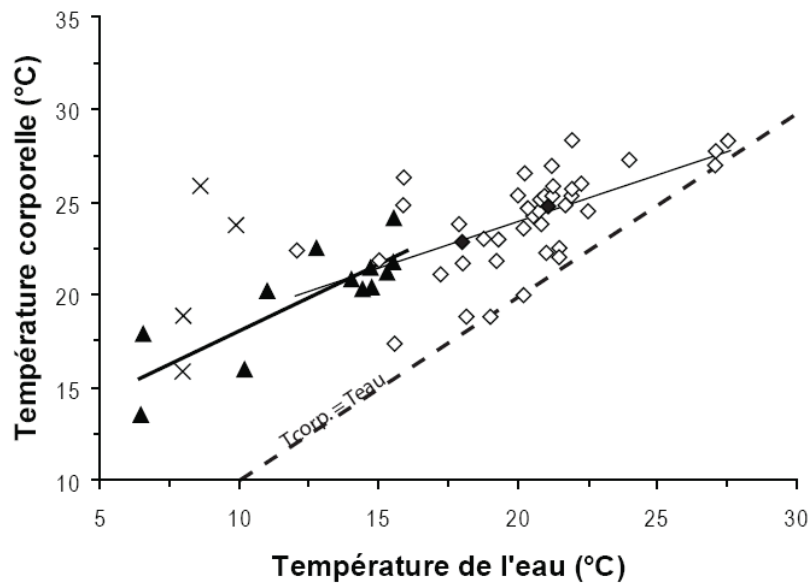


été supposé d'après l'étude de contenus stomacaux, que les ichthyosaures créacés se nourrissaient principalement de céphalopodes, mais les travaux de Kear *et al.* (2003) ont montré que les ichthyosaures pouvaient être des prédateurs opportunistes, voire charognards en certaines occasions. Une dernière hypothèse suggère une concurrence avec de nouveaux prédateurs actifs, les poissons téléostéens et peut-être les plésiosaures polycotyliés. Cependant, il ne faut pas oublier que contrairement aux mosasaures lors de la crise K-T, les ichthyosaures semblent connaître un lent déclin depuis le Lias, même si cette baisse de diversité pourrait également être due à un biais taxonomique. En effet, chez les groupes hautement spécialisés, comme les félins actuels, la distinction de caractères spécifiques distinctifs est très difficile. Si l'on transpose cette constatation sur un groupe fossile de prédateurs actifs fortement spécialisés, il est concevable que la richesse taxonomique réelle des ichthyosaures créacés ait été fortement sous-estimée.

### **5.1.7 - Thermophysiologie.**

#### **5.1.7.1 - Indices morphologiques**

De nombreux travaux ont mis en évidence la forte convergence morphologique entre les ichthyosaures, des reptiles marins disparus ; les requins lamniformes, des poissons chondrichthyens ; les thons, des poissons téléostéens ; et les dauphins et marsouins, des mammifères marins (Fig. 5.10). En dehors de leur ressemblance morphologique, les requins, thons et dauphins actuels partagent un autre trait en commun : l'endothermie. L'endothermie des cétacés leur permet de maintenir une température corporelle constante d'environ 36-40°C selon les espèces (homéothermie), alors que l'endothermie des thons et requins est moins aboutie, mais leur permet cependant de maintenir leur corps à une température supérieure à celle de l'eau de mer (Fig. 5.17), cet écart pouvant atteindre 8°C chez le requin mako, *Isurus oxyrinchus* (Carey *et al.*, 1981), 14-15°C chez le grand requin blanc, *Carcharodon carcharias* (Goldman, 1997) ou 21-22°C chez le requin saumon, *Lamna ditropis* (Goldman, 2002) (température maximale mesurée : 35°C) (Brill, 1996 ; Graham & Dickson, 2000). Ces convergences, à la fois morphologiques et énergétiques, ont rapidement conduit à suggérer une certaine forme d'endothermie, au moins chez les formes classiques d'ichthyosaures. Dans le cas des ichthyosaures triasiques, des plésiosaures et des mosasaures, l'absence d'équivalents morphologiques actuels empêche ce genre d'hypothèse.



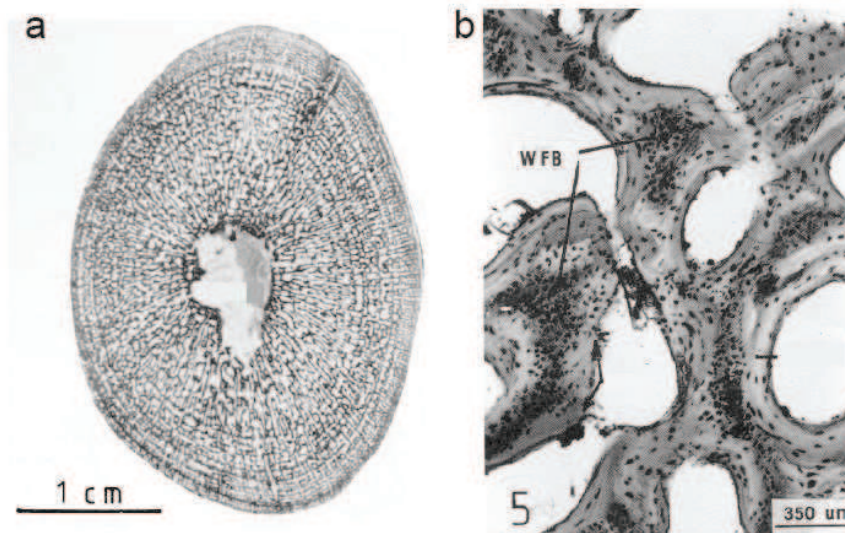
**FIGURE 5.17** – Relation entre température corporelle et température de l'eau chez les requins Lamnidae (d'après Bernal *et al.*, 2001). Régression linéaire pour *Isurus oxyrinchus* (trait fin) et *Lamna nasus* (trait épais).

#### 5.1.7.2 - Indices histologiques

Depuis les années 1970, de nombreux travaux ont été réalisés sur l'histologie des os de reptiles disparus comme les dinosaures dans l'espoir de déterminer leurs stratégies de thermorégulation, en comparant avec la structure des os des reptiles ectothermes et de mammifères et oiseaux endothermes actuels (e.g. Currey, 1962 ; de Ricqlès, 1976 ; Ruben *et al.*, 1996 ; Padian *et al.*, 2001 ; Sander *et al.*, 2004). Plusieurs études ont également été menées sur l'histologie des os d'ichthyosaures (Buffrénil *et al.*, 1987 ; Buffrénil & Mazin, 1990 ; 1993), de plésiosaures (Wiffen *et al.*, 1995 ; Fostowicz-Frelik & Gazdzicki, 2001), de mosasaures (Salgado *et al.*, 2007) ou d'autres reptiles marins (e.g. Buffrénil *et al.*, 1989). Dans le cas des ichthyosaures, les premiers travaux ont été menés sur des restes d'un spécimen du Trias moyen du Spitzberg : *Omphalosaurus nisseri* (Buffrénil & Mazin, 1987). Selon Motani (2000b), le matériel assigné à *Omphalosaurus nisseri* proviendrait d'un mélange et devrait donc être réassigné à deux genres différents, le matériel crânien restant classé au sein du genre *Omphalosaurus*, alors que le matériel postcrânien serait identifié comme appartenant à un genre proche de *Shastasaurus* : *Pessopteryx*. Le matériel étudié par Buffrénil et Mazin (1987) reste cependant, dans tous les cas, attribué à un ichthyosaure. L'absence de centres d'ossifications intraépiphysaires et d'épiphyses de « type primitif » comme chez les crocodiles et les chéloniens actuels chez qui la croissance somatique est indéfinie, semble suggérer le même type de croissance. Dans la corticule périostique, des couches concentriques de texture lâche et dense reflètent des fluctuations de vitesse de croissance (Fig. 5.18a). On retrouve les mêmes structures chez *Delphinapterus leucas* (béluga) et *Dermochelys coriacea* (tortue luth). Cette cyclicité peut être due à des migrations

saisonniers. Cependant, il semble que *Pessopteryx* vivait dans des eaux côtières peu profondes et des migrations sur de longues distances en haute mer semblent peu envisageables. Il est donc plus probable que cette cyclicité soit d'origine interne, ce qui n'exclut pas une éventuelle synchronisation sur des cycles saisonniers. Cette étude histologique d'os postcrâniens a également permis de mettre en évidence de nombreux points communs avec les cétacés actuels, endothermes, et les tortues luth, gigantothermes. Ces deux groupes possèdent des systèmes d'échangeurs thermiques à contre-courant qui permettent de limiter les pertes de chaleur, notamment au niveau des extrémités. Le sang chaud qui se dirige vers l'extrémité échange de la chaleur avec le sang froid qui remonte vers le tronc, ce qui crée un gradient de température. La température à l'extrémité des membres est ainsi presque égale à la température de l'eau, ainsi, chez certains animaux vivant en eaux froides, ce système peut permettre d'abaisser la température des extrémités d'une vingtaine de degrés. Cependant, en contrepartie, ce système, en abaissant la température, peut entraîner le ralentissement ou l'arrêt de l'activité métabolique des tissus osseux. Pour pouvoir maintenir une activité, une des solutions est un apport accru de sang, ce qui pourrait expliquer la présence de gros vaisseaux sanguins originaires de la diaphyse dans les os de *Pessopteryx*.

D'autres coupes histologiques ont également été réalisées sur différents os des membres de plusieurs espèces d'ichthyosaures : *Pessopteryx* du Trias moyen du Spitzberg, *Stenopterygius* du Lias d'Allemagne et *Ichthyosaurus* du Kimméridgien de France (de Buffrénil & Mazin, 1990 ; 1993). Ces travaux ont apporté la confirmation de nombreuses similarités avec les cétacés actuels, notamment un allègement de la densité des os par des processus d'ostéoporose ontogénique, et non pathologique. Cependant, contrairement à ce qui a été observé chez *Pessopteryx*, les cyclicités de croissance ne se retrouvent pas chez les deux ichthyosaures jurassiques qui ont été étudiés. Les os de ceux-ci présentent également des fibres en réseau (« *woven-fibered bone* ») témoignant d'un fort taux d'accrétion au niveau du périoste lors de la croissance embryonnaire ou postnatale (Fig. 5.18b). Ce type de fibre est absent chez les ectothermes adultes actuels. Les ichthyosaures avaient donc une croissance postnatale rapide ce qui reflète un fort taux métabolique, contrairement à la croissance corticale cyclique des ectothermes actuels. La cyclicité observée chez *Pessopteryx* pourrait être due à un mode de vie moins actif, ou à une vie à plus haute latitude, donc avec des saisons plus marquées, ou, troisième hypothèse l'endothermie ne serait apparue que plus tardivement dans l'histoire du groupe.



**FIGURE 5.18** – Coupes histologiques d'os d'ichthyosaures : (a) Couches concentriques dans la corticule périostique chez *Plesiosaurus* (d'après Buffrénil & Mazin, 1990) ; (b) fibres en réseau (wfb - woven-fibered bone) chez un ichthyosaure du Jurassique (d'après Buffrénil & Mazin, 1993).

Les études sur les os de plésiosaures ont montré des variations au cours de la croissance des individus. En effet, parmi les os de plésiosaures du Crétacé supérieur de Nouvelle-Zélande, Wiffen *et al.* (1995) ont observé que les spécimens juvéniles présentaient des processus de type pachyosteosclérose, que l'on retrouve chez les siréniens actuels, alors que les os des adultes présentent des processus d'ostéoporose, comme chez les ichthyosaures, et les cétacés actuels. Ces variations ont été interprétées en terme de modifications du mode de vie, les juvéniles étant moins mobiles et vivant dans des environnements de type côtiers ou lagunaires, alors que les adultes, plus mobile, auraient pu vivre en haute mer. Fostowicz-Frelik et Gazdzicki (2001) ont également observé des traces de pachyostéose sur des os de jeunes plésiosaures du Campanien-Maastrichtien de l'Antarctique. Ces résultats, même s'ils peuvent permettre d'expliquer le fait que la majorité des plésiosaures retrouvés dans des milieux d'eau douce ou saumâtre soient des juvéniles, n'apportent que peu d'informations quant à la stratégie de thermorégulation des plésiosaures.

### **5.1.7.3 - Indices paléogéographiques**

Une différence majeure entre les poissons et les tétrapodes marins est le mode d'apport de l'oxygène. Les poissons consomment le dioxygène dissous dans l'eau, et le flux d'eau au niveau des branchies est suffisamment important pour assurer l'approvisionnement de l'organisme. Cela permet à l'organisme de maintenir un haut niveau de métabolisme même dans des eaux très froides. Ainsi, les poissons sont capables de vivre dans des environnements allant de -2°C, température de congélation de l'eau de mer de salinité 35‰,

jusqu'à 35°C. Pour compenser la plus faible activité enzymatique à basse température, les poissons utilisent différentes stratégies : augmentation de la quantité d'enzymes ; modification du matériel enzymatique (acquisition d'alloenzymes avec des propriétés cinétiques et des optimums de température différents) ; modulation de l'activité des enzymes existantes (changement de substrat, de co-facteur). De plus, certains poissons sont capables de vivre à des températures de -3°C, inférieures à la température de congélation de l'eau de mer et de leurs fluides corporels. Pour cela, ils synthétisent des molécules antigel qui abaissent le seuil de congélation (Clarke, 2003).

Cependant, les tétrapodes ont un apport de dioxygène par respiration pulmonée, même si certains amphibiens peuvent également échanger avec l'atmosphère via leur peau. Cette différence importante limite la gamme de température de vie. En effet, plus la température corporelle est basse, plus le besoin en oxygène est important. Ainsi, les organismes ectothermes ne vont plus pouvoir maintenir un niveau d'activité suffisant en dessous d'une certaine température. Les endothermes, eux, ne sont pas confrontés à ce problème, puisque la production de chaleur interne leur permet de maintenir leur température corporelle au dessus de la température de l'eau, mais cela au prix d'une très forte augmentation de leur métabolisme. Ainsi, en étudiant la répartition géographique de groupes d'animaux, il est possible d'estimer leur stratégie de thermorégulation.

Il existe actuellement environ 70 espèces de reptiles marins ectothermes : (1) 62 espèces de serpents de mer ; (2) 7 espèces de tortues de mer ; (3) une espèce de crocodile (*Crocodylus porosus*) partiellement marin ; et (4) une espèce d'iguane (*Amblyrhynchus cristatus*, l'iguane marin des Galápagos).

Si l'on s'intéresse à la répartition actuelle de ces espèces, on constate qu'aucun de ces reptiles marins ne vit au dessus de 60° de latitude (Fig. 5.19). De plus, entre 40 et 60°, les observations sont rares et souvent dues à des migrations saisonnières durant la période chaude. Toutes les régions où les reptiles marins peuvent être observés durant toute l'année, se situe en dessous de 40° de latitude, aussi bien dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud. A partir de l'étude du gradient latitudinal de température de l'eau de mer, ces latitudes, entre 40°S et 40°N, correspondent à des températures moyennes annuelles de l'eau supérieures à 13°C (Fig. 1.7). Cette valeur limite de température correspond à la température moyenne annuelle limite de survie observée chez les crocodiles terrestres (Amiot *et al.*, 2004). Entre 40° et 60° de latitude, la température peut occasionnellement dépasser 13°C, ce qui permet des migrations saisonnières. La tortue-luth (*Dermochelys coriacea*) est le seul reptile marin actuel qui possède une stratégie de thermorégulation légèrement différente, la gigantothermie. Ces animaux, bien qu'ectothermes, sont capables de maintenir leur température à une valeur plus élevée que celle de l'eau de mer pendant

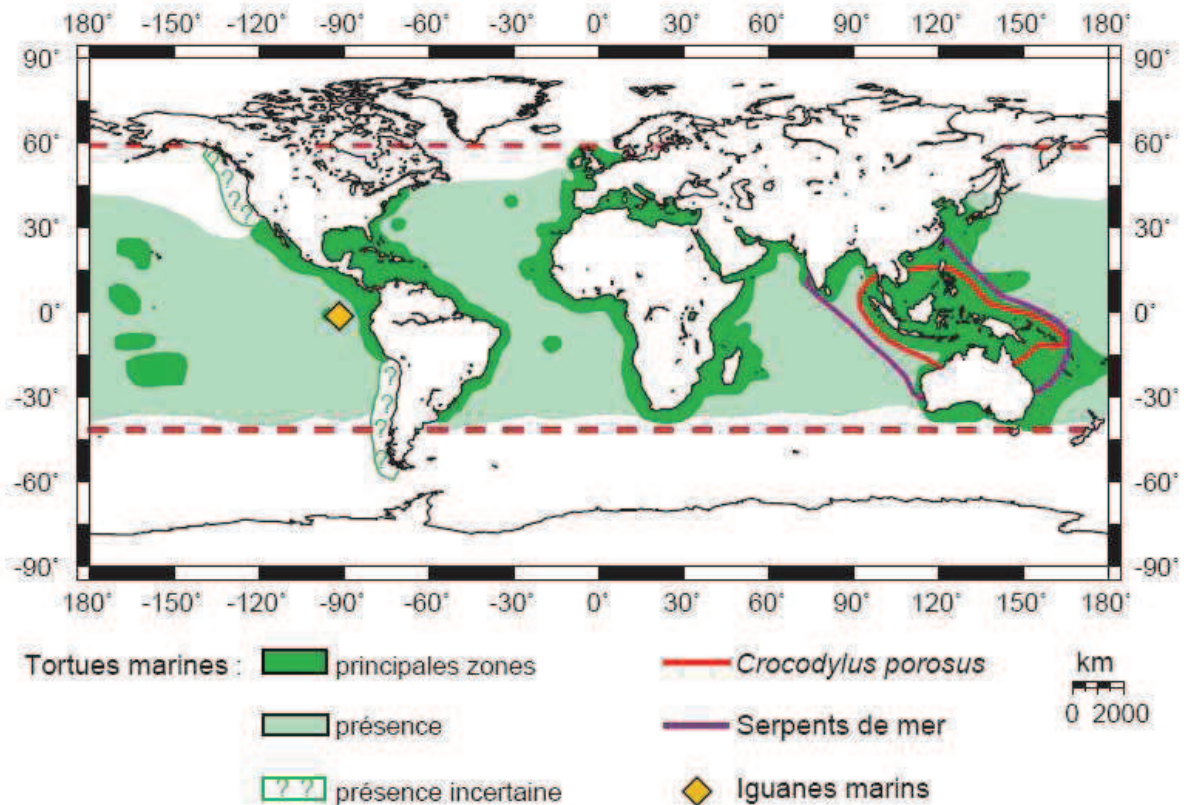


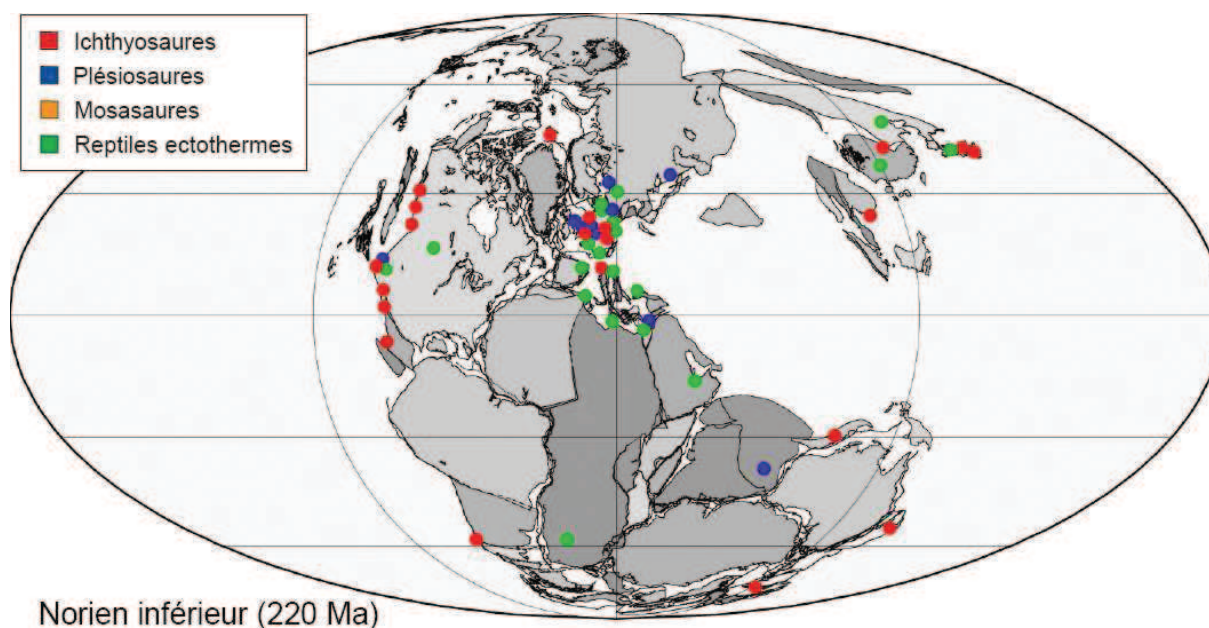
FIGURE 5.19 – Répartition géographique des différentes espèces de reptiles marins actuels.

quelques temps grâce à leur masse et l’inertie thermique. Cependant, comme le montre la répartition de la tortue-luth, semblable à celle des autres reptiles marins, cette stratégie ne permet pas de vivre pendant de longues périodes dans un milieu froid car elle nécessite un apport régulier de chaleur. Il est fortement probable que la gigantothermie serve principalement à permettre de longues plongées à fortes profondeurs où la température est beaucoup plus faible qu’en surface (Reid, 1997). En effet, les tortues-luth peuvent plonger jusqu’à 1200 mètres de profondeur où la température peut atteindre 5°C.

Il semble cohérent de faire l’hypothèse que la stratégie de thermorégulation des reptiles marins ectothermes du Mésozoïque ait été similaire à celle des reptiles marins actuels, avec une répartition géographique limitée par les isothermes 13°C. En représentant la répartition paléogéographique des reptiles ectothermes pour les différentes périodes du Mésozoïque, il est possible de reconstituer la position approximative de ces isothermes, et éventuellement de comparer ces résultats avec des reconstitutions de paléotempératures et de gradients latitudinaux. De multiples références bibliographiques ont été consultées afin d’obtenir la meilleure précision possible pour les aires de répartition des différents groupes de reptiles (e.g. Benton & Spencer, 1995 ; Motani, 1999 ; Rieppel, 1999 ; Sander, 2000 ; Nicholls & Manabe, 2001 ; Bardet & Pereda-Suberbiola, 2002 ; Bardet *et al.*, 2003 ; Kear,

2003 ; Motani ; Forest ; Everhart & Lewis). Les reptiles mésozoïques ont été séparés en quatre groupes : (1) les ichthyosaures ; (2) les plésiosaures ; (3) les mosasaures ; (4) les crocodiles, les tortues, les pachypleurosaures, les nothosaures et les placodontes. La stratégie de thermorégulation des pachypleurosaures, nothosaures et placodontes semble avoir été identique à celle des reptiles actuels, notamment d'après des données histologiques (de Buffrénil *et al.*, 1989) et sur leur mode de vie (Rieppel, 1999).

La plupart des données proviennent d'Europe ou d'Amérique du Nord. Ce biais paléontologique dû à la répartition des fouilles limite la précision de la détermination des latitudes limite des reptiles ectothermes. De plus, pour certaines périodes, les données concernant les crocodiles et tortues ont été difficiles à trouver et leur faible nombre augmente la difficulté pour établir ces limites. Quand de nombreuses découvertes ont été réalisées dans une zone géographique restreinte, un seul point est conservé pour ne pas surcharger les cartes. Les 482 données ainsi obtenues ont été placées sur des reconstitutions paléogéographiques de Lawver *et al.* (2002) (Fig. 5.20-22).



**FIGURE 5.20** – Répartition paléogéographique des différents groupes de reptiles marins au cours du Trias (fond de carte : Lawver *et al.*, 2004).

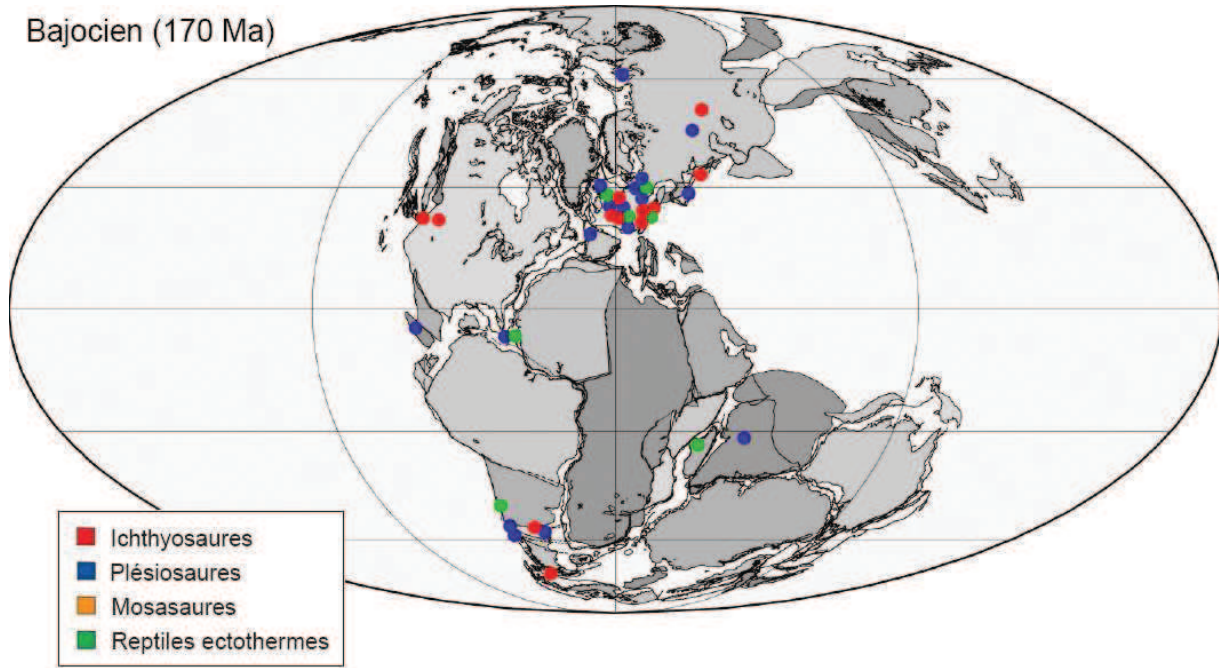


FIGURE 5.21 – Répartition paléogéographique des différents groupes de reptiles marins au cours du Jurassique (fond de carte : Lawver *et al.*, 2004).

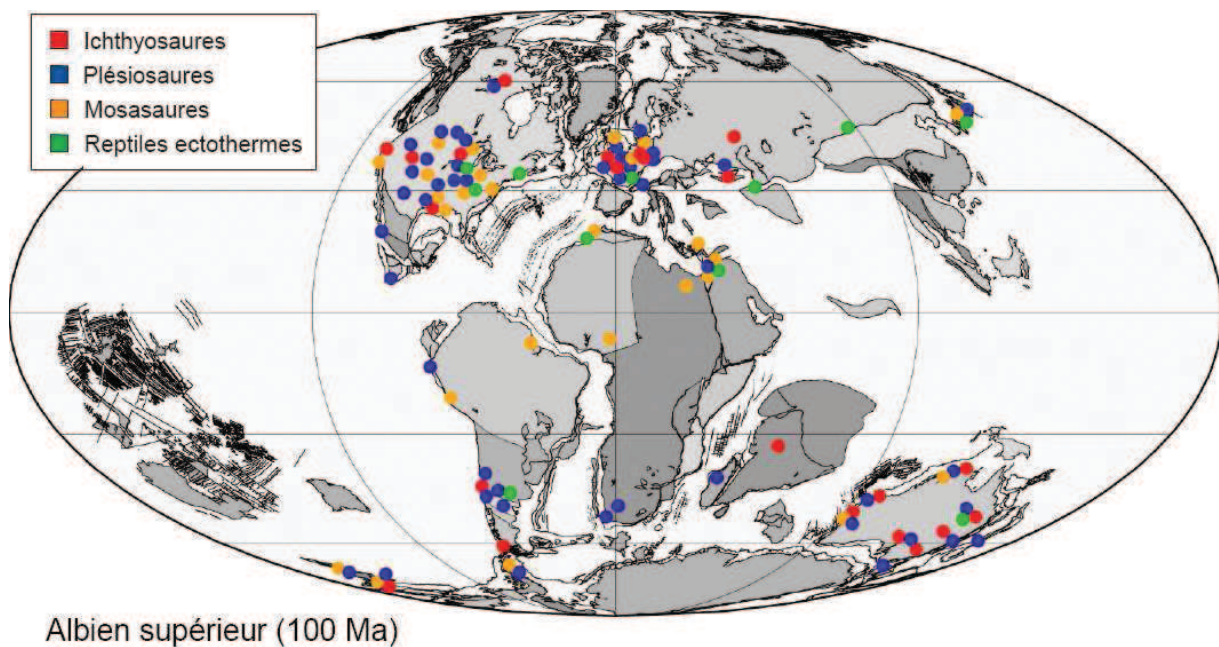
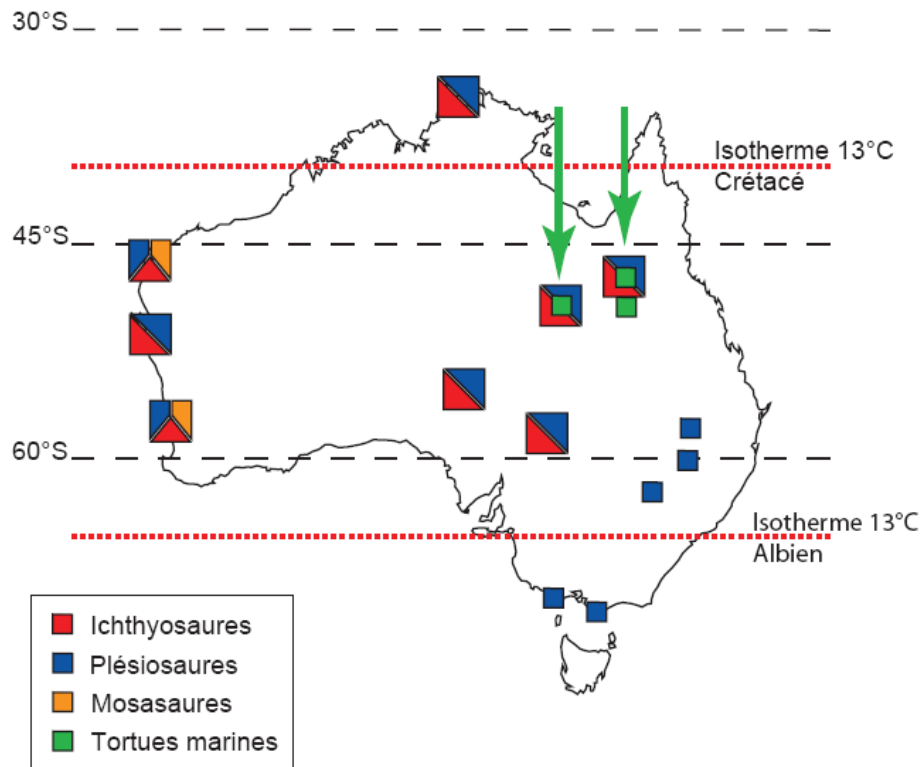


FIGURE 5.22 – Répartition paléogéographique des différents groupes de reptiles marins au cours du Crétacé (fond de carte : Lawver *et al.*, 2004).



On peut constater sur ces cartes paléogéographiques que les reptiles considérés comme ectothermes (crocodiles, tortues, placodontes, pachypleurosaures et nothosaures) ne sont jamais présents au-dessus de 50° de latitude (à l'exception de tortues de l'Albien d'Australie). Au contraire, des spécimens d'ichthyosaures, de plésiosaures et de mosasaures ont été trouvés au-delà de cette latitude limite. Les paléolatitudes maximales auxquelles ces trois groupes ont été retrouvés sont respectivement : 85°, 75° et 82°. Si ces découvertes de spécimens à haute latitude restent relativement rares, c'est probablement dû au fait que les continents situés au-dessus de 60° de latitude à l'époque correspondent à des zones peu explorées du point de vue paléontologique à cause de conditions climatiques actuelles difficiles (Antarctique, Sibérie, Grand Nord canadien, Groenland). Cependant, l'étude des gisements australiens ou argentins, bien que relativement récente, a permis de nombreuses découvertes.

L'étude de ces répartitions paléobiogéographiques semble donc indiquer que les ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures n'étaient pas limités, contrairement aux reptiles ectothermes par l'isotherme 13°C. Cette constatation est confirmée par l'étude plus détaillée de la répartition géographique et stratigraphique des reptiles marins australiens du Crétacé. Au cours du Crétacé inférieur, l'Australie se situe au-delà de 50°S de latitude. Pendant cette période, les gisements australiens n'ont révélé aucun reste de tortue ni de crocodile, alors qu'au contraire, des fossiles d'ichthyosaures et de plésiosaures ont été retrouvés dans différents gisements. Si l'on utilise les gradients latitudinaux de température de l'eau de mer établis par Pucéat *et al.* (2003) pour cette période du Mésozoïque, on constate que la limite de 13°C de température moyenne annuelle se situe approximativement vers 45° de latitude, ce qui coïncide avec l'absence de crocodiles et de tortues. Cependant, le climat s'est réchauffé au cours de l'Albien supérieur et du Cénomaniens. L'isotherme 13°C atteint durant cet intervalle une latitude d'environ 60°. Dans les gisements australiens situés entre 40 et 60° de paléolatitudes, on observe l'apparition de chéloniens, notamment des Protostégidés, alors que ces animaux restent absents des gisements situés au-delà de 60°S (Fig. 5.23). La répartition des ichthyosaures et plésiosaures, quant à elle, n'est pas affectée par ces variations climatiques. Lorsque le climat va de nouveau refroidir au cours du Turonien, la composition des gisements va redevenir identique à celle des sites pré-Albien et les tortues vont à nouveau disparaître de la faune locale (Kear, 2003). Il semble donc que contrairement aux chéloniens ectothermes, les ichthyosaures et les plésiosaures furent capables de maintenir leur température corporelle au-dessus de celle de l'eau ambiante, s'affranchissant ainsi de la limite de 13°C de température moyenne annuelle. Le type exact de thermorégulation est impossible à déterminer d'après ces données, mais une gigantothermie est difficilement envisageable. En effet, pour maintenir une température plus élevée que



**FIGURE 5.23** – Répartition paléogéographique des reptiles marins des gisements d’Australie au Crétacé, et déplacement vers le sud des faunes de tortues marines au cours du réchauffement de l’Albien-Cénomanien (vert). Les valeurs indiquées correspondent à des paléolatitudes.

celle de l’eau sans production de chaleur, grâce à sa masse, un animal doit pouvoir bénéficier assez fréquemment de températures plus élevées, ce qui est difficilement envisageable dans des eaux à 7-9°C ou à des latitudes supérieures à 80°. Comme vu précédemment dans le cas de la tortue-luth, la gigantothermie est principalement utile chez les organismes marins pour maintenir une température compatible avec le métabolisme lors des plongées à forte profondeur.

## 5.2 - MATERIEL ET METHODES

### 5.2.1 - Description du matériel étudié

Les plésiosaures, ichthyosaures et mosasaures sont trois groupes de reptiles marins ayant complètement disparu depuis au moins 65 Ma. Des équations de fractionnement phosphate-eau ont été déterminées chez les crocodiles et tortues actuels (Barrick *et al.*, 1999 ; Amiot *et al.*, 2007 ; Coulson *et al.*, 2008). Cependant, différents indices semblent indiquer que les ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures n’étaient pas ectothermes comme les reptiles actuels mais plutôt endothermes, or la température corporelle et la physiologie influent sur le fractionnement isotopique. Afin de reconstituer leur

thermophysiologie, un premier groupe d'échantillons a été analysé dans le but d'étudier la physiologie de ces trois groupes de reptiles du Mésozoïque, alors que deux spécimens ont été multi échantillonnés afin de vérifier l'enregistrement de variations saisonnières le long de l'axe de croissance de la dent.

Les restes fossiles qui ont été analysés au cours de cette étude proviennent de dix sites différents. Les spécimens les plus anciens proviennent du Trias inférieur de Colombie Britannique (Canada). Le gisement, appelé Ganoïd Ridge (Cirque D) appartient stratigraphiquement au Vega-Phroso Siltstone Member de la Sulphur Mountain Formation. L'étude des faunes d'invertébrés a permis de dater ces couches de l'Olenekien. Cette formation de 225-250 mètres d'épaisseur est composée de calcaires, de schistes siliceux et de quelques bancs de grès fin. Ces dépôts sédimentaires se sont déposés dans un environnement de mer ouverte, relativement profonde (Pell, 1992). Depuis sa découverte en 1947, la Ganoïd Ridge a livré de nombreux restes de poissons, d'où son nom, mais également d'ichthyosaures. Sur les quatre spécimens analysés, trois ne sont pas identifiables au niveau du genre. Le type d'écailles particulier permet d'identifier le spécimen SM6 comme un fragment de *Parasemionotidae*, même si le crâne est manquant, et seule une partie de ce qui semble être la nageoire dorsale est visible (Fig. 5.24d). SM5 est nettement moins bien conservé, ce qui ne permet pas de dépasser le niveau *Osteichthyes* (Fig. 5.24c). En ce qui concerne les restes fossiles d'ichthyosaures, le spécimen SM3 correspond à un fragment de mandibule, probablement le dentaire (Fig. 5.24b). On peut dénombrer 13 dents ou empreintes de dents dans la matrice. Les dents sur la partie antérieure du dentaire sont coniques, fines et pointues avec des stries visibles au niveau des empreintes, alors que les dents postérieures sont arrondies et bulbeuses. Ce type d'hétérodontie était fréquent chez les formes triasiques, et parmi les genres identifiés dans les dépôts de la Sulphur Mountain Formation, *Utatusaurus*, *Grippia*, *Phalarodon* et probablement *Parvinator* possédaient cette caractéristique (Sander, 2000). Le fragment de dentaire est incomplet et ne présente pas de caractéristiques qui pourraient permettre l'identification du genre. L'échantillon SM1 est un fragment de mâchoire supérieure, composé du prémaxillaire portant trois dents et probablement d'un fragment de maxillaire (Fig. 5.24a). Ces restes fossiles ont été attribués à *Phalarodon*, un ichthyosaure triasique proche de *Mixosaurus*. D'ailleurs, selon certains auteurs, ces deux genres pourraient être synonymes (Motani, 1999). La petite taille des dents et leur mauvais état de préservation ont nécessité de réaliser des prélèvements sur dent totale (émail et dentine) afin d'obtenir suffisamment de matière pour réaliser l'analyse. A titre de comparaison, des prélèvements d'os ont été réalisés pour les deux spécimens d'ichthyosaures (SM2 et SM4). Dans le cas des restes de poissons, l'absence de dents et de fragments crâniens ont nécessité de réaliser les analyses sur des fragments d'écailles décollés de la matrice. L'échantillon SM3

contient également un fragment de coquille de bivalve qui n'a pas été analysé à cause de son fort degré de recristallisation.

Une dent de requin appartenant au genre *Hybodus*, ainsi qu'une dent de plésiosaure indéterminé, provenant du hameau de Sorel, sur la commune de Damouzy (Ardennes, France) ont également été analysées (Fig. 5.24e-f). La présence d'ammonites appartenant à l'espèce *Arnioceras cf oppeli*, caractéristiques de la zone à *Semicostatum*, ayant été trouvée dans les mêmes niveaux cela permet de donner un âge Sinémurien inférieur à ces spécimens (P. Hantzpergue, pers. comm.). L'affleurement, en lui-même, est constitué d'alternance marno/argilo – calcaire. L'abondance de restes de bivalves (gryphées, *Pinna*), ainsi les structures sédimentaires (bancs irréguliers, bases érosives, tempestites) indiquent un milieu littoral peu profond (G. Suan, pers. comm.).

Le gisement de Hières-sur-Amby dans l'Isère (France) est daté du Toarcien. La dent d'ichthyosaure HI1 provenant de ce site est en très mauvais état de préservation mais présente cependant des caractéristiques identifiables (Fig. 5.24g). Contrairement aux dents de la majorité des ichthyosaures, qui sont coniques, cette dent possède deux arêtes parallèles à l'axe de la dent, ce qui les place parmi la guildes Cut définie par Massare (1987). Chez les ichthyosaures, pour l'instant, seules certaines espèces de deux genres possèdent ce genre de dentition : ces espèces appartiennent aux genres *Temnodontosaurus* et *Leptopterygius* qui, tous deux, existaient au Toarcien. Le diamètre maximal de la dent de Hières-sur-Amby est de 15 mm, mais la base est manquante. D'après la taille de cette dent, il semble plus probable de la rattacher au genre de plus grande taille : *Temnodontosaurus* (9 à 10 mètres de long) plutôt qu'à *Leptopterygius* (4 mètres de long). De plus, McGowan (1994), sur un crâne de *Temnodontosaurus* de 810 mm de long (le crâne chez l'adulte mesure entre 950 et 2050 mm), donne une longueur de la base de la racine à l'apex de la dent de 45 mm. Chez HI1, seule une partie de la couronne est préservée et mesure déjà plus de 25 mm. Il est donc probable que cette dent, d'après sa taille, appartienne au genre *Temnodontosaurus*.

Le gisement de Crussol dans l'Ardèche (France), situé à proximité de Valence, est daté de l'Oxfordien moyen et correspond à un environnement de type offshore supérieur distal, en dessous de la zone photique (Lécuyer *et al.*, 2003a). Les restes fossiles analysés proviennent du requin Synechodontiformes *Sphenodus longidens*, et d'un pliosaure indéterminé (Fig. 5.24h-i). Ces spécimens proviennent plus précisément de la zone supérieure à *A. polyplocus*. Encore une fois, la petite taille des dents de poissons a nécessité de réaliser les analyses sur dent totale.

**FIGURE 5.24** →

Sulphur Mountain Formation (Colombie Britannique, Canada ; Olenekien) :

- (a) *Phalarodon* sp.
- (b) Ichthyosauria *indet.*
- (c) Osteichthyes *indet.*
- (d) Parasemionotidae *indet.*

Sorel (Ardennes, France ; Sinémurien) :

- (e) Plesiosauria *indet.*
- (f) *Hybodus* sp. après dégagement – (f') avant dégagement

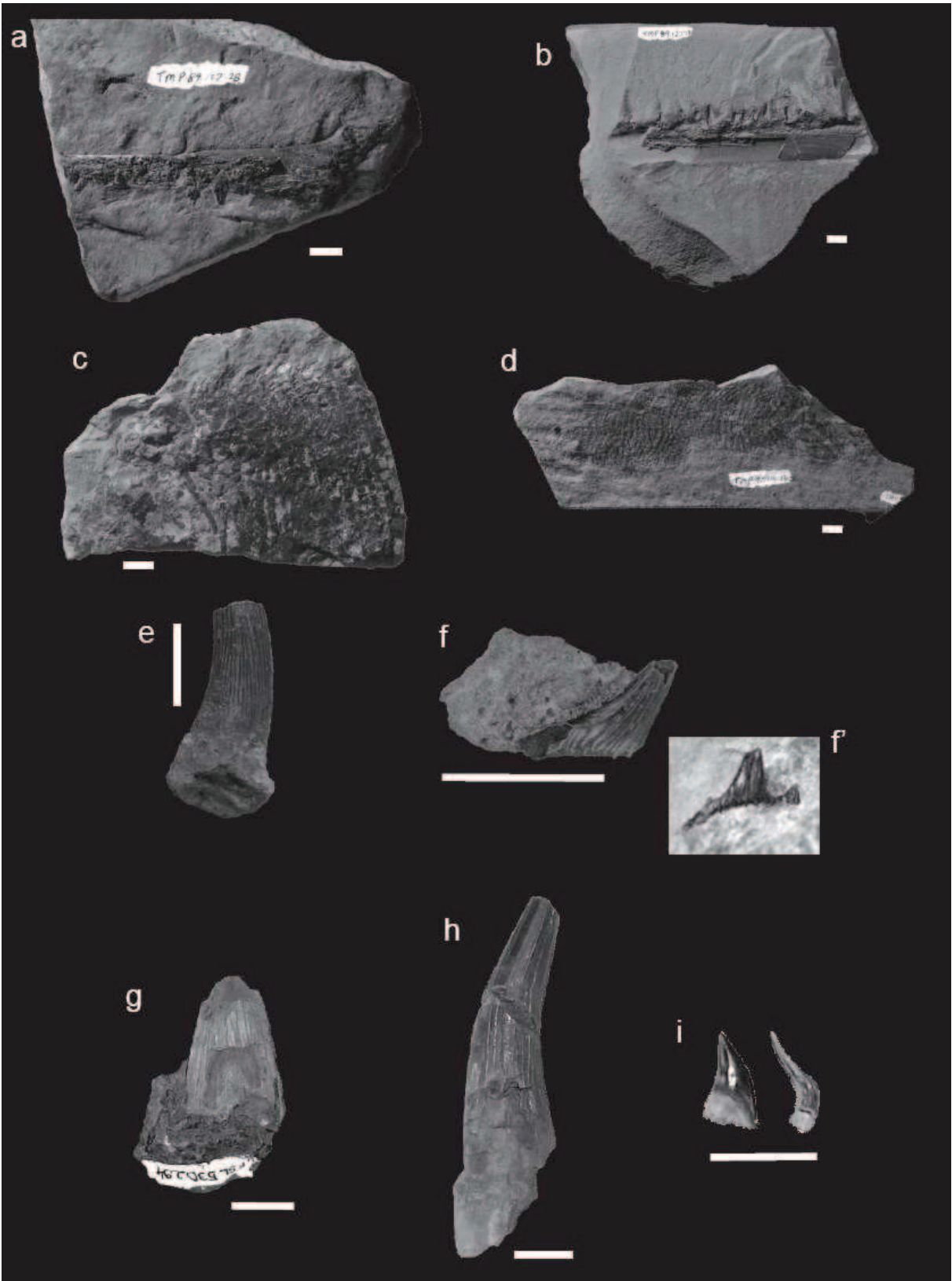
Hières-sur-Amby (Isère, France ; Toarcien) :

- (g) *Temnodontosaurus* sp.

Crussol (Ardèche, France ; Oxfordien) :

- (h) Pliosauroida *indet.*
- (i) *Sphenodus longidens*

*Echelle : 1 cm.*



Une dent de sélacien provenant des couches du Callovien supérieur de la falaise de Vaches-Noires, dans le Calvados (France) a également été analysée (Fig. 5.25a). Ce gisement correspond à un milieu de dépôt de type offshore supérieur en dessous de la zone photique, comme dans le cas du site de Crussol (Lécuyer *et al.*, 2003a).

La Lower Kimmeridge Clay (Kimméridgien inférieur) a livré de nombreux restes de vertébrés marins (Benton & Spencer, 1995 ; Taylor & Benton, 1986). Les restes analysés proviennent de la Blue Circle Cement Clay Quarry, à proximité de Westbury, dans le Wiltshire (Grande-Bretagne) et ont été prélevé au niveau de la zone à *Eudoxus*, qui correspond à une période de transgression (Taylor & Sellwood, 2002) et à une mer relativement profonde (Brookfield, 1973). Quatre écailles ganoïdes de *Lepidotes*, recouvertes d'émail, et deux dents d'ichthyosaures ont été analysées (Fig. 5.25b-d). Cependant, ces deux derniers spécimens sont cassés à la base de la couronne et seul KC2 présente une portion d'émail. Il a donc été nécessaire de prélever également de la dentine pour pouvoir effectuer des analyses.

Les échantillons de la Toolebuc Formation proviennent de Dover Station, à proximité de Bouvia dans le Queensland (Australie). Ce gisement est daté de l'Albien supérieur et correspond à un épisode transgressif dans le bassin d'Eromanga (McMinn & Burger, 1986). Les dents analysées appartiennent à un poisson téléostéen et à un Elasmosauridae indéterminés (Fig. 5.25j-k).

**FIGURE 5.25** →

Vaches-Noires (Calvados, France ; Callovien) :

(a) *Chondrichthyes indet.*

Westbury (Wiltshire, Angleterre ; Kimméridgien) :

(b) *Ophthalmosaurus ?*

(c) *Ophthalmosaurus ?*

(d) *Lepidotes sp.*

Cambridge (Cambridgeshire, Angleterre ; Albien) :

(e) *Platypterygius sp.*

(f) *Platypterygius sp.*

(g) *Platypterygius sp.*

(h) *Polyptychodon sp.*

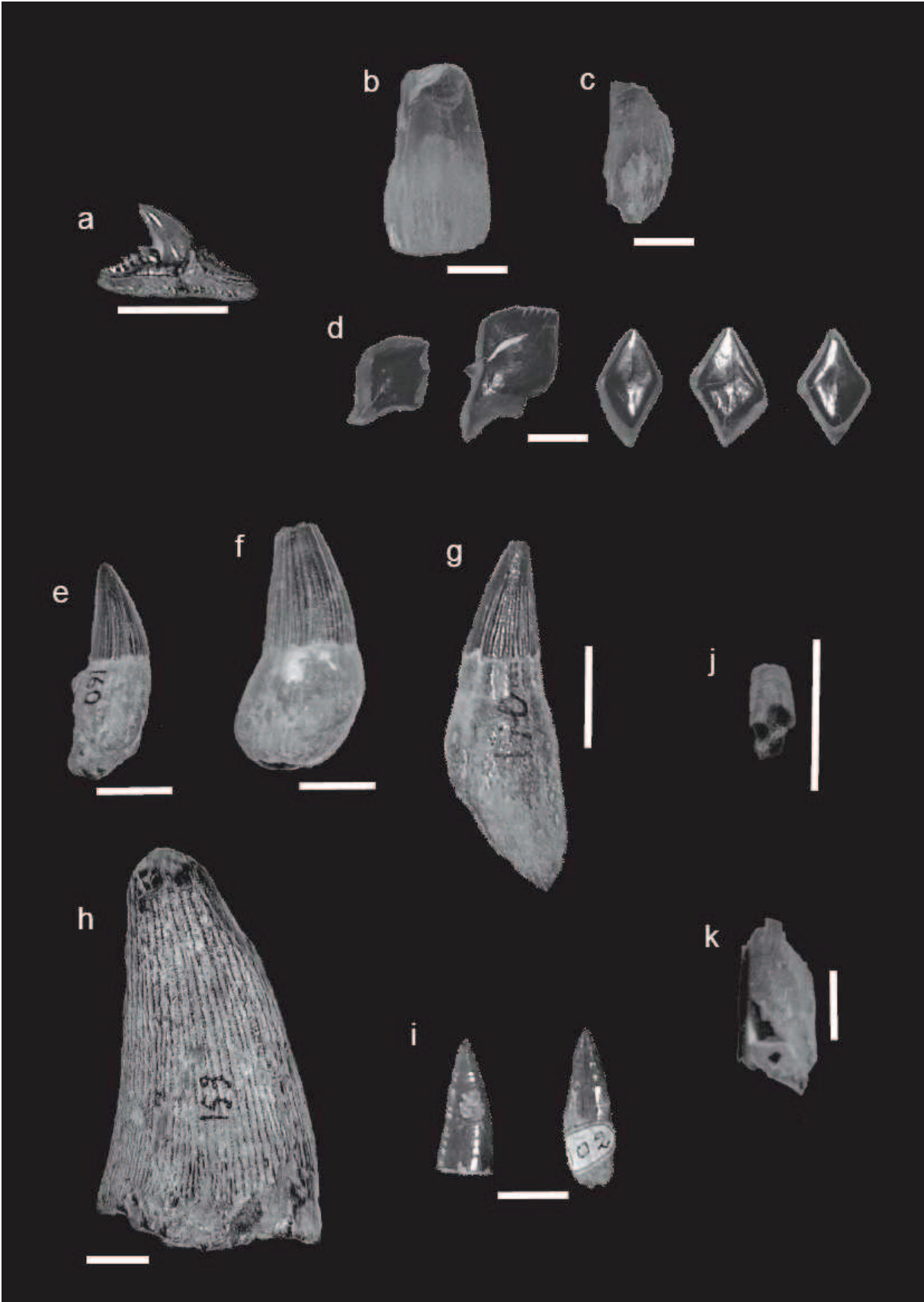
(i) *Saurocephalus lanciformis*

Toolebuc Formation (Queensland, Australie ; Albien)

(j) Elasmosauridae *indet.*

(k) Elasmosauridae *indet.*

*Echelle : 1 cm.*





Les spécimens provenant du Cambridge Upper Greensand sont très bien conservés. La datation de cette formation qui affleure principalement dans la région de Cambridge (Grande-Bretagne) a longtemps posé problème (Unwin, 2001). Les fossiles sont trouvés dans des roches datant du Cénomaniens, mais cette position est due à des remaniements. Les restes fossiles semblent provenir en réalité du Gault, d'âge Albien terminal. Les spécimens provenant de ces niveaux présentent fréquemment des recristallisations de phosphates, ce qui pourrait éventuellement détruire le signal isotopique. Cependant, dans le cas des échantillons qui ont été analysés, l'état de préservation est très bon et il n'y a pas de traces de recristallisation. Toutes les découvertes de restes d'ichthyosaures crétacés en Europe sont attribuées à *Platypterygius*. Les deux seuls autres genres d'ichthyosaures connus au Crétacé, *Maiaspondylus* et *Caypullisaurus*, ont été découverts respectivement uniquement au Canada et en Argentine. Les trois dents d'ichthyosaures ayant été analysées (Fig. 5.25e-g) ont des sections de forme variable le long de l'axe de la dent. La couronne est de section circulaire, le haut de la racine présente une section plus allongée et la base de la racine montre une section rectangulaire. Cette particularité est un caractère des ichthyosaures du Crétacé, mais pas de l'espèce *Platypterygius campylodon* (Bardet, 1990). Il semble donc logique d'attribuer ces dents à *Platypterygius sp.* Les autres restes analysés sont deux dents de poissons appartenant à l'espèce *Saurocephalus lanciformis* et une dent massive de *Polyptychodon*, un pliosaure (Fig. 5.25h-i). Seules les dents de reptiles marins étaient de taille suffisante pour prélever uniquement l'émail.

Les spécimens provenant du site d'Ullstorp, dans le bassin de Kristianstad (Suède) proviennent de la zone à *G. granulataquadrata* et sont datés du début du Campanien inférieur. Parmi les quatre dents de requins analysées, deux appartiennent au genre *Squalicorax* et les deux dents restantes à des Lamniformes indéterminés (Fig. 5.26f-i). Deux fragments de dents de plésiosaures et trois fragments de dents de mosasaures ont également été échantillonnés (Fig. 5.26a-e). Le milieu de dépôt de ce gisement correspond à un environnement côtier, peu profond et de haute énergie comme le montre l'intercalation de dépôts de tempête et de période calme (Sandström, 2001).

Le gisement de Åsen dans le bassin de Kristianstad (Suède) est constitué de grès, et de calcarénites, et est daté de la fin du Campanien inférieur. Les restes fossiles analysés proviennent de la zone à *Belemnellocamax mammillatus*. Quatre dents de requins ont été étudiées, deux dents appartiennent à l'espèce *Squalicorax kaupi*, une dent au genre *Carcharias* et la dernière à un Lamniforme indéterminé (Fig. 5.26n-q). Les restes de dents de plésiosaures et de mosasaures analysés sont trop fragmentaires pour permettre une identification (Fig. 5.26j-m). D'après l'enregistrement de nombreuses tempêtes, ayant entraîné la formation de conglomérats composés de fragments de bélemnites, de coquilles et

de roches cristallines, le milieu de dépôt correspond à un environnement à proximité des côtes (Erlström & Gabrielson, 1992).

Plusieurs dents provenant de la couche III des phosphorites du bassin des Oulad Abdoun (Maroc) ont également été analysées. Ce site est daté du Maastrichtien et livre de très nombreux restes de poissons et de reptiles marins (Arambourg, 1952 ; Noubhani & Cappetta, 1997 ; Cavin *et al.*, 2000 ; Bardet *et al.*, 2004). Cinq restes de poissons ont été étudiés : deux dents de *Cretalamna*, une dent de *Squalicorax?*, une dent de *Lepidotes* et un fragment d'os de téléostéen indéterminé (Fig. 5.27e-i). Les trois dents d'élasmosaures et la dent de mosasaure qui ont également été analysés n'ont pu être attribuées avec plus de précision (Fig. 5.27a-d).

Le gisement de la carrière ENCI-Maastricht B.V. (Pays-Bas) appartient à la Guipen Formation, et plus précisément au Lanaye Member. Ce niveau appartient au stratotype du Maastrichtien et a été daté à 66,1 Ma (Vonhof & Smit, 1996). Ce dépôt correspond à un environnement côtier peu profond et s'est déposé lors d'un épisode transgressif (Schiøler *et al.*, 1997). Une dent de requin de l'espèce *Squalicorax pristodontus* a été analysée (Fig. 5.26t), ainsi que deux dents du mosasaure *Prognathodon saturator* (Fig. 5.26r-s). Des marques de dents et des dents isolées de *Squalicorax* sur un squelette de *Prognathodon saturator*, provenant de ce niveau, ont permis de mettre en évidence l'activité de charognards de ces requins sur les carcasses de mosasaures (Dortangs *et al.*, 2002).

**FIGURE 5.26** →

Ullstorp (Skåne, Suède ; Campanien) :

- (a) Mosasauridae *indet.*
- (b) Mosasauridae *indet.*
- (c) Mosasauridae *indet.*
- (d) Plesiosauria *indet.*
- (e) Plesiosauria *indet.*
- (f) Lamniformes *indet.*
- (g) Lamniformes *indet.*
- (h) *Squalicorax sp.*
- (i) *Squalicorax sp.*

Åsen (Skåne, Suède ; Campanien) :

- (j) Mosasauridae *indet.*
- (k) Mosasauridae *indet.*
- (l) Plesiosauria *indet.*
- (m) Plesiosauria *indet.*
- (n) *Carcharias sp.*
- (o) Lamniformes *indet.*
- (p) *Squalicorax kaupi*
- (q) *Squalicorax kaupi*

Maastricht (Limburg, Pays-Bas ; Maastrichtien) :

- (r) *Prognathodon saturator*
- (s) *Prognathodon saturator*
- (t) *Squalicorax sp.*

*Echelle : 1 cm.*

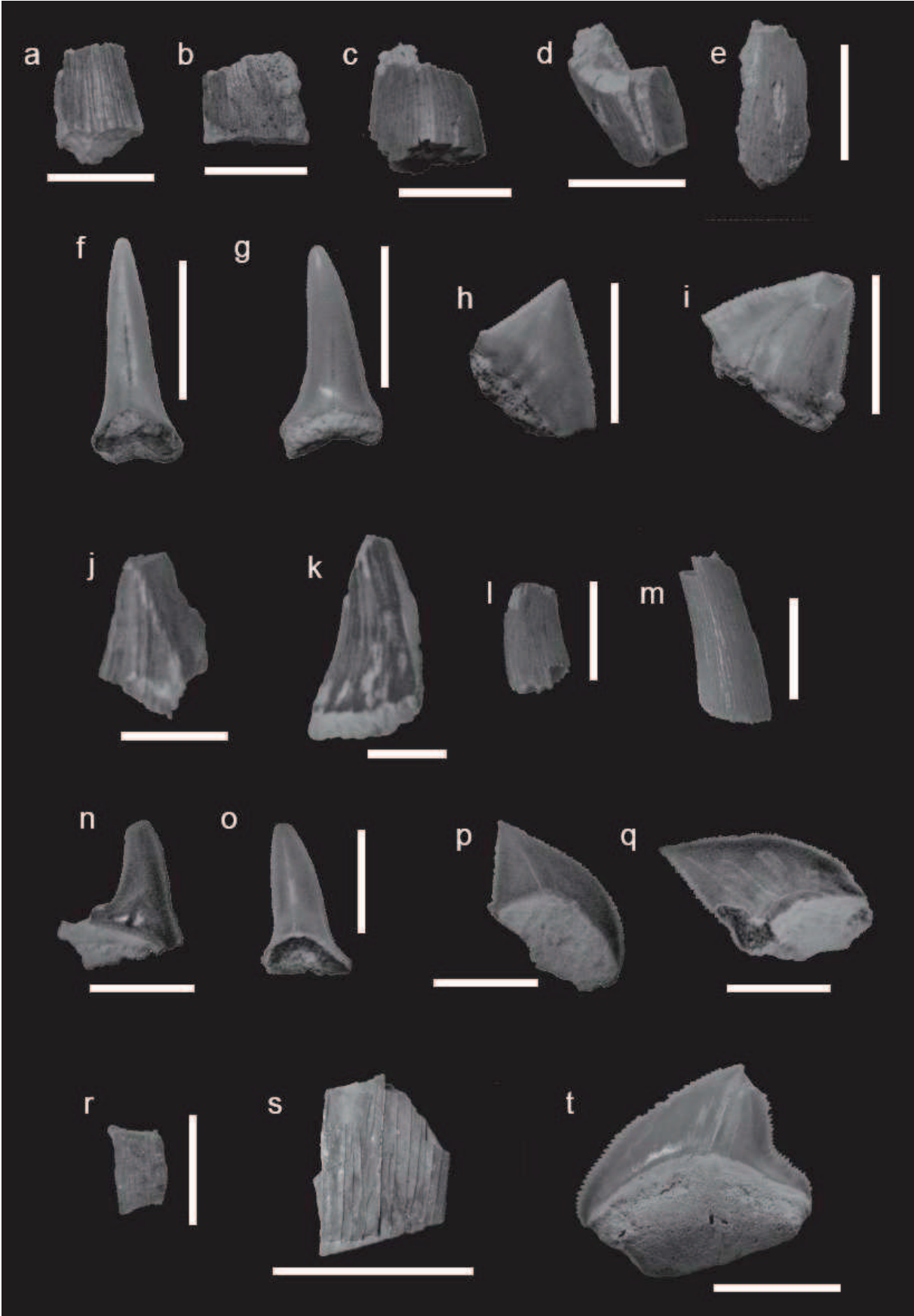
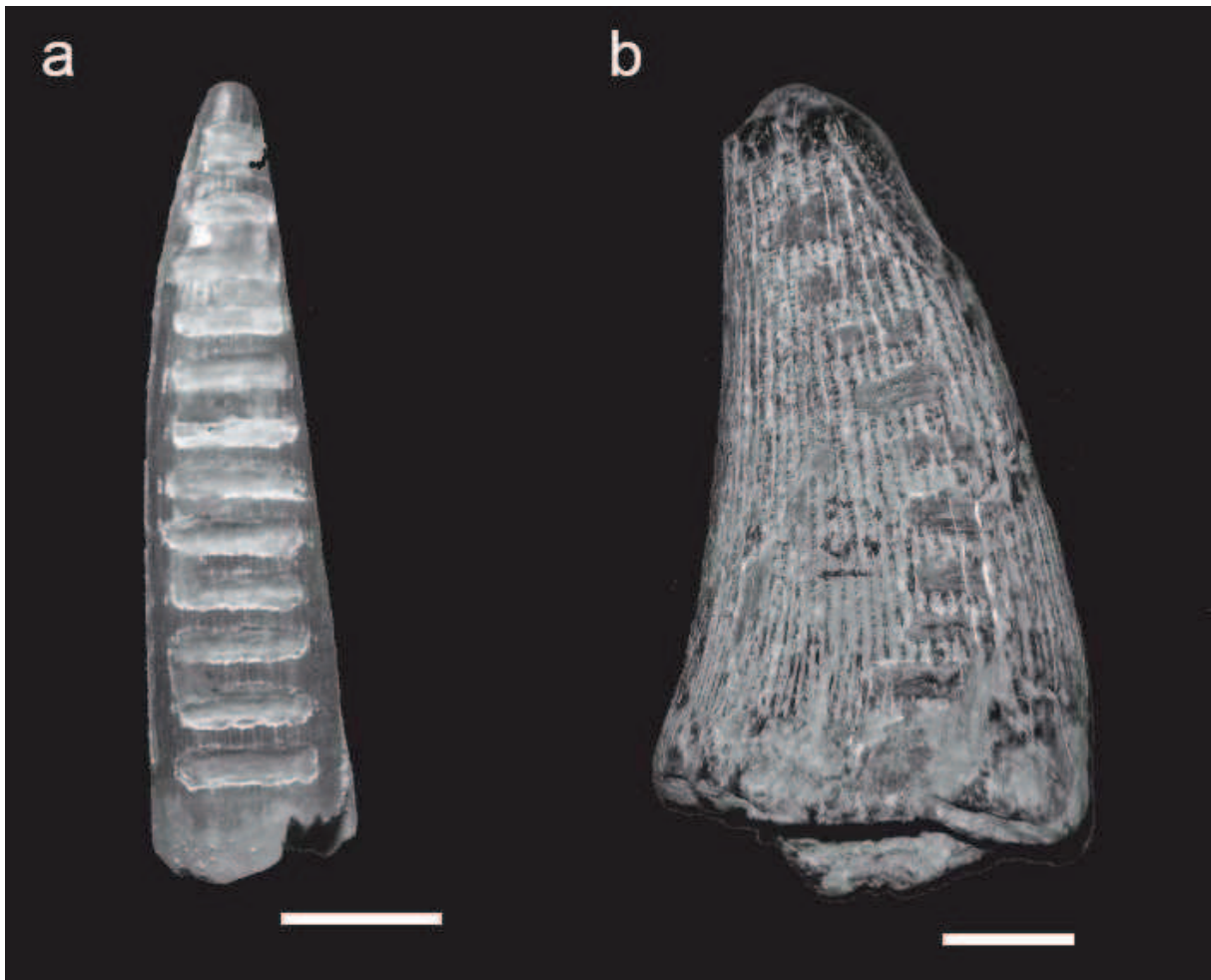


FIGURE 5.27 →

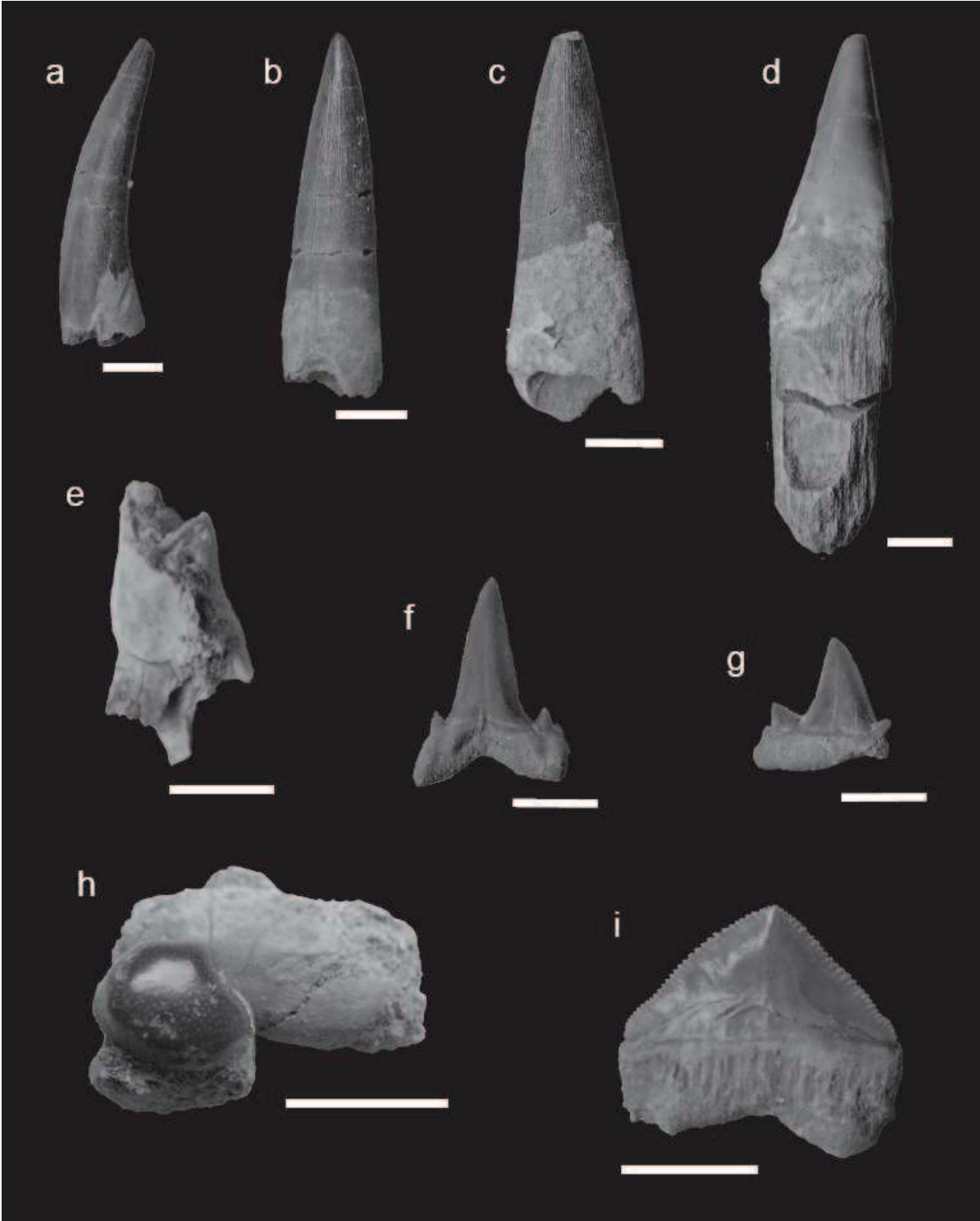
Oulad Abdoun (Maroc ; Maastrichtien) :

- (a) *Elasmosauridae indet.*
- (b) *Elasmosauridae indet.*
- (c) *Elasmosauridae indet.*
- (d) *Mosasauridae indet.*
- (e) *Osteichthyes indet.*
- (f) *Cretalamna sp.*
- (g) *Cretalamna sp.*
- (h) *Lepidotes sp.*
- (i) *Squalicorax sp. ?*

Echelle : 1 cm.



↑ FIGURE 5.28 – Dents de plésiosaures analysées provenant de (a) Oulad Abdoun (Maroc ; Maastrichtien) et (b) Cambridge (Angleterre ; Albien). Echelle : 1 cm.



### 5.2.2 - Analyses géochimiques

Au total, 48 dents, 6 écailles et 3 fragments d'os de poissons et de reptiles marins ont été analysés. Lorsque la taille de l'échantillon le permet, seul l'émail a été prélevé, en utilisant une microperceuse ©Dremel et un foret à pointe de diamant, sur toute la longueur de l'axe de la dent, de la racine à l'apex, afin d'éviter d'éventuelles variations saisonnières. Cependant, la taille de certaines dents ne permet pas d'obtenir suffisamment d'émail, et il est alors nécessaire de travailler sur un mélange émail/dentine. La poudre ainsi obtenue est broyée dans un mortier en agate afin d'obtenir une poudre fine et relativement homogène.

En plus de ces analyses, deux dents de plésiosaure, de grande taille et en bon état de préservation ont été échantillonnées en vue d'étudier les variations du  $\delta^{18}\text{O}$  le long de l'axe de croissance de la dent en vue d'observer d'éventuelles variations saisonnières (Fig. 5.28). Les prélèvements ont été réalisés depuis la racine jusqu'à l'apex selon la méthode habituelle, utilisée par exemple par Straight *et al.* (2004) pour étudier les variations du  $\delta^{18}\text{O}$  le long de dents de Tyrannosauridae de l'Alberta (Canada). La première dent échantillonnée de cette manière est une dent d'élasmosaure du Maastrichtien du Maroc, alors que la seconde est une dent de *Polyptychodon* provenant du Cambridge Upper Greensand et datant de l'Albien terminal, avec respectivement 12 et 9 prélèvements par dent.

Une partie des échantillons a été analysée en 2005. Les prélèvements d'apatite ont été convertis en cristaux de phosphate d'argent suivant le protocole décrit par Crowson *et al.* (1991) et légèrement modifié par Lécuyer *et al.* (1993). L'oxygène des cristaux d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  a ensuite été extrait sous forme de  $\text{CO}_2$  selon le protocole décrit par O'Neil *et al.* (1994) et légèrement modifié par Lécuyer *et al.* (1998). Les rapports isotopiques du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) et de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) du  $\text{CO}_2$  produit ont ensuite été mesurés au moyen d'un spectromètre de masse VG Prism™ en mode dual-inlet.

Le reste des échantillons a été analysé en 2008 en utilisant le protocole développé au cours de cette thèse (Chapitre 2) pour réaliser des analyses sur des petites quantités de phosphates. Les cristaux de phosphate d'argent obtenus ont été analysés selon le protocole décrit par Lécuyer *et al.* (2007). La pyrolyse est réalisée par un analyseur élémentaire EuroVector EuroEA3028-HT et le monoxyde de carbone ainsi produit est exporté par un flux continu d'hélium vers un spectromètre de masse GV Isoprim.

La reproductibilité des mesures a été vérifiée grâce à l'analyse répétée du standard SRM 120c (phosphorites naturelles du Miocène de Floride). Les analyses réalisées en 2005 ont donné une valeur de  $\delta^{18}\text{O}$  de  $21,69 \pm 0,07 \text{ ‰}$  ( $n=13$ ) et une valeur de  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-26,09 \pm 0,10 \text{ ‰}$  ( $n=43$ ) (Fig. 5.29). L'incertitude analytique sur cette série est de  $\pm 0,15 \text{ ‰}$ . En ce qui

concerne les analyses réalisées en 2008, l'analyse de SRM 120c a donné une valeur de  $\delta^{18}\text{O}$  de  $21,61 \pm 0,20 \text{ ‰}$  ( $n=22$ ), et l'incertitude analytique sur cette seconde série de mesure est de  $\pm 0,3 \text{ ‰}$  (Fig. 5.30). Les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  trouvées pour le standard SRM 120c sont très proches des valeurs obtenues par O'Neil *et al.* (1994) et Lécuyer *et al.* (2004).

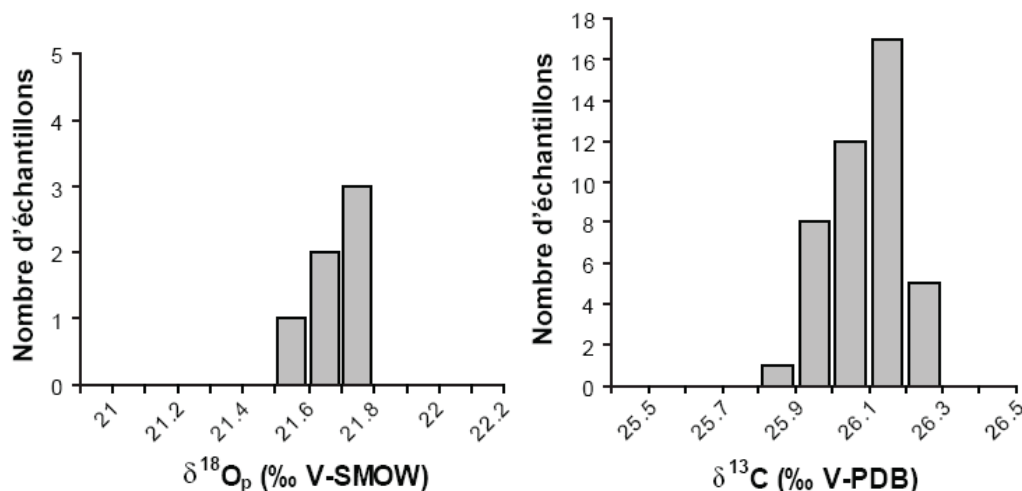


FIGURE 5.29 – Reproductibilité des échantillons de SRM 120c préparés selon le protocole de Lécuyer *et al.* (1993).

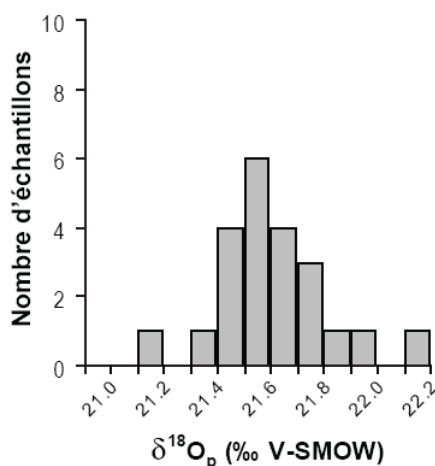


FIGURE 5.30 – Reproductibilité des échantillons de SRM 120c préparés selon le protocole de Bernard *et al.* (2009).

### 5.3 – RESULTATS

Les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  varient fortement d'un gisement à l'autre, de 15,4 ‰ pour un ichthyosaure de la Sulphur Mountain Formation jusqu'à 22,0 ‰ pour un poisson d'Åsen en Suède (Table 5.2). Si l'on observe les différents groupes de reptiles marins, on constate également des différences entre les gisements pour les ichthyosaures, depuis les valeurs les plus faibles pour la Sulphur Mountain Formation (15,4 à 16,8 ‰) et Hières-sur Amby



(15,7 ‰) aux valeurs les plus élevées pour la Kimmeridge Clay (19,1 à 20,0 ‰), en passant par des gisements présentant des valeurs intermédiaires comme l'Upper Greensand (18,5 à 18,9 ‰). En ce qui concerne les plésiosaures, on observe à nouveau des variations entre les sites, mais la gamme est plus restreinte, depuis la Toolebuc Formation (18,0 à 18,3 ‰) jusqu'à Ullstorp (20,1 ‰). Pour les mosasaures, le faible nombre de données explique la faible gamme de valeur, d'Ullstorp (18,8 à 19,2 ‰) au Maroc (19,9 ‰) en passant par Åsen (19,0 à 19,1 ‰) et Maastricht (19,3 à 19,8 ‰). On constate également que pour chaque gisement, les différences de  $\delta^{18}\text{O}$  entre individus du même taxon sont relativement faibles. De plus, dans le cas des deux dents de plésiosaures multi-échantillonnées les valeurs varient entre 18,6 et 20,5 ‰ dans le cas de la dent marocaine et entre 19,0 et 21,8 ‰ pour la dent provenant de l'Upper Greensand (Table 5.3).

Les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  des dents, écailles et os de poissons du Jurassique et du Crétacé varient dans une gamme relativement restreinte (entre 19,4 et 22,0 ‰) et qui correspond aux gammes de variations observées par Lécuyer *et al.* (2003a) et Pucéat *et al.* (2003). Seules une dent de poisson du gisement oxfordien de Crussol et les écailles des poissons du Trias de la Sulphur Mountain donnent des valeurs en dehors de cette gamme, respectivement 16,6 ‰ et entre 15,8 et 16,0 ‰ (Table 5.2).

En comparant les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  des différents groupes pour chaque gisement, on observe de manière quasi-systématique un écart entre le  $\delta^{18}\text{O}$  des reptiles marins et celui des requins et actinoptérygiens, alors que la gamme de variation intra-groupe est beaucoup plus réduite. Cela semble donc indiquer une absence d'altération d'origine diagénétique dans le signal isotopique enregistré par les échantillons analysés. En effet, il est difficile de concevoir des processus diagénétiques capable d'altérer différemment le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'apatite en fonction du groupe biologique, alors que dans certains cas, les dents de poissons et de reptiles marins ont été retrouvées à moins de cinq centimètres l'une de l'autre. Cependant, pour certains échantillons, une altération par la diagenèse semble avoir eu lieu. Pucéat *et al.* (2003) suggèrent que la gamme de valeur pour les poissons marins s'arrête à 17 ‰ environ, or l'échantillon CR3 donne une valeur inférieure (16,6 ‰) qui, de plus, est très différente de celle de l'autre dent de *Sphenodus* échantillonnée (19,6 ‰). Dans le cas de l'échantillon HI1, la couleur jaune de la solution lors de la phase de chimie en phase liquide indique la présence d'oxydes (Fe, Mn, Al) (Lécuyer, 2004) et il est donc préférable d'écarter cette valeur.

Localité	Réf.	Taxon		Tissu	$\delta^{18}\text{O}_p$ (V-SMOW ‰)	SD
Sulphur Mountain Formation (Canada)	SM1	<i>Phalarodon</i>	Ichthyosauria	Tb	16,8	
	SM2	<i>Phalarodon</i>	Ichthyosauria	B	16,8	
	SM3	indet.	Ichthyosauria	Tb	15,9	
	SM4	indet.	Ichthyosauria	B	15,4	
	SM5	indet.	Osteichthyes	Sc	15,8	
	SM6	indet.	Parasemionotidae	Sc	16,0	
Sorel (France)	SO2	indet.	Plesiosauria	Te	18,8	0,21
	SO1	<i>Hybodus</i>	Chondrichthyes	Tb	19,7	0,38
Hières-sur-Amby (France)	HI1	<i>Temnodontosaurus ?</i>	Ichthyosauria	Tb	15,7	
Crussol (France)	CR1	indet.	Pliosauria	Te	19,1	
	CR2	<i>Sphenodus</i>	Osteichthyes	Te	19,6	
	CR3	<i>Sphenodus</i>	Osteichthyes	Tb	16,6	
Vaches-Noires (France)	VN1	indet.	Chondrichthyes	Te	20,7	
Kimmeridge Clay (Angleterre)	KC1	<i>Ophthalmosaurus ?</i>	Ichthyosauria	Tb	20,0	
	KC2	<i>Ophthalmosaurus ?</i>	Ichthyosauria	Tb	19,1	
	KC3	<i>Lepidotes</i>	Osteichthyes	Sc	19,5	
	KC4	<i>Lepidotes</i>	Osteichthyes	Sc	19,6	
	KC5	<i>Lepidotes</i>	Osteichthyes	Sc	19,4	
	KC6	<i>Lepidotes</i>	Osteichthyes	Sc	19,6	
Toolebuc Formation (Australia)	AU2	indet.	Elasmosauridae	Te	18,1	0,22
	AU3	indet.	Elasmosauridae	Te	18,3	0,24
	AU1	indet.	Chondrichthyes	Tb	19,7	0,20
Cambridge Upper Greensand (England)	UG1	<i>Platypterygius</i>	Ichthyosauria	Te	18,5	
	UG2	<i>Platypterygius</i>	Ichthyosauria	Te	18,7	
	UG3	<i>Platypterygius</i>	Ichthyosauria	Te	18,9	
	UG4	<i>Polyptychodon</i>	Pliosauria	Te	18,8	
	UG4b	<i>Polyptychodon</i>	Pliosauria	Tb	19,6	
	UG5	<i>Saurocephalus</i>	Osteichthyes	Tb	20,2	
Ullstorp (Sweden)	UG6	<i>Saurocephalus</i>	Osteichthyes	Tb	20,2	
	UL5	indet.	Plesiosauria	Te	20,1	0,27
	UL6	indet.	Plesiosauria	Te	20,1	0,33
	UL7	indet.	Plesiosauria	Te	19,2	0,39
	UL8	indet.	Mosasauridae	Te	18,9	0,21
	UL9	indet.	Mosasauridae	Te	18,8	0,14
Åsen (Sweden)	UL1	<i>Squalicorax</i>	Chondrichthyes	Te	20,8	0,26
	UL2	<i>Squalicorax</i>	Chondrichthyes	Te	20,1	0,24
	UL3	indet.	Lamniformes	Te	21,2	0,30
	UL4	indet.	Lamniformes	Te	19,8	0,22
	AS5	indet.	Plesiosauria	Te	19,3	0,25
	AS6	indet.	Plesiosauria	Te	19,9	0,14
	AS7	indet.	Mosasauridae	Te	19,1	0,27
	AS8	indet.	Mosasauridae	Te	19,0	0,31
AS1	<i>Squalicorax</i>	Chondrichthyes	Te	21,5	0,37	
AS2	<i>Squalicorax</i>	Chondrichthyes	Te	20,0	0,18	
AS3	indet.	Lamniformes	Te	22,0	0,19	
AS4	<i>Carcharias</i>	Chondrichthyes	Te	20,8	0,19	

Localité	Taxon	Tissu	$\delta^{18}\text{O}_p$ (V-SMOW ‰)	SD	
Oulad Abdoun (Morocco)	MA3 indet.	Plesiosauria	Te	20,5	0,27
	MB2 indet.	Plesiosauria	Te	19,6	0,19
	MC2 indet.	Plesiosauria	Te	19,4	0,09
	MD2 indet.	Mosasauridae	Te	19,9	0,28
	MA1 <i>Cretalamna</i>	Chondrichthyes	Te	21,0	0,23
	MA2 <i>Cretalamna</i>	Chondrichthyes	Te	19,7	0,24
	MB1 <i>Squalicorax</i>	Chondrichthyes	Te	19,5	0,16
	MC1 <i>Lepidotes</i>	Osteichthyes	Te	21,5	0,19
	MD1 indet.	Osteichthyes	B	19,7	0,24
Maastricht (Netherlands)	Maa2 <i>Prognathodon</i>	Mosasauridae	Te	19,8	0,23
	Maa3 <i>Prognathodon</i>	Mosasauridae	Te	19,3	0,21
	Maa1 <i>Squalicorax</i>	Chondrichthyes	Te	21,7	0,35

**TABLE 5.2** –  $\delta^{18}\text{O}_p$  des échantillons de poissons et reptiles marins du Mésozoïque analysés.

Echantillon	distance/apex (mm)	$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰ V-SMOW)	SD
Elasmosauridae	45	18,6	0,3
(Oulad Abdoun,	41,5	20,3	0,2
Maastrichtien)	38	19,9	0,3
	34,5	19,3	0,3
	31	19,6	0,2
	27,5	19,8	0,3
	24	20,1	0,3
	20	19,8	0,2
	17	19,6	0,1
	13	20,5	0,3
	9	20,2	0,2
	4,5	19,1	0,3
<i>Polyptychodon</i>	52	19,7	0,3
(Cambridge,	48	19,7	0,1
Albien)	44	21,8	0,3
	39	19,8	1,0
	34	19,0	0,3
	29	20,2	0,2
	24	21,3	0,3
	19	20,5	0,3
	13	20,0	0,2

**TABLE 5.3** –  $\delta^{18}\text{O}_p$  des dents de plésiosaures multi-échantillonnées.

Dans le cas des spécimens pour lesquels les variations intra-dent ont été étudiées, l'amplitude des variations (1,9 ‰ pour le plésiosaure du Maroc et 2,8 ‰ pour le *Polyptychodon* d'Angleterre) est bien supérieure à l'incertitude analytique de  $\pm 0,3$  ‰. La diagenèse aurait eu pour effet d'homogénéiser le signal isotopique de l'émail de toute la dent, or des variations importantes sont toujours observées. On peut donc logiquement en conclure que le signal isotopique original a été conservé et que les deux spécimens n'ont pas été affectés par la diagenèse, ou seulement très faiblement.

## **5.4 - THERMOPHYSIOLOGIE ET SIGNIFICATION DU SIGNAL ENREGISTRÉ**

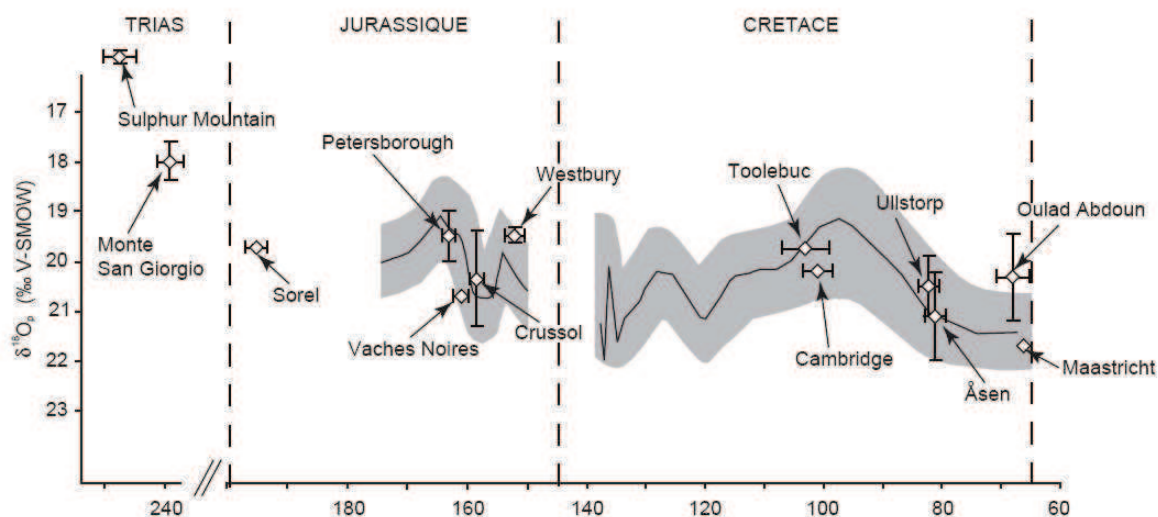
---

### **5.4.1 - Reconstitution des paléotempératures grâce au $\delta^{18}\text{O}$ des dents de poissons**

Le  $\delta^{18}\text{O}$  des phosphates des os, écailles et dents de poisson est fonction de la température et du  $\delta^{18}\text{O}$  de leurs fluides corporels dans lequel se forment les cristaux d'apatite. L'utilisation du dioxygène dissous dans l'eau nécessite un flux hydrique très important, ce qui a pour conséquence de rendre le  $\delta^{18}\text{O}$  des fluides corporels égal au  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer. Quant à la température, dans le cas des dents et des écailles, elle est égale à celle de l'eau de mer. Pour ce qui est de l'os, il est nécessaire d'être plus prudent car certains poissons sont capables de maintenir à l'intérieur de leur corps une température plus élevée que celle de l'eau environnante, et cet écart peut atteindre 20°C chez certaines espèces de thons. Cependant, cette production de chaleur est surtout localisée au centre du corps, au niveau des muscles locomoteurs et parfois au niveau du cerveau, cela n'a donc pas d'influence sur les écailles et dents.

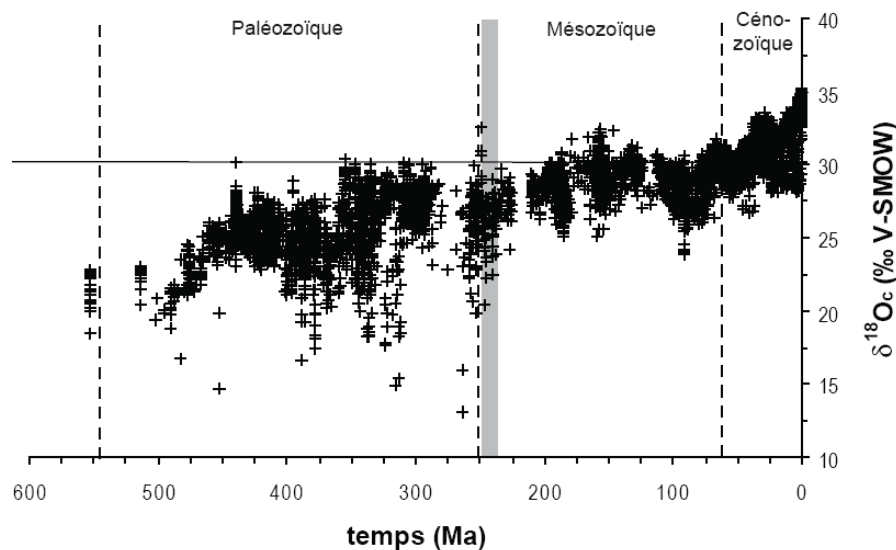
Pour déterminer les paléotempératures en utilisant l'équation de Kolodny *et al.* (1983) (Eq. 1.17), il est nécessaire de fixer une des deux variables : le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ . Dans le cas des gisements mésozoïques, la Terre est en général supposée en période « Greenhouse », c'est-à-dire sans présence de calottes glaciaires polaires permanentes. Dans ce cas de figure, le  $\delta^{18}\text{O}$  global de l'océan est de -1 ‰. Cependant, selon la latitude, cette valeur varie (Fig. 1.7). Aux latitudes tropicales, l'excès d'évaporation par rapport aux précipitations entraîne un alourdissement de l'ordre de 1 ‰, alors qu'aux moyennes latitudes, le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  est proche de la valeur globale. Ainsi, en période « Greenhouse », le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  des régions tropicales est d'environ 0 ‰ et celui des régions de moyenne latitude est de l'ordre de -1 ‰. La première valeur sera donc utilisée pour les gisements entre 0 et 30° de paléolatitudes (Sulphur Mountain, Monte San Giorgio et Maroc), alors que la seconde valeur sera utilisée pour ceux entre 30 et 60° de paléolatitudes.

Les températures au Crétacé et au Jurassique ainsi reconstituées varient selon les gisements entre 14 et  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Ces valeurs correspondent à des températures moyennes annuelles. Si l'on compare ces résultats avec de précédents travaux, on constate que les valeurs des localités européennes et australiennes (paléolatitudes comprises entre 30 et 60°) correspondent bien avec les résultats obtenus par Lécuyer *et al.* (2003a) et Pucéat *et al.* (2003) pour, respectivement, le Jurassique supérieur et le Crétacé du Bassin Anglo-Parisien (Fig. 5.31). Dans le cas du gisement crétacé de plus basse latitude (Maroc), les données de paléotempérature obtenues sont plus élevées que dans l'Ouest de l'Europe ce qui est cohérent avec un climat sub-tropical voire tropical. De plus, ces valeurs sont en accord avec les résultats obtenus précédemment par Lécuyer *et al.* (1993) sur des échantillons provenant de phosphorites du Nord du Maroc. En ce qui concerne le dernier gisement, celui du Trias inférieur-moyen de la Sulphur Mountain Formation, il n'existe pas de données permettant une comparaison. Les valeurs de paléotempérature sont très élevées ( $44^\circ\text{C}$ ) et incompatibles avec la survie de poissons. En effet, les poissons supportent mal des températures de l'eau au dessus de  $35^\circ\text{C}$ . Deux hypothèses peuvent être avancées : une altération diagénétique du signal isotopique ou alors un  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer différent de 0 ‰. Dans le cas de ce gisement, il est difficile de trancher. Différents travaux sur les variations du  $\delta^{18}\text{O}$  moyen des océans au cours des temps géologiques ont suggéré une diminution du  $\delta^{18}\text{O}$  depuis le Trias à partir de l'étude du  $\delta^{18}\text{O}$  des carbonates (e.g. Veizer *et al.*, 1999 ; Lécuyer & Allemand, 1999 ; Wallmann, 2001 ; Kasting *et al.*, 2006 ; Jaffrés *et al.*, 2007) (Fig. 5.32). Cependant, cette variation est discutée et pourrait être due à la diagenèse



**FIGURE 5.31** – Comparaison des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  des dents de poissons analysées avec les variations de températures dans le Bassin Anglo-Parisien au cours du Jurassique (Lécuyer *et al.*, 2003) et du Crétacé (Pucéat *et al.*, 2003a).

affectant les carbonates plutôt qu'à une modification du  $\delta^{18}\text{O}$  moyen des océans. En effet, différents travaux sur le  $\delta^{18}\text{O}$  des phosphates ne montrent pas cette diminution au cours du Paléozoïque, les phosphates étant plus résistants à la diagenèse que les carbonates (e.g. Wenzel *et al.*, 2000 ; Bassett *et al.*, 2007 ; Trotter *et al.*, 2008 ; Joachimski *et al.*, 2009). Cependant, une modification locale du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  reste possible, car les premiers ichthyosaures vivaient probablement à proximité des côtes. La proximité d'un estuaire, par exemple, pourrait expliquer les valeurs basses de  $\delta^{18}\text{O}_p$ . Il est néanmoins préférable d'exclure les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_p$  des échantillons de la Sulphur Mountain Formation lors de l'analyse des données, car il n'est pas possible d'exclure une altération diagénétique.



**FIGURE 5.32** – Variation du  $\delta^{18}\text{O}$  des carbonates au cours du Phanérozoïque (d'après Veizer *et al.*, 1999).

La possibilité de présence de calottes polaires durant certaines périodes du Mésozoïque a été suggérée par différents auteurs (Price *et al.*, 1995 ; 1998 ; Price, 1999 ; Dromart *et al.*, 2003 ; Pirrie *et al.*, 2004) fondée notamment sur la présence de tilites et autres sédiments glaciaires. Les périodes possibles de glaciations seraient datées : (1) du Pliensbachien ; (2) du Bajocien-Bathonien ; (3) de la limite Callovien-Oxfordien ; (4) du Tithonien ; (5) du Valanginien ; (6) de l'Aptien. Les calottes polaires à ces différentes époques ne semblent cependant jamais avoir été très développées et n'auraient pas dépassé un tiers du volume des calottes polaires actuelles. Les gisements étudiés ne coïncident pas avec ces périodes froides, et l'hypothèse « Greenhouse » utilisée pour les reconstitutions paléoclimatiques semble donc valide.

### 5.4.2 - Signification des variations du $\delta^{18}\text{O}$ enregistrée dans les dents de plésiosaures

Pour les deux spécimens multi-échantillonnés, on peut observer des variations du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'émail le long de l'axe de croissance de la dent (Fig. 5.33). Aucun travail sur le mode de croissance des dents de plésiosaures n'a été réalisé à ce jour (A. de Ricqlès, *pers. comm.*), mais il ne semble pas illogique d'émettre l'hypothèse d'une croissance de l'émail par incréments, séparés par des stries de Retzius, comme chez les autres reptiles, comme par exemple les Tyrannosauridae (Straight et al., 2004) (Fig. 5.34). Si la dent se forme par dépôt d'incrément successifs, dans ce cas, l'émail le plus récent se situe au niveau de la racine, alors que l'émail le plus ancien se trouve au niveau de l'apex de la dent (Straight et al., 2004). Les variations observées dans le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'émail seraient alors le reflet des variations environnementales du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'océan et de la température de l'eau au cours de la période de formation de la dent. Pour essayer de reconstituer ces paramètres environnementaux, une première approche consiste à utiliser les équations de fractionnement déterminées pour les reptiles actuels. Cette équation de fractionnement a été déterminée pour deux groupes de reptiles modernes : les tortues (Barrick et al., 1999 ; Coulson et al., 2008) et les crocodiles (Amiot et al., 2007). Dans les deux cas, le  $\delta^{18}\text{O}$  des phosphates de l'émail est fonction uniquement du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer. Si l'on applique ces équations au  $\delta^{18}\text{O}$  des dents de plésiosaures, on obtient des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  entre -3,9 et -2,3 ‰ pour le gisement marocain et entre -3,6 et -1,3 ‰ pour le gisement de l'Upper Greensand. Ces deux gisements correspondent à une période « Greenhouse » au cours du Crétacé, le Maroc se situant en zone tropicale vers 15° de latitude et l'Angleterre en position plus tempérée, vers 45-50° de latitude. L'absence de calottes polaires induit un  $\delta^{18}\text{O}$  global de l'océan de l'ordre de -1 ‰, observé en général à moyenne latitude, alors qu'à basse latitude, l'évaporation importante entraîne une élévation du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer de l'ordre de 1 ‰ environ. On devrait donc observer un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  de -1 ‰ pour le spécimen de l'Upper Greensand et de 0 ‰ environ pour la dent du Maroc. Les valeurs obtenues grâce aux équations de fractionnement des crocodiles et tortues ne rentrent pas dans cet ordre de grandeur. En général, les valeurs inférieures à -2 ‰ à ces latitudes sont expliquées par un apport d'eau douce à proximité (lagune, delta, estuaire de fleuve) (Billon-Bruyat et al., 2005), cependant, dans le cas des deux gisements étudiés, cette hypothèse ne semble pas en accord avec les faunes observées. Si l'on applique le même calcul à toutes les dents de reptiles marins analysées, on obtient des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  comprises entre -1,5 et -5,2 ‰ pour les ichthyosaures, -1,0 et -4,3 ‰ pour les plésiosaures et -1,6 et -4,3 ‰ pour les mosasaures. De plus, si l'on utilise ces valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  dans l'équation de fractionnement

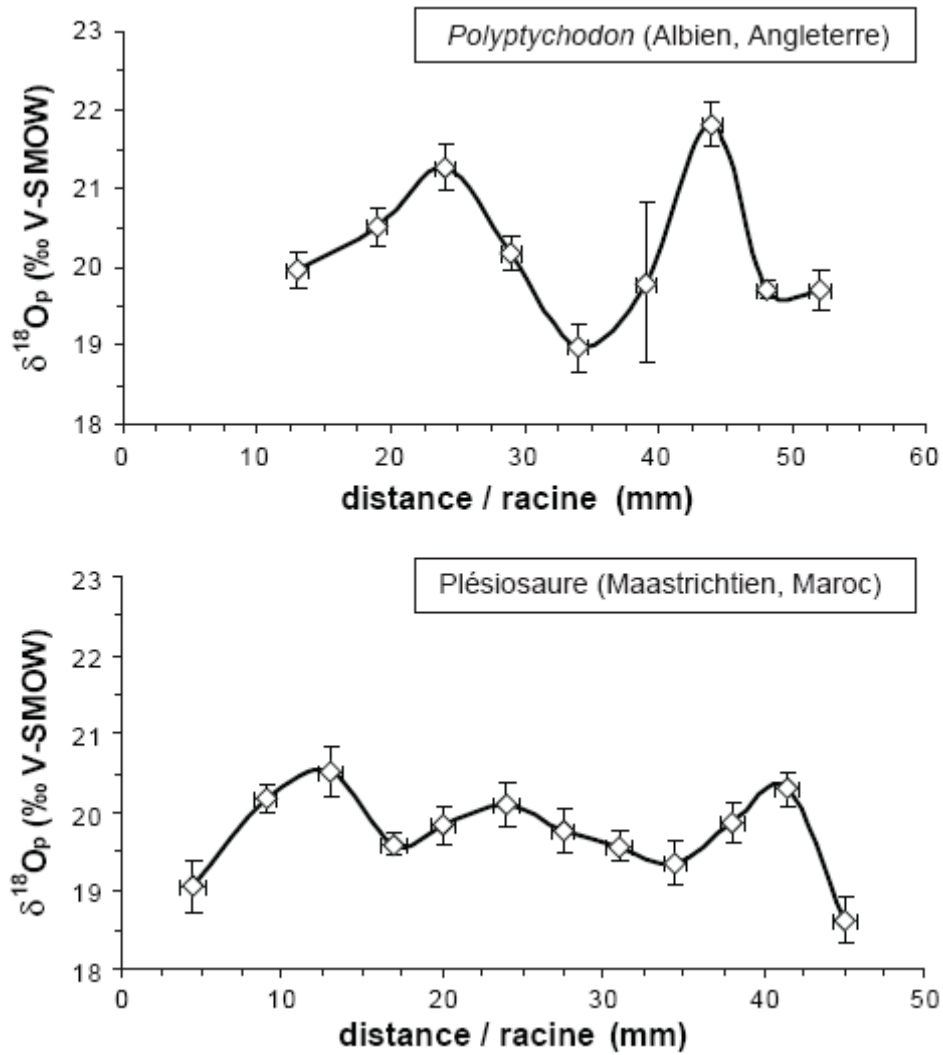


FIGURE 5.33 – Variation du  $\delta^{18}\text{O}_p$  le long de deux dents de plésiosaures.

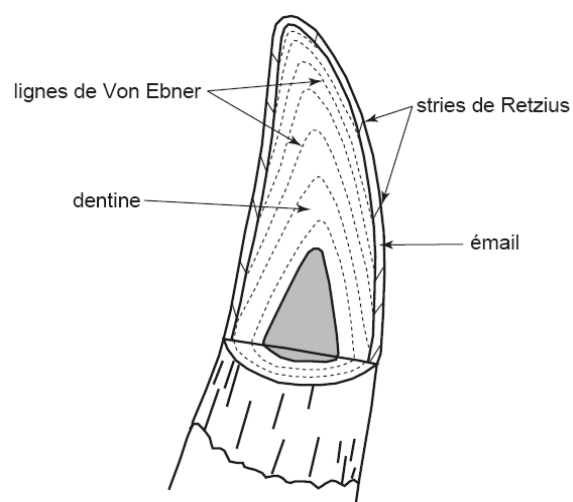


FIGURE 5.34 – Stries de croissance d'une dent de Tyrannosauridae (d'après Straight *et al.*, 2004). L'épaisseur de l'émail est exagérée.



des poissons de Kolodny *et al.* (1983) (Eq. 1.17), on obtient des valeurs de paléotempératures basses qui ne sont pas en accord avec les travaux précédents (e.g. Lécuyer *et al.*, 2003a ; Pucéat *et al.*, 2003). Pour expliquer ce désaccord, il faudrait faire l'hypothèse que pour chaque gisement, les poissons et les reptiles marins, que ce soit ichthyosaure, plésiosaure ou mosasaure, aient vécu dans deux environnements avec un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  différent, les reptiles vivant systématiquement dans un milieu appauvri en  $^{18}\text{O}$ , ce qui est statistiquement peu probable. Il semble donc que les équations de fractionnement des crocodiles et tortues déterminées respectivement par Amiot *et al.* (2007), Barrick *et al.* (1999) et Coulson *et al.* (2008) ne soient pas applicables aux plésiosaures.

#### 5.4.3 - Les ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures : endothermes ou ectothermes ?

Une cause possible de la différence de fractionnement entre les reptiles actuels (crocodiles et tortues) et les reptiles marins mésozoïques (ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures) pourrait être une différence de métabolisme. En effet, un premier fractionnement intervient entre l'eau de mer et les fluides corporels, de l'ordre de 1.7 ‰ chez les crocodiles par exemple, avec un enrichissement des fluides corporels par rapport à l'eau environnante (Amiot *et al.*, 2007). L'apatite de l'émail des dents cristallise en équilibre isotopique avec les fluides corporels, or le  $\delta^{18}\text{O}$  des fluides corporels devrait logiquement être influencé par le métabolisme. En effet, plus le métabolisme est élevé, plus l'animal consomme d'oxygène, et les réactions biologiques utilisent préférentiellement l'isotope léger,  $^{16}\text{O}$ . Le fait de consommer une plus grande part de l'oxygène apporté par la respiration tend à diminuer le fractionnement, alors qu'au contraire, le fait de privilégier l'isotope léger devrait tendre à augmenter le  $\delta^{18}\text{O}$  des fluides corporels. Au-delà de cette considération théorique d'ordre général, il est cependant nécessaire de déterminer si le métabolisme a un réel impact sur le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'émail des dents.

Parmi les différents groupes d'amniotes actuels, il existe différents types de métabolisme, liés à différentes stratégies de thermorégulation. L'ectothermie correspond à un apport de chaleur externe, et ne nécessite pas de forte activité métabolique. C'est le cas chez la plupart des poissons et chez les reptiles actuels. L'endothermie, au contraire correspond à un apport interne de chaleur grâce à une forte activité métabolique, comme chez les mammifères et oiseaux marins actuels, mais aussi chez quelques poissons comme certains requins et thons. Les homéothermes sont les animaux capables de maintenir leur température corporelle constante en modulant leur métabolisme selon la température

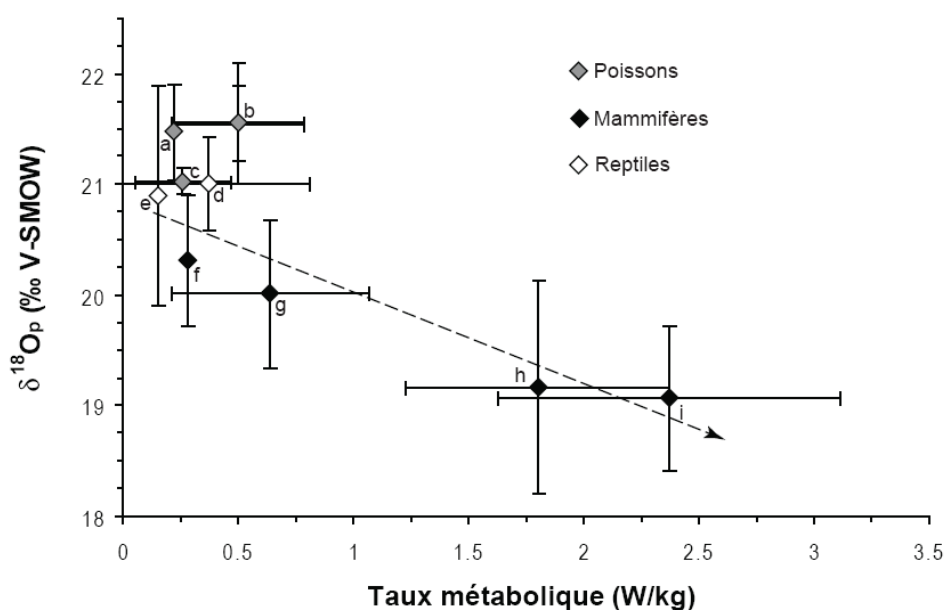
extérieure. Ce sont les mammifères et les oiseaux. Au contraire, les poïkilothermes n'en sont pas capables. Parmi ces derniers, on trouve évidemment les reptiles, les amphibiens et les poissons ectothermes, mais aussi les requins et thons endothermes. En effet chez ces derniers, la production de chaleur n'est pas assez efficace pour être maintenue constante. Il existe également des stratégies comme la gigantothermie. Dans ce cas, les variations de la température corporelle sont tamponnées par rapport aux variations de la température du milieu grâce à l'inertie thermique de la masse corporelle de l'animal. Cette stratégie n'est possible que chez les animaux de grande taille et ne permet pas de maintenir une température constante sur une longue période.

Pour étudier l'impact du métabolisme sur le  $\delta^{18}\text{O}$  de la bioapatite, de nombreuses données de métabolisme ont été collectées dans une cinquantaine de publications pour différents taxons (Table 5.4). Les différents groupes correspondent aux groupes majeurs d'amniotes marins ectothermes : (1) Crocodiles, même si actuellement il ne subsiste qu'une espèce seulement partiellement marine (*Crocodylus porosus*) ; (2) Tortues, à l'exception de la tortue-luth (*Dermochelys coriacea*) qui présente une capacité à la gigantothermie ; (3) *Dermochelys coriacea*. Comme nous l'avons vu précédemment, il existe des soupçons d'endothermie pour les ichthyosaures, les plésiosaures et les mosasaures. Il est donc nécessaire de s'intéresser également aux données des différents groupes d'amniotes marins endothermes actuels : (1) les Siréniens ; (2) les Mysticètes (baleines) ; (3) les Odontocètes (dauphins, marsouins) ; (4) les pinnipèdes. Des données concernant les poissons ont également été collectées, même si ce groupe possède une physiologie bien différente de celle des amniotes, ne serait-ce que pour l'apport en oxygène. Les unités, souvent différentes d'une publication à une autre, et d'un taxon à un autre, ont été converties selon les calculs présentés en Annexe C.1. Seules les données de taux de métabolisme de base (Basal Metabolic Rate – BMR) et de taux de métabolisme au repos (Resting Metabolic Rate – RMR) ont été sélectionnées afin de pouvoir comparer des animaux ayant des activités très différentes. Toutes les valeurs de métabolisme ont été exprimées en W/kg afin de s'affranchir également de l'influence de la masse de l'animal (Table 5.4).

Pour pouvoir observer l'influence du métabolisme sur le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'émail, il est nécessaire d'obtenir des données de  $\delta^{18}\text{O}$  d'animaux (poissons, reptiles et mammifères) vivant dans le même milieu. Les études portant sur le  $\delta^{18}\text{O}$  des espèces actuelles se focalisent pour leur quasi-totalité sur un groupe donné, en général dans le but de déterminer une équation de fractionnement. Il a donc été nécessaire d'utiliser des données sur des animaux fossiles provenant du Miocène et du Pliocène du Pérou et analysés par Amiot *et al.* (2008). Ces gisements ont livrés des restes de requins, de crocodiles, de tortues, de dauphins, de baleines et de pinnipèdes, soit la quasi-totalité des groupes dégagés

précédemment. Afin d'obtenir des données sur les siréniens et les poissons osseux, des données complémentaires provenant de l'analyse de restes de poissons et de siréniens de la Mer des Faluns du Miocène de Bretagne (France) par Lécuyer *et al.* (1996a) ont été ajoutées (Table 5.5). La seule catégorie en commun entre les deux sites est celle des requins. Etant donné que les requins de Bretagne présentent un  $\delta^{18}\text{O}$  des phosphates 0,5 ‰ plus élevé que celui des requins de Pisco (Pérou), il a été nécessaire de soustraire cette valeur aux données de la Mer des Faluns afin de pouvoir comparer toutes les données sur un même graphique. Il est cependant nécessaire de faire l'hypothèse que les formes fossiles possédaient un métabolisme semblable à celui des formes actuelles. D'après la morphologie relativement proche des formes passées et présentes, cette supposition ne semble pas aberrante.

Si l'on représente sur un graphique le  $\delta^{18}\text{O}$  en fonction du taux de métabolisme de base pour les différents taxons définis précédemment, on constate une évolution graduelle depuis les taxons ectothermes (crocodiles et tortues) présentant un métabolisme faible et un  $\delta^{18}\text{O}$  élevé vers les taxons endothermes les plus actifs (dauphins et pinnipèdes) présentant un métabolisme très élevé et un faible  $\delta^{18}\text{O}$  (Fig. 5.35). Les poissons, que ce soient les requins ou les téléostéens, ne semblent pas s'insérer dans cette tendance, ce qui est cohérent avec les différences majeures, notamment en ce qui concerne la source d'oxygène et les températures de vie. De cette figure, il semble donc possible de déduire que le métabolisme semble influencer le  $\delta^{18}\text{O}$  de la bioapatite. Mais qu'en est-il du métabolisme des reptiles marins du mésozoïque ?



**FIGURE 5.35** – Variation du  $\delta^{18}\text{O}_p$  de l'émail des dents de différents groupes de vertébrés en fonction de leur taux métabolique au repos. (a) Téléostéens ; (b) Sélaciens ; (c) Batoïdes ; (d) Tortues ; (e) Crocodiles ; (f) Siréniens ; (g) Grands cétacés (Mysticètes + orque) ; (h) Pinnipèdes ; (i) Odontocètes sauf Orca.

	Espèce	Masse (kg)	BMR	BMR (W/kg)	Référence
<b>POISSONS</b>					
Thons	<i>Katsuwonus pelamis</i>	1,7	315 mgO <sub>2</sub> /kg/h	1,31	Dewar & Graham (1994)
	<i>Thunnus albacares</i>	1,1	344 mgO <sub>2</sub> /kg/h	1,43	Dewar & Graham (1994)
	<i>Thunnus albacares</i>	2,17	257 mgO <sub>2</sub> /kg/h	1,07	Dewar & Graham (1994)
	<i>Thunnus albacares</i>	2,17	253 mgO <sub>2</sub> /kg/h	1,05	Dewar & Graham (1994)
	<i>Thunnus albacares</i>	0,47	476 mgO <sub>2</sub> /kg/h	1,98	Dewar & Graham (1994)
Requins	<i>Carcharhinus acronotus</i>	0,65	239 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,99	Carlson <i>et al.</i> (1999)
	<i>Carcharodon carcharias</i>	943	60 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,25	Carey <i>et al.</i> (1982)
	<i>Cetorhinus maximus</i>	1000	76,5 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,32	Sims (2000)
	<i>Ginglymostoma cirratum</i>	2,65	106 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,44	Fournier (1996)
	<i>Isurus oxyrinchus</i>	3,9	240 mgO <sub>2</sub> /kg/h	1,00	Graham <i>et al.</i> (1990)
	<i>Negaprion brevirostris</i>	1,6	153 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,64	Scharold & Gruber(1991)
	<i>Negaprion brevirostris</i>	1,05	95 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,39	Bushnell <i>et al.</i> (1989)
	<i>Scyliorhinus canicula</i>	1	38,2 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,16	Sims (1996)
	<i>Scyliorhinus stellaris</i>	2,5	92 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,38	Piiper <i>et al.</i> (1977)
	<i>Sphyrna lewini</i>	0,7	189 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,79	Lowe (2001)
	<i>Sphyrna lewini</i>	0,9	170 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,71	Lowe (2002)
	<i>Sphyrna tiburo</i>	1	168 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,70	Carlson & Parsons(2003)
	<i>Sphyrna tiburo</i>	1,1	156 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,65	Carlson (1998)
	<i>Squalus acanthias</i>	2	32,4 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,13	Brett & Blackburn (1978)
	<i>Squalus suckleyi</i>	3,25	31 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,13	Hanson&Johansen (1970)
	<i>Triakis semifasciata</i>	4	91,7 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,38	Scharold <i>et al.</i> (1989)
Raies	<i>Dasyatis americana</i>	0,3	164 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,68	Fournier (1996)
	<i>Dasyatis violacea</i>	10,7	39,1 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,16	Ezcurra (2001)
	<i>Myliobatis aquila</i>	1,6	44,4 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,18	Du Preez <i>et al.</i> (1988)
	<i>Myliobatis californica</i>	5	50 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,21	Hopkins & Cech (1994)
	<i>Raja erinacea</i>	0,5	20 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,08	Hove & Moss (1997)
	<i>Rhinobatus annulatus</i>	1	61 mgO <sub>2</sub> /kg/h	0,25	Du Preez <i>et al.</i> (1988)
Poissons osseux	Dogfish		0,64 mLO <sub>2</sub> /kg/min	0,23	Baumgarten-Schumann & Piiper (1968)
	Trout		0,58 mLO <sub>2</sub> /kg/min	0,21	Kiceniuk & Jones (1977)
<b>OISEAUX</b>					
Manchots	<i>Aptenodytes patagonicus</i>	13,3	100 mLO <sub>2</sub> /min	2,68	Halsey <i>et al.</i> (2007)
	<i>Eudyptula minor</i>	1,07	10,73 mLO <sub>2</sub> /min	3,57	Green <i>et al.</i> (2008)
	<i>Eudyptula minor</i>	1,08	10,13 mLO <sub>2</sub> /min	3,34	Green <i>et al.</i> (2008)
	<i>Eudyptula minor</i>	0,9	14,72 mLO <sub>2</sub> /min	5,82	Stahel & Nicol (1982)
	<i>Eudyptula minor</i>	1,11	9,59 mLO <sub>2</sub> /min	3,08	Baudinette <i>et al.</i> (1986)
	<i>Eudyptula minor</i>	1,15	19,74 mLO <sub>2</sub> /min	6,11	Pinshow <i>et al.</i> (1976)
	<i>Pygocelis adeliae</i>	4	33,6 W	8,40	Hind & Gurney (1997)
<b>MAMMIFERES</b>					
Pinnipèdes	Elephant seal			2,20	Jones <i>et al.</i> (2004)
	<i>Halichoerus grypus</i>	81	122 W	1,51	Hind & Gurney (1997)
	<i>Halichoerus grypus</i>	270	291 W	1,08	Hind & Gurney (1997)
	<i>Halichoerus grypus</i>	104	7,7 mLO <sub>2</sub> /kg/min	2,74	Williams (1999)
	<i>Leptonychotes weddelli</i>	400	9500 kcal/day	1,15	Williams <i>et al.</i> (2001)
	<i>Leptonychotes weddelli</i>		3,58 mLO <sub>2</sub> /kg/min	1,27	Williams <i>et al.</i> (2001)

	Espèce	Masse (kg)	BMR	BMR (W/kg)	Référence	
Pinnipèdes	<i>Phoca fasciata</i>	54	118,59 W	2,20	Heusner (1991)	
	<i>Phoca groenlandica</i>	150	168,93 W	1,13	Heusner (1991)	
	<i>Phoca groenlandica</i>	219,6	39,6 LO <sub>2</sub> /h	1,07	Ochoa Acuna <i>et al.</i> (2009)	
	<i>Phoca groenlandica</i>	36,6	10,1 LO <sub>2</sub> /h	1,64	Ochoa Acuna <i>et al.</i> (2009)	
	<i>Phoca groenlandica</i>	134,5	31,2 LO <sub>2</sub> /h	1,38	Ochoa Acuna <i>et al.</i> (2009)	
	<i>Phoca groenlandica</i>	71	20,1 LO <sub>2</sub> /h	1,68	Ochoa Acuna <i>et al.</i> (2009)	
	<i>Phoca groenlandica</i>	103,2	31,5 LO <sub>2</sub> /h	1,81	Ochoa Acuna <i>et al.</i> (2009)	
	<i>Phoca groenlandica</i>	117	35,9 LO <sub>2</sub> /h	1,82	Ochoa Acuna <i>et al.</i> (2009)	
	<i>Phoca groenlandica</i>	168,3	25,4 LO <sub>2</sub> /h	0,90	Ochoa Acuna <i>et al.</i> (2009)	
	<i>Phoca groenlandica</i>	173,2	39,6 LO <sub>2</sub> /h	1,36	Ochoa Acuna <i>et al.</i> (2009)	
	<i>Phoca groenlandica</i>	130,7	25,1 LO <sub>2</sub> /h	1,14	Ochoa Acuna <i>et al.</i> (2009)	
	<i>Phoca vitulina</i>	27,4	73,29 W	2,67	Heusner (1991)	
	<i>Phoca vitulina</i>	33	57,7 W	1,75	Hind & Gurney (1997)	
	<i>Phoca vitulina</i>	63	97,1 W	1,54	Hind & Gurney (1997)	
	<i>Phoca vitulina</i>	82,3	33,7 LO <sub>2</sub> /h	2,43	Ochoa Acuna <i>et al.</i> (2009)	
	<i>Phoca vitulina</i>	85,9	25 LO <sub>2</sub> /h	1,73	Ochoa Acuna <i>et al.</i> (2009)	
	<i>Phoca vitulina</i>	91,7	30,8 LO <sub>2</sub> /h	1,99	Ochoa Acuna <i>et al.</i> (2009)	
	<i>Phoca vitulina</i>	33	5,1 mL <sub>2</sub> /kg/min	1,82	Williams (1999)	
	<i>Phoca vitulina</i>	63	4,6 mL <sub>2</sub> /kg/min	1,64	Williams (1999)	
	Pinnipèdes	<i>Pusa hispida</i>	46,6	13,8 LO <sub>2</sub> /h	1,76	Ochoa Acuna <i>et al.</i> (2009)
<i>Zalophus californianus</i>		18	59,3 W	3,29	Hind & Gurney (1997)	
<i>Zalophus californianus</i>		23	49,4 W	2,15	Hind & Gurney (1997)	
<i>Zalophus californianus</i>		70	3500 kcal/day	2,42	Liao (1990)	
<i>Zalophus californianus</i>		23	6,3 mL <sub>2</sub> /kg/min	2,24	Williams (1999)	
<i>Zalophus californianus</i>		23	6,6 mL <sub>2</sub> /kg/min	2,35	Williams (1999)	
Odontocètes		<i>Phocoena phocoena</i>	30	2100 kcal/day	3,39	Kanwisher & Sundness (1965)
		<i>Tursiops truncatus</i>		6,53 mL <sub>2</sub> /kg/min	2,33	Williams <i>et al.</i> (2001)
		<i>Tursiops truncatus</i>	160	7000 kcal/day	2,12	Williams <i>et al.</i> (2001)
		<i>Tursiops truncatus</i>	145	4,6 mL <sub>2</sub> /kg/min	1,64	Williams (1999)
	<i>Orcinus orca</i>	3800	50000 kcal/day	0,64	Kriete (1995)	
	<i>Orcinus orca</i>	2738		1,30	Williams (1999)	
	<i>Orcinus orca</i>	5153		1,15	Williams (1999)	
Mysticètes	<i>Balaenoptera acutorostrata</i>	4000	2040 W	0,51	Hind & Gurney (1997)	
	<i>Balaenoptera musculus</i>	92671	18659 W	0,20	Croll <i>et al.</i> (2001)	

	Espèce	Masse (kg)	BMR	BMR (W/kg)	Référence
Mysticètes	<i>Balaenoptera physalus</i>	52584	12157 W	0,23	Croll <i>et al.</i> (2001)
	<i>Eschrichtius robustus</i>	15000		0,42	Williams (1999)
Siréniens	<i>Trichechus inunguis</i>	170	46,91 W	0,28	Heusner (1991)
Loutres	<i>Enhydra lutris</i>	20	1800 kcal/day	4,36	Williams (1989)
	<i>Enhydra lutris</i>	20	13,5 mLO <sub>2</sub> /kg/min	4,81	Williams (1999)
<b>REPTILES</b>					
Tortues	<i>Caretta caretta</i>			0,34	Lutz & Bentley (1985)
	<i>Caretta caretta</i>			0,47	Lutcavage <i>et al.</i> (1987)
	<i>Caretta caretta</i>			0,00	Lutz <i>et al.</i> (1989)
	<i>Caretta caretta</i>			0,03	Lutz <i>et al.</i> (1989)
	<i>Caretta caretta</i>			0,05	Lutz <i>et al.</i> (1989)
	<i>Caretta caretta</i>			0,08	Lutz <i>et al.</i> (1989)
	<i>Caretta caretta</i>			0,13	Lutz <i>et al.</i> (1989)
	<i>Caretta caretta</i>			0,05	Hochscheid <i>et al.</i> (2004)
	<i>Caretta caretta</i>			0,04	Hochscheid <i>et al.</i> (2004)
	<i>Caretta caretta</i>			0,02	Hochscheid <i>et al.</i> (2004)
	<i>Caretta caretta</i>			0,01	Hochscheid <i>et al.</i> (2004)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,55	Prange & Ackerman (1974)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,39	Prange (1976)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,13	Prange & Jackson (1976)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,33	Prange & Jackson (1976)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,66	Davenport <i>et al.</i> (1982)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,42	Davenport <i>et al.</i> (1982)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,65	Butler <i>et al.</i> (1984)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,64	Davenport & Oxford (1984)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,47	Lutz & Bentley (1985)
	<i>Chelonia mydas</i>			1,02	Davenport & Scott (1993)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,15	Southwood <i>et al.</i> (2003)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,16	Southwood <i>et al.</i> (2003)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,11	Southwood <i>et al.</i> (2003)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,11	Southwood <i>et al.</i> (2003)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,27	Jones <i>et al.</i> (2006)
	<i>Chelonia mydas</i>			0,33	Jones <i>et al.</i> (2006)
	<i>Dermochelys coriacea</i>			0,08	Lutcavage <i>et al.</i> (1990)
<i>Dermochelys coriacea</i>			0,39	Paladino <i>et al.</i> (1990)	
<i>Dermochelys coriacea</i>			0,36	Lutcavage <i>et al.</i> (1992)	
<i>Dermochelys coriacea</i>			0,33	Paladino <i>et al.</i> (1996)	
<i>Dermochelys coriacea</i>			0,40	Paladino <i>et al.</i> (1996)	

Espèce	Masse (kg)	BMR	BMR (W/kg)	Référence	
Tortues	<i>Dermochelys coriacea</i>		1,92	Jones <i>et al.</i> (2007)	
	<i>Dermochelys coriacea</i>		0,86	Jones <i>et al.</i> (2007)	
	<i>Dermochelys coriacea</i>		0,90	Jones <i>et al.</i> (2007)	
	<i>Dermochelys coriacea</i>		1,34	Wyneken (1997)	
	<i>Dermochelys coriacea</i>	196-308		0,2-0,74	Wallace <i>et al.</i> (2005)
	<i>Lepidochelys olivacea</i>			1,38	Clusella Trullas <i>et al.</i> (2006)
	<i>Lepidochelys olivacea</i>			1,03	Jones <i>et al.</i> (2007)
	<i>Lepidochelys olivacea</i>			0,90	Jones <i>et al.</i> (2007)
	<i>Lepidochelys olivacea</i>			0,70	Jones <i>et al.</i> (2007)
Crocodiles	<i>Alligator mississippiensis</i>		0,45 mLO <sub>2</sub> /kg/min	0,16	Skovgaard & Wang (2007)
	<i>Crocodylus niloticus</i> hatchlings	0,055	8,75 mLO <sub>2</sub> /h	0,94	Aulie & Kanui (1995)
	<i>Crocodylus porosus</i>		0,39 mLO <sub>2</sub> /kg/min	0,14	Owerkovicz & Baudinette (2008)
Iguanes	<i>Iguana iguana</i>	1,054	79 mLO <sub>2</sub> /h	0,47	Maxwell <i>et al.</i> (2003)
	<i>Iguana iguana</i>	1	76 mLO <sub>2</sub> /h	0,45	Maxwell <i>et al.</i> (2003)
	<i>Iguana iguana</i>	0,709	59 mLO <sub>2</sub> /h	0,35	Maxwell <i>et al.</i> (2003)
	<i>Iguana iguana</i>	0,984	75 mLO <sub>2</sub> /h	0,45	Maxwell <i>et al.</i> (2003)
	<i>Iguana iguana</i>	1,054	90 mLO <sub>2</sub> /h	0,53	Tucker (1966)
	<i>Iguana iguana</i>	1	81 mLO <sub>2</sub> /h	0,48	Moberly (1968)
	<i>Iguana iguana</i>	0,709	87 mLO <sub>2</sub> /h	0,52	Gleeson <i>et al.</i> (1980)
	<i>Iguana iguana</i>	0,984	171 mLO <sub>2</sub> /h	1,01	Gleeson & Bennett (1982)

**TABLE 5.4** – Taux métabolique de base (BMR – Basal Metabolic Rate) chez différents groupes de poissons, reptiles et mammifères.

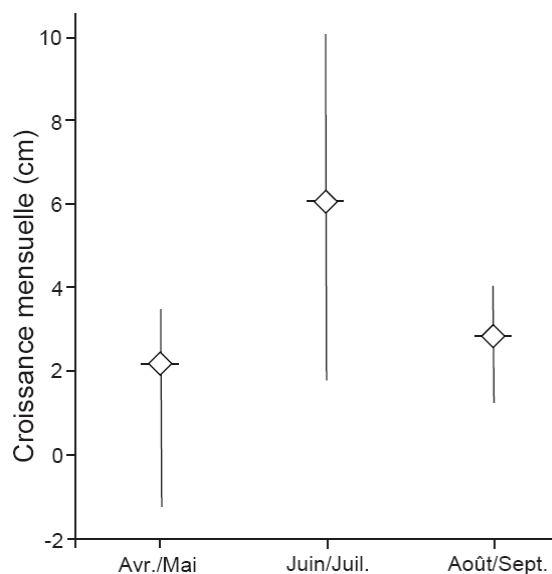
Référence	Localité	Requins $\delta^{18}\text{O}_p$ (‰ V-SMOW)	SD	Siréniens $\delta^{18}\text{O}_p$ (‰ V-SMOW)	SD	Dauphins $\delta^{18}\text{O}_p$ (‰ V-SMOW)	SD	Baleines $\delta^{18}\text{O}_p$ (‰ V-SMOW)	SD
Amiot <i>et al.</i> (2008)	Aguada de Lomas	21,8	0,1			18,9	0,6	19,3	
	Cerro la Bruja	21,1	0,2			19,1	0,6		
	El Jahuay	21,6	0,1			19,3	1,0	21	0,6
	Sacaco	22,3	1,1			18,7	0,6	19,9	0,5
	Sacaco Sud	21,5	0,2			19,7	0,1	19,9	0,3
Lécuyer <i>et al.</i> (1996a)	Saint Grégoire	21,6	0,4	20,5	0,3				
	Saint Jacques de la Lande	22,4	0,4	20,4					
	Tréfumel	22	0,4	20,5	0,4				

**TABLE 5.5** –  $\delta^{18}\text{O}_p$  de poissons et de mammifères marins du Miocène et du Pliocène du Pérou et de France.

Différentes méthodes géochimiques ont été utilisées à ce jour pour essayer de reconstituer la stratégie de thermorégulation d'espèces disparues, et la plupart des travaux portent sur la thermophysiologie des dinosaures (Barrick & Showers, 1994 ; 1999 ; Barrick *et al.*, 1997 ; Fricke & Rogers, 2000 ; Amiot *et al.*, 2004 ; 2006). La première approche à avoir été envisagée, consiste à comparer les rapports isotopiques d'os du tronc et d'os des extrémités pour déterminer les différences de températures entre les différentes parties du corps, puis les comparer avec celles chez des espèces actuelles. Ainsi, la gamme de variation chez un ectotherme sera plus grande que celle chez un endotherme. C'est particulièrement vrai chez les amniotes actuels car les reptiles ectothermes sont également poïkilothermes et les mammifères et oiseaux modernes sont à la fois endothermes et homéothermes. Cependant, un premier inconvénient de cette méthode est l'utilisation de données sur l'apatite de l'os qui est bien moins résistante à l'action de la diagenèse que l'émail des dents. La diagenèse tendant en général à homogénéiser le signal, l'observation d'une faible gamme de variation de  $\delta^{18}\text{O}$  pourrait alors s'expliquer par la diagenèse et non pas par une forme d'homéothermie. Un deuxième problème est dû à l'ostéogenèse des reptiles ectothermes. Différentes études ont en effet montré que le taux de croissance des reptiles varie selon les saisons (Chabreck & Joanen, 1979 ; Andrews, 1982) (Fig. 5.36). La formation de l'os chez les reptiles actuels a lieu principalement pendant la saison chaude, quand la température est au dessus de 30-32°C. Le  $\delta^{18}\text{O}$  des os de reptiles ectothermes ne peut donner des informations sur la température moyenne annuelle du milieu de vie que dans le cas d'une croissance continue. Il faut donc sélectionner des os sans stries d'arrêt de croissance. La troisième limite de cette méthode est qu'elle ne peut mettre en évidence, par définition, qu'une homéothermie et pas une endothermie. En effet, une endothermie, et donc une forte activité métabolique, n'implique pas nécessairement une homéothermie. Ainsi, il est difficile d'interpréter le signal relativement uniforme observé sur les os de *Tyrannosaurus* ou de *Giganotosaurus* (Barrick & Showers, 1994 ; 1999). Les travaux de Stoskopf *et al.* (2001) montrent également une gamme de variation relativement faible chez des spécimens de crocodiles actuels ectothermes.

La deuxième méthode, appliquée par Fricke & Rogers (2000) et par Amiot *et al.* (2006) consiste à déterminer la différence entre les valeurs du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'émail des dents d'un ectotherme et d'un endotherme supposé (par exemple un crocodile et un dinosaure). Aux basses latitudes, l'ectotherme a une température plus élevée que l'endotherme et inversement en haute latitude. En déterminant les gradients latitudinaux du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'émail dentaire à une époque donnée, on peut différencier les endothermes des ectothermes.





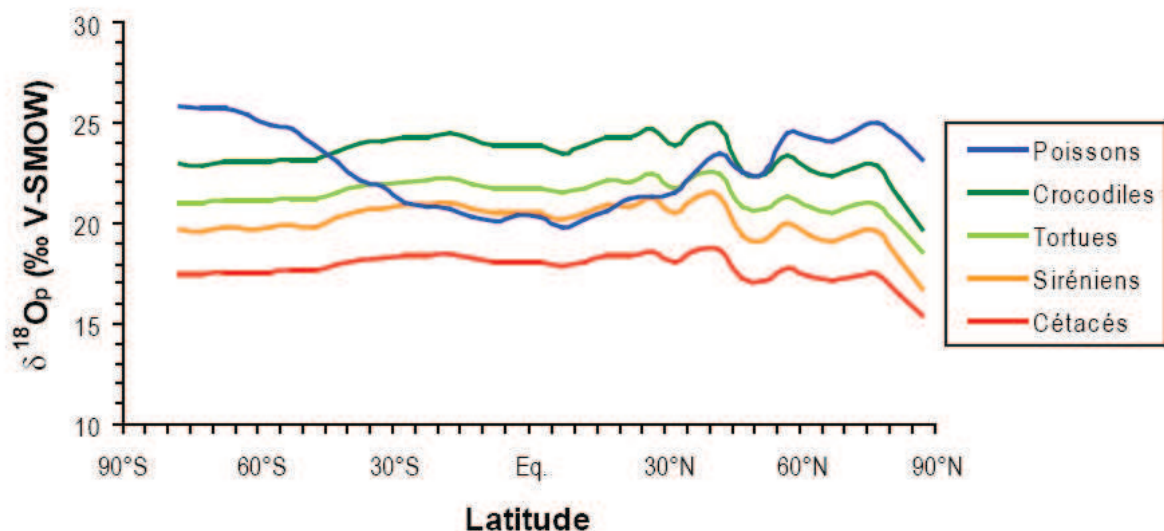
**FIGURE 5.36** – Variation de la croissance au cours de trois période de l'année chez *Alligator mississippiensis* (d'après Chabreck & Joanen, 1979).

Dans le cas des reptiles marins du Mésozoïque, la résolution de ce problème est plus complexe. En effet, les deux méthodes utilisées pour les dinosaures, des reptiles continentaux, et présentées ci-dessus, ne sont pas applicables. Tout d'abord, la première méthode présente les mêmes limites que dans le cas des dinosaures. En plus, dans le cas de reptiles marins, elle est encore moins applicable car, chez la plupart des endothermes aquatiques, il y a présence d'échangeurs thermiques à contre-courant au niveau des extrémités pour limiter au maximum les pertes de chaleur qui sont un problème beaucoup plus délicat en milieu aquatique. Ainsi, ces échangeurs thermiques créés des variations importantes de température entre les différentes parties du corps, même si dans chaque partie la température reste constante. Une forte gamme de variation du  $\delta^{18}\text{O}$  pourrait donc être due à une poïkilothermie, ou alors à une homéothermie avec échangeurs thermiques à contre-courant. L'observation de structures de vaisseaux sanguins rappelant celles observées chez les cétacés actuels a permis à Buffrénil & Mazin (1990 ; 1993) d'émettre l'hypothèse que certains ichthyosaures possédaient des structures de type échangeur thermique au niveau de leurs nageoires. Et pour ce qui est de la seconde méthode, si l'on utilise les données de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  et de température de surface des océans actuels (Annexe A.2) et que l'on calcule les valeurs théoriques du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'apatite de poissons, crocodiles, tortues, cétacés à partir des équations de fractionnement déterminées respectivement par Kolodny *et al.* (1983), Amiot *et al.* (2007), Barrick *et al.* (1999), Yoshida & Miyazaki (1991), on constate que les gradients latitudinaux des ectothermes (crocodiles et tortues) et des endothermes (siréniens et cétacés) sont quasiment parallèles et ne se recoupent pas dans les gammes de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  et température observées dans les océans (Fig. 5.37). D'après les

données de Lécuyer et al. (1996a), il est également possible d'estimer une équation de fractionnement approximative pour les siréniens. Cette équation n'a qu'une valeur indicative car elle est basée sur un nombre de points très faible.

$$\delta^{18}O_p = 1,1 \cdot \delta^{18}O_{sw} + 20,1 \quad (5.4)$$

Les quatre équations ont des coefficients directeurs proches de 1 et le décalage entre les courbes correspond principalement à la différence d'ordonnée à l'origine. Si cette méthode est applicable pour les vertébrés terrestres car le  $\delta^{18}O$  des eaux météoriques varie fortement de 0 à -30 ‰ en général, dans le cas des vertébrés marins, les variations du  $\delta^{18}O$  de l'eau de mer sont trop faibles, de -5 à 2 ‰ seulement. Les variations d'écart entre les différentes courbes sont du même ordre de grandeur que les incertitudes analytiques, ce qui rend toute tentative d'interprétation via cette méthode impossible. Cependant, la courbe des poissons, quant à elle, présente une allure très différente car elle n'est pas uniquement fonction du  $\delta^{18}O_{sw}$  mais également de la température. Si l'on compare l'écart entre les poissons (requins ou téléostéens) et les amniotes marins, on retrouve la même séquence que lors de l'étude de l'influence du métabolisme, à savoir que les valeurs des ectothermes à faible métabolisme, sont les plus proches de celles des poissons, puis dans l'ordre, avec un écart croissant, on trouve les siréniens, endothermes peu actifs puis les grands cétacés et les pinnipèdes et petits cétacés, endothermes et très actifs. Une méthode possible pour approcher la thermophysiologie des ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures sera donc de s'intéresser à la différence entre le  $\delta^{18}O$  des différents groupes de tétrapodes et le  $\delta^{18}O$  des poissons.



**FIGURE 5.37** – Variations du  $\delta^{18}O_p$  théorique des dents de poissons, tortues, crocodiles, siréniens et cétacés dans l'océan actuel.

En plus des spécimens analysés au cours de cette étude, des données de la littérature ont également été compilées (Table 5.6). Anderson *et al.* (1994) ont analysés des restes d'ichthyosaures et de plésiosaures ainsi que de poissons, en provenance de l'Oxford Clay, formation du Callovien moyen de Grande-Bretagne. Il faudra cependant traiter ces données avec précaution car certaines analyses ont été réalisées sur de l'os, qui, comme nous l'avons vu précédemment, est moins résistant à la diagenèse. De plus, il semble que les ossements analysés proviennent de différents sites des environs de Peterborough (J.-M. Mazin, pers. comm.) et donc la simultanéité des poissons et reptiles marins n'est pas certaine. D'autres données proviennent de fossiles de l'Anisien supérieur (Trias) de Monte San Giorgio (Suisse) (Sharp *et al.*, 2000). Sharp *et al.* (2000) ont exclu un certain nombre de données montrant une forte présomption de diagenèse, et seules les données conservées par les auteurs seront utilisées ici.

Étant donné que les spécimens de la base de données proviennent de différentes époques et de différentes latitudes, il n'apparaît pas judicieux de représenter l'écart de  $\delta^{18}\text{O}$  reptile/poisson en fonction de la latitude, tout simplement car le gradient latitudinal de température a varié au cours du Mésozoïque et car le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  varie en fonction de la latitude. De même, choisir l'âge en abscisse ne présente pas d'intérêt. Pour s'affranchir de cette influence de l'âge ou de la latitude, il semble plus judicieux de placer en abscisse le  $\delta^{18}\text{O}_p$  des dents (ou écailles) de poissons.

Avant d'appliquer cette méthode aux données sur les ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures, il est nécessaire de tester cette approche sur des fossiles dont on connaît la thermophysologie. Billon-Bruyat *et al.* (2005) ont analysés des restes de poissons, tortues et crocodiles du Jurassique d'Europe de l'Ouest (Table 5.7). Parmi les différents sites étudiés dans ce travail, seule la localité de Chassiron (Tithonien inférieur, France) correspond à un environnement de type mer ouverte. Les reptiles ectothermes (crocodiles et tortues) des autres localités semblent présenter une influence d'eau douce ou saumâtre et sont donc exclus. Parmi les spécimens du Miocène de la région de Pisco (Pérou) analysés par Amiot *et al.* (2008), on trouve des crocodiles, des tortues, des Delphinidae, des baleines, des pinnipèdes et des requins. Les valeurs des crocodiles sont exclues de la base de données, là encore en raison d'influence terrestre, mais aussi les valeurs autres que sur émail, car les auteurs ont constaté des écarts entre les analyses sur os et sur émail (Amiot *et al.*, 2008). Les données de Lécuyer *et al.* (1996a) sur les requins et les siréniens de la Mer des Faluns du Miocène de Bretagne (France) seront également utilisées. Sur le graphique représentant la différence  $\delta^{18}\text{O}(\text{tétrapode}) - \delta^{18}\text{O}(\text{poisson}) = \Delta(\delta^{18}\text{O})_{\text{x-f}}$  en fonction du  $\delta^{18}\text{O}(\text{poisson})$ , on peut également ajouter les gammes de valeur théorique pour les ectothermes (crocodiles et

Référence	Localité	Age	Matériel	Taxon		$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰ V-SMOW)
Kolodny & Luz (1991)	South Dakota, USA	Campanien inf.	T	<i>Enchodus</i>	Poisson	19,9
			T	<i>Platecarpus</i>	Mosasaure	19,7
			T	<i>Tylosaurus</i>	Mosasaure	18,5
	Kansas, USA	Coniacien sup.	T	<i>Inocentrus</i>	Poisson	18,1
			T	<i>Squalicorax</i>	Poisson	18,8
			T	<i>Protosphyraena</i>	Poisson	19,7
T			<i>Tylosaurus</i>	Mosasaure	18,1	
Anderson et al. (1994)	Peterborough, UK	Callovien inf.	B	<i>Lepidotes</i>	Poisson	19,9
			Sc	<i>Lepidotes</i>	Poisson	19,5
			B	<i>Pachymylus</i>	Poisson	19,5
			T	<i>Asteracanthus</i>	Poisson	20,0
			B	<i>Hybodus</i>	Poisson	19,2
			B	<i>Ophthalmosaurus</i>	Ichthyosaure	18,2
			B	<i>Ophthalmosaurus</i>	Ichthyosaure	16,9
			B	<i>Ophthalmosaurus</i>	Ichthyosaure	19,7
			B	<i>Ophthalmosaurus</i>	Ichthyosaure	19,7
			T	<i>Cryptoclidus</i>	Plésiosaure	20,2
Td	<i>Liopleurodon</i>	Plésiosaure	19,7			
Lécuyer et al. (2003)	Crussol	Oxfordien moy.	Te	<i>Sphenodus</i>	Poisson	21,0
S. Picard, données non publiées	Bourgogne, France	Oxfordien inf.	T		Poisson	21,1
			T		Ichthyosaure	18,8
			T		Plésiosaure	19,3
Sharp et al. (2000)	Monte San Giorgio, Switzerland	Anisien	T	<i>Colobodus</i>	Poisson	18,2
			T	<i>Mixosaurus</i>	Ichthyosaure	19,9
			Te		Ichthyosaure	19,4
Kolodny & Raab (1988)	Zefa, Israel	Campanien sup.	T	<i>Lamna</i>	Poisson	19,3
			T	<i>Enchodus</i>	Poisson	19,7
			T	<i>Enchodus</i>	Poisson	20,0
			T	<i>Leiodon</i>	Mosasaure	18,8
	Ruseifa, Jordan	Campanien sup.	T	<i>Squalicorax</i>	Poisson	18,4
			T	<i>Leiodon</i>	Mosasaure	18,3

**TABLE 5.6** –  $\delta^{18}\text{O}_p$  de poissons, d'ichthyosaures, de plésiosaures et de mosasaures provenant de différents gisements mésozoïques.

Référence	Localité	Poissons		Crocodiles		Tortues	
		$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰ V-SMOW)	SD	$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰ V-SMOW)	SD	$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰ V-SMOW)	SD
Anderson et al. (1994)	Peterborough	19,6	0,5	19,2	0,6		
Lécuyer et al. (2003)	Étrochey	19,4	0,8	16,6			
	Saint Gauthier	20,3		19,4			
	Stonesfield	20,5		20,8			
	Tonnerre	19,9	0,2	16,5			
Billon-Bruyat et al. (2005)	Canjuers	20,2	0,3	20,1	0,3	18,9	
	Cérin	20,6	0,9			19,5	
	Chassiron	21,9	0,5	21,5	0,6	21,8	0,2
	Crayssac	20,9	1,2	20,8	0,8	20,3	
	Solnhofen	20,6	0,6	21,2	0,2	20,3	1,6

**TABLE 5.7** –  $\delta^{18}\text{O}_p$  de poissons, de crocodiles et de tortues du Jurassique du Bassin Anglo-Pärisien.

tortues) et pour les endothermes (cétacés et siréniens) obtenues à partir des équations de fractionnement et des valeurs de température de surface et de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  actuels (avec une correction de -1 ‰ correspondant à une période « Greenhouse »). On constate que les valeurs des crocodiles et tortues de Chassiron se retrouvent dans la gamme théorique, ce qui semble confirmer l'ectothermie de ces tortues et crocodiles du Mésozoïque. De même, les valeurs des mammifères marins se situent entre les courbes théoriques des siréniens et des cétacés (Fig. 5.38). L'équation de fractionnement des cétacés étant basée très majoritairement sur des analyses d'os de dauphins et marsouins, les deux courbes « Siréniens » et « Cétacés » représentent les deux extrêmes, du point de vue métabolique, du groupe des tétrapodes. Le test sur des taxons dont on connaît le type de stratégie de thermorégulation semble valider l'approche envisagée. De plus, si l'on réalise une régression linéaire sur les valeurs des trois groupes de mammifères marins fossiles on obtient les résultats suivants (Fig. 5.39) :

$$\text{Cétacés : } \Delta(\delta^{18}\text{O})_{x-f} = 25,6(\pm 14,5) - 1,3(\pm 0,7) \cdot \delta^{18}\text{O}_f \quad (5.5)$$

$$(r^2 = 0,344 ; \text{corrélation de Spearman} : \rho = 0,737 ; p = 0,097 ; n=9)$$

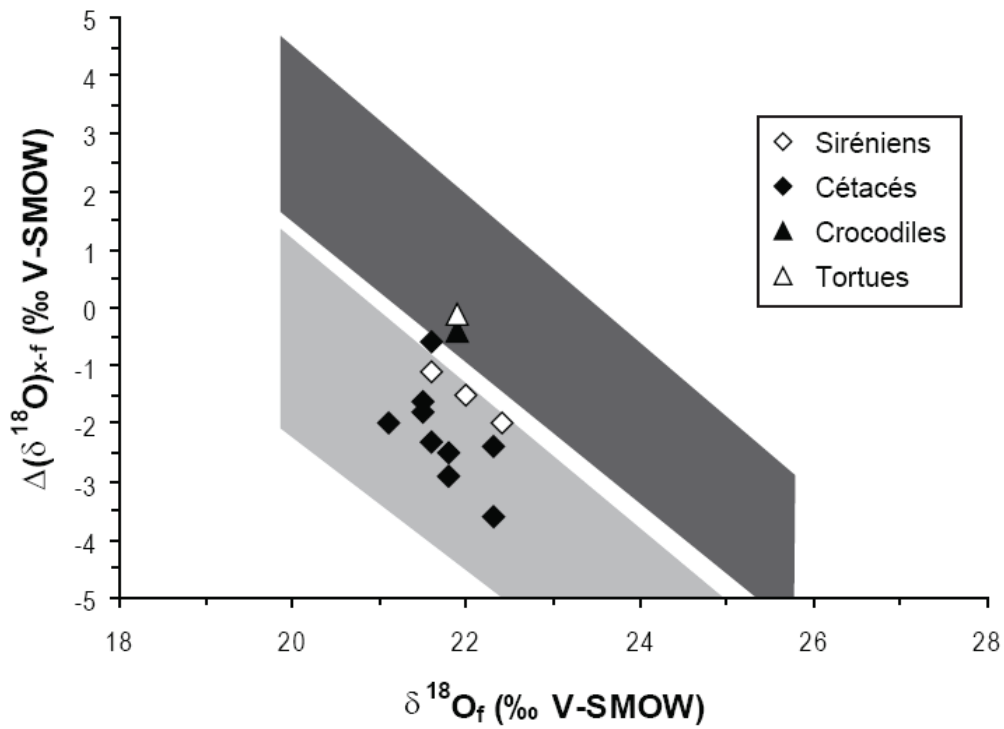
$$\text{Dont dauphins : } \Delta(\delta^{18}\text{O})_{x-f} = 30,1(\pm 8,9) - 1,5(\pm 0,4) \cdot \delta^{18}\text{O}_f \quad (5.6)$$

$$(r^2 = 0,817 ; \text{corrélation de Spearman} : \rho = 0,900 ; p = 0,097 ; n=5)$$

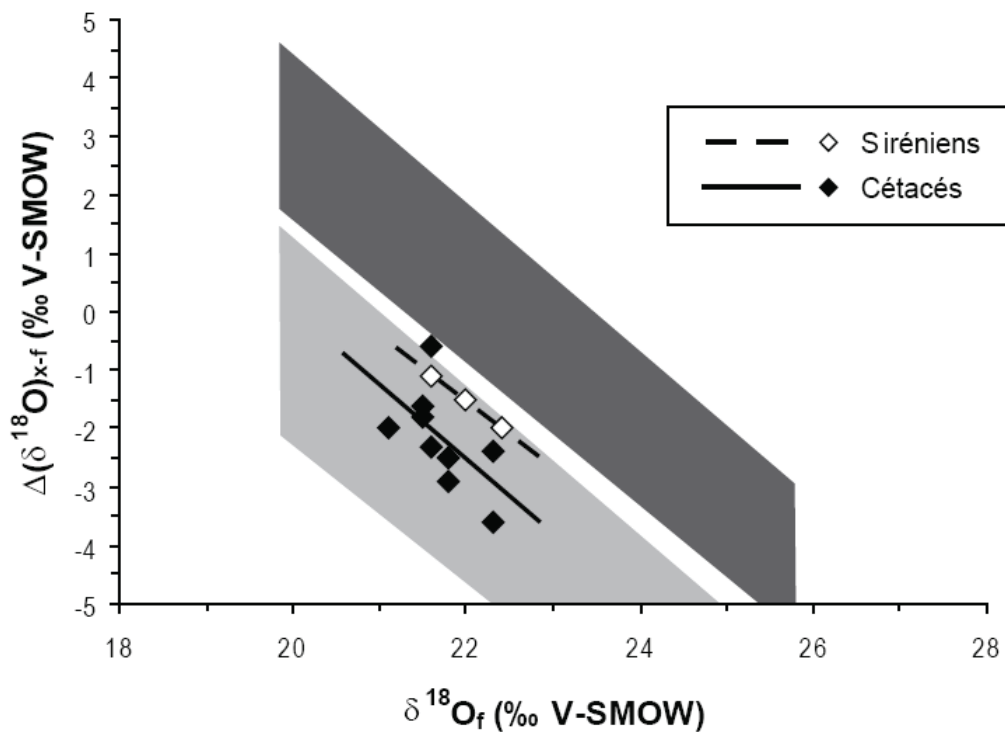
$$\text{Siréniens : } \Delta(\delta^{18}\text{O})_{x-f} = 23,2(\pm 1,6) - 1,1(\pm 0,1) \cdot \delta^{18}\text{O}_f \quad (5.7)$$

$$(r^2 = 0,996 ; \text{corrélation de Spearman} : \rho = 0,998 ; p = 0,041 ; n=3)$$

Le fait que les pentes obtenues, d'environ -1, soit similaires aux pentes théoriques obtenues grâce aux différentes équations de fractionnement, et que les droites soient



**FIGURE 5.38** – Thermophysiology of fossil species: verification of the proposed method thanks to the data of Lécuyer *et al.* (1996a), Billon-Bruyat *et al.* (2005) and Amiot *et al.* (2008). *Gris foncé* : gamme de variation des reptiles ectothermes ; *gris clair* : gamme de variation des mammifères endothermes.



**FIGURE 5.39** – Thermophysiology of fossil species: Application to marine mammals from the Miocene and Pliocene of Peru and Brittany. *Gris foncé* : gamme de variation des reptiles ectothermes ; *gris clair* : gamme de variation des mammifères endothermes.

comprises dans la gamme de valeur attendues, semble confirmer que les différents taxons d'un même gisement sont bien contemporains et ont donc vécu dans les mêmes masses d'eau. De plus, on constate que les siréniens ont les valeurs les plus élevées alors que les dauphins montrent les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  les plus basses. Cette séquence est identique à celle obtenue dans la figure 5.35. Cela confirme que les mammifères marins du Miocène du Pérou et de Bretagne avaient bien un métabolisme proche de celui des cétacés actuels.

Si l'on s'intéresse maintenant aux valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  de crocodiles et de tortues du Jurassique de l'Ouest de l'Europe publiées par Billon-Bruyat *et al.* (2005), les régressions linéaires pour ces deux groupes donnent des valeurs bien différentes (Fig. 5.40) :

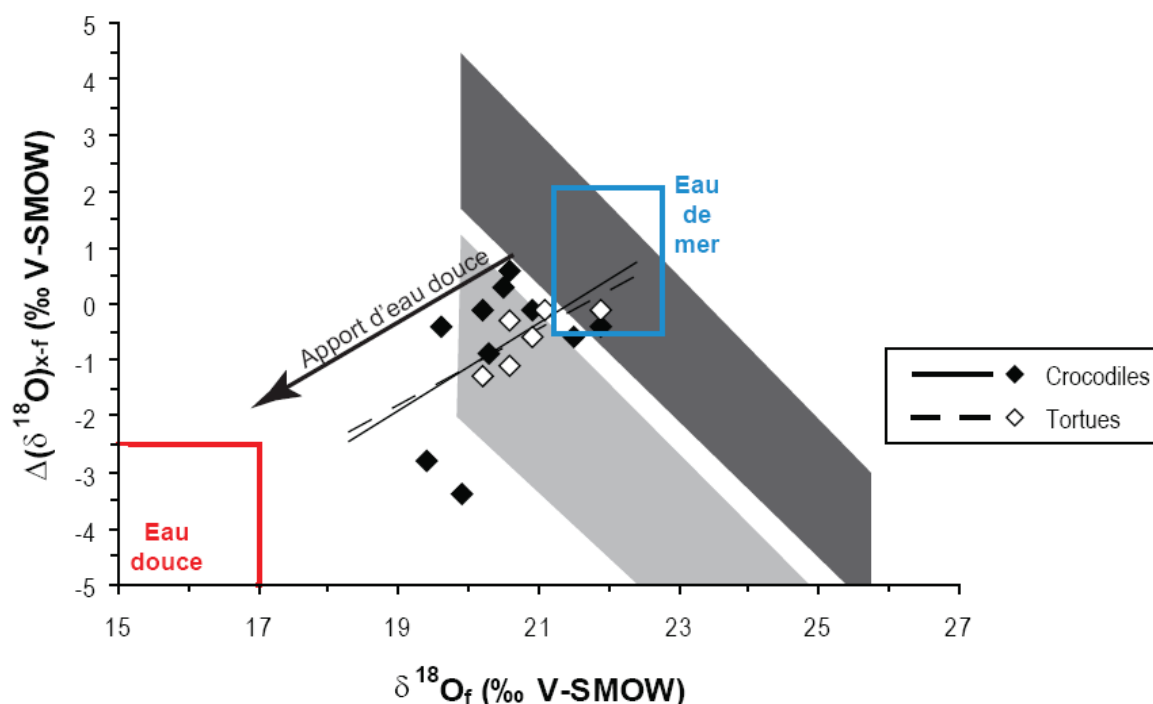
$$\text{Crocodiles : } \Delta(\delta^{18}\text{O})_{x-f} = -19,8(\pm 12,2) + 0,9(\pm 0,6) \cdot \delta^{18}\text{O}_f \quad (5.8)$$

$$(r^2 = 0,257 ; \text{corrélation de Spearman} : \rho = 0,507 ; p = 0,164 ; n=9)$$

$$\text{Tortues : } \Delta(\delta^{18}\text{O})_{x-f} = -13,6(\pm 6,0) + 0,6(\pm 0,3) \cdot \delta^{18}\text{O}_f$$

(5.9)

$$(r^2 = 0,608 ; \text{corrélation de Spearman} : \rho = 0,780 ; p = 0,120 ; n=5)$$



**FIGURE 5.40** – Thermophysologie des espèces fossiles : Application aux crocodiles et tortues du Mésozoïque d'Europe de l'Ouest. *Gris foncé* : gamme de variation des reptiles ectothermes ; *gris clair* : gamme de variation des mammifères endothermes.

Dans ce cas, les pentes des droites ne sont plus de -1, mais plutôt proche de +1. Il apparaît clairement, en comparant ces valeurs et les droites théoriques obtenues à partir des équations de fractionnement, qu'un autre paramètre exerce une influence sur ces données. Il

semble que le facteur responsable de cette différence soit un apport d'eau douce ou un milieu de vie en eau saumâtre. En effet, la plupart des gisements dont proviennent ces fossiles de crocodiles et de tortues correspondent à des milieux proximaux voire lagunaires. L'arrivée de masses d'eau douce ou saumâtre, dont la composition isotopique est appauvrie en isotope lourd, entraîne un décalage du  $\delta^{18}\text{O}_p$  vers des valeurs plus faibles. Les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  des reptiles ectothermes peuvent alors se retrouver dans la gamme de valeur théorique des mammifères marins ectothermes.

Ainsi, pour pouvoir affirmer que les ichthyosaures, les plésiosaures et les mosasaures sont endothermes, il va falloir que les données de  $\delta^{18}\text{O}_p$  obtenues valident deux critères : (1) il faut que les valeurs obtenues se situent dans la même gamme que celles des mammifères marins actuels, ce qui permettrait de supposer un taux métabolique globalement équivalent ; (2) il faut que la pente de la régression linéaire soit proche de -1, ce qui indique que les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  obtenues correspondent bien à un groupe d'animaux exclusivement marins. Ce type de pente confirmerait également que les poissons et les reptiles marins d'un même gisement ont bien vécu dans la même masse d'eau. Au contraire, une pente de +1 indiquerait un apport de masses d'eau douce dans le milieu, ou des déplacements des reptiles vers des zones plus saumâtres.

Si l'on réalise le même graphique que précédemment pour les données sur les ichthyosaures, les plésiosaures et les mosasaures, on constate que la totalité des points se situent entre les courbes « Siréniens » et « Cétacés » (Fig. 5.41). Seuls les ichthyosaures de Sulphur Mountain se détachent du reste des valeurs, cependant, dans ce cas, une altération diagénétique est possible et pourrait avoir altéré le signal isotopique. Une autre hypothèse pour expliquer cette différence, pourrait être une différence de métabolisme entre des formes triasiques primitives moins actives et les formes « classiques » très actives, du Jurassique et du Crétacé. Les trois groupes de reptiles marins remplissent donc le premier critère évoqué au paragraphe précédent. Si l'on réalise une régression linéaire pour les trois groupes on obtient les équations suivantes (Fig. 5.41) :

$$\text{Ichthyosaures : } \Delta(\delta^{18}\text{O})_{x-f} = 25,7(\pm 4,0) - 1,3(\pm 0,2) \cdot \delta^{18}\text{O}_f \quad (5.10)$$

$$(r^2 = 0,937 ; \text{corrélation de Spearman : } \rho = 0,968 ; p = 0,009 ; n=6)$$

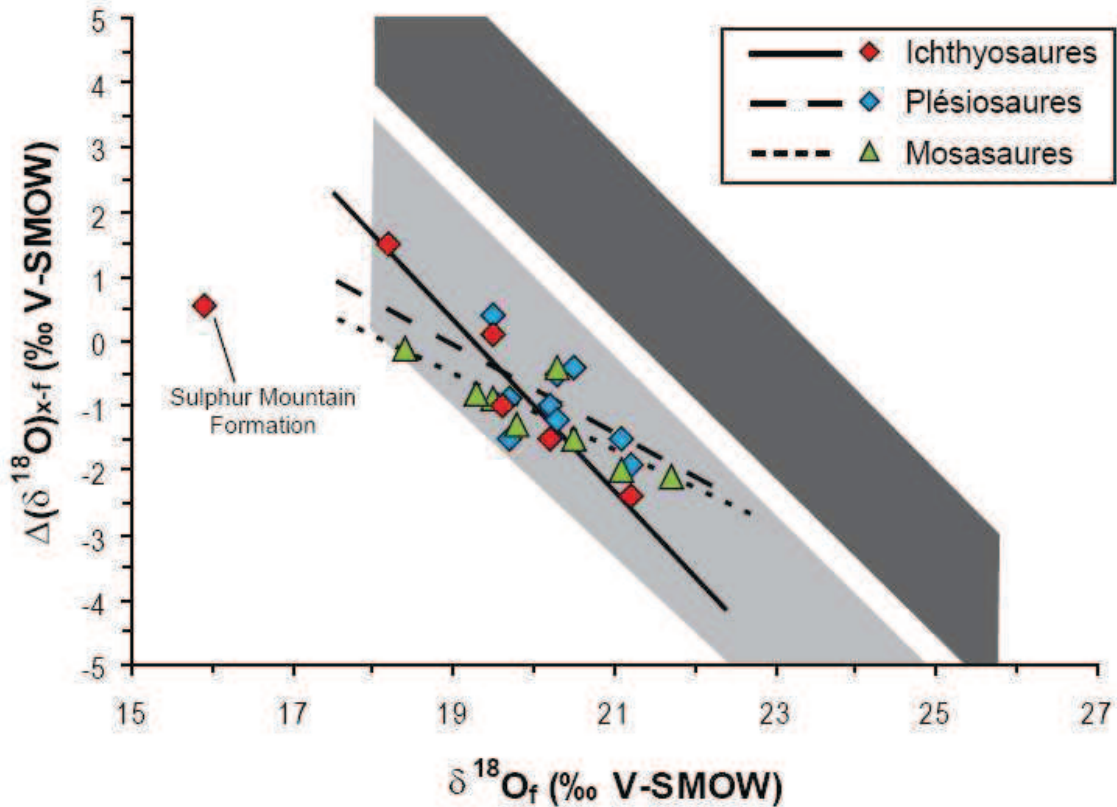
$$\text{Plésiosaures : } \Delta(\delta^{18}\text{O})_{x-f} = 12,7(\pm 7,6) - 0,7(\pm 0,4) \cdot \delta^{18}\text{O}_f \quad (5.11)$$

$$(r^2 = 0,315 ; \text{corrélation de Spearman : } \rho = 0,494 ; p = 0,116 ; n=9)$$

$$\text{Mosasaures : } \Delta(\delta^{18}\text{O})_{x-f} = 10,0(\pm 2,9) - 0,6(\pm 0,1) \cdot \delta^{18}\text{O}_f \quad (5.12)$$

$$(r^2 = 0,707 ; \text{corrélation de Spearman : } \rho = 0,857 ; p = 0,009 ; n=8)$$





**FIGURE 5.41** – Thermophysiology des espèces fossiles : application aux ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures. Gris foncé : gamme de variation des reptiles ectothermes ; gris clair : gamme de variation des mammifères endothermes.

On observe donc des pentes proches de -1 ce qui est identique aux pentes théoriques chez les reptiles et mammifères actuels. Cela confirme que les poissons et reptiles marins des différents gisements étaient bien contemporains. De même, cela permet d'exclure l'hypothèse d'un apport d'eaux douces pour expliquer les valeurs de  $\delta^{18}O_p$  dans la même gamme que celles des mammifères marins. Le fait que les trois droites de régression soient statistiquement identiques permet de déterminer une équation globale pour les trois groupes de reptiles marins (Fig. 5.42) :

$$\Delta(\delta^{18}O)_{x-f} = 15,5(\pm 2,8) - 0,82(\pm 0,14) \cdot \delta^{18}O_f \quad (5.12)$$

$$(r^2 = 0,631 ; p < 0,001 ; n = 23)$$

Il apparaît donc, d'après ces résultats, que les ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures du Mésozoïque étaient endothermes et qu'ils avaient vraisemblablement un taux métabolique élevé, proche de celui des cétacés actuels. De plus, l'écart constant entre les reptiles ectothermes classiques (équations théoriques des tortues et crocodiles) et les ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures met clairement en évidence que les équations de fractionnement pour les reptiles actuels ne peuvent pas être utilisées pour reconstituer les paramètres paléoenvironnementaux (température de surface,  $\delta^{18}O_{sw}$ ).

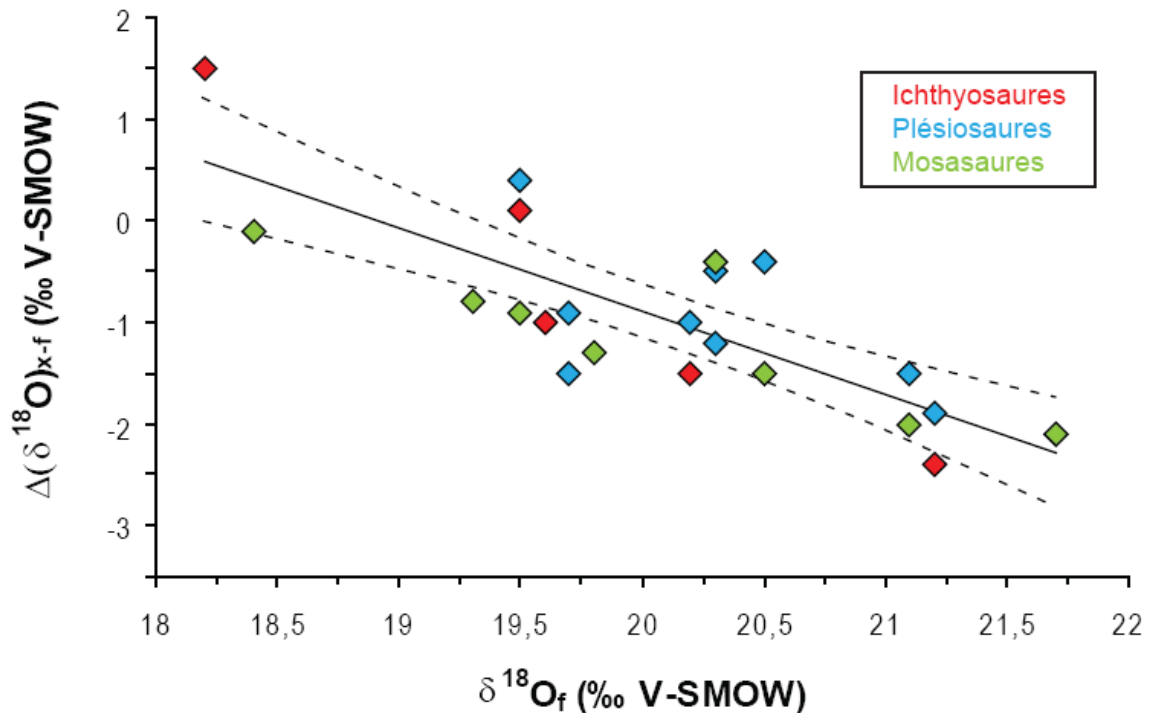


FIGURE 5.42 – Régression linéaire sur l'ensemble des données (ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures). Pointillés : intervalle de confiance à 95 %.

#### 5.4.4 – Estimation de la température corporelle des reptiles marins

L'oxygène des phosphates de l'émail des dents est en équilibre avec l'oxygène des fluides corporels. Dans le cas des poissons, leur flux hydrique est suffisamment élevé pour que le  $\delta^{18}\text{O}$  de leurs fluides corporels ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{bw}}$ ) soit identique au  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau dans laquelle ils vivent. Par contre, dans le cas des reptiles et des mammifères, le flux hydrique est beaucoup plus faible, ce qui entraîne l'apparition d'un fractionnement isotopique entre l'eau de boisson absorbée par l'animal et les fluides corporels. L'écart entre le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{bw}}$  et le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau du milieu sera noté  $\Delta_{\text{bw-w}}$ . Sa valeur semble relativement variable entre les différents groupes d'animaux. Ainsi, d'après les mesures réalisées par Amiot *et al.* (2007), chez des spécimens de *Crocodylus niloticus* de Pierrelatte (France), cet écart varie entre 1,0 et 2,0 ‰ (à l'exception d'une valeur de +0,6 ‰). Barrick *et al.* (1999) obtient des valeurs de  $\Delta_{\text{bw-w}}$  entre 2,6 et 3,9 ‰ chez *Chrysemis*, une tortue d'eau douce, et entre 4,7 et 5,4 ‰ chez *Terrapene*, une tortue terrestre. Bryant et Froelich (1995), à partir de données de différentes publications (Longinelli & Peretti Padalino, 1980 ; Longinelli, 1984 ; Luz *et al.*, 1984 ; Luz & Kolodny, 1985 ; Levinson *et al.*, 1987 ; D'Angella & Longinelli ; 1990 ; Luz *et al.*, 1990 ; Ayliffe *et al.*, 1992 ; Bryant *et al.*, 1994 ; Sánchez Chillón *et al.*, 1994), ont déterminé les équations liant le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{bw}}$  au  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de boisson chez des rongeurs, le mouton, l'homme, des cervidés, le zèbre, le cochon, le cheval, la vache et l'éléphant. Si l'on calcule  $\Delta_{\text{bw-w}}$  à partir de ces

équations, pour un  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de -1 ‰ qui correspond au  $\delta^{18}\text{O}$  moyen des océans en période « Greenhouse », on obtient des valeurs comprises entre 1,0 et 9,3 ‰.

L'équation de fractionnement des poissons déterminée par Kolodny *et al.* (1983) est très proche de celle obtenue pour des invertébrés par Longinelli & Nuti (1973a) :

$$T = 113,3 - 4,38 \cdot (\delta^{18}\text{O}_p - \delta^{18}\text{O}_{sw}) \quad (5.13)$$

$$T = 111,4 - 4,3 \cdot (\delta^{18}\text{O}_p - \delta^{18}\text{O}_{sw}) \quad (5.14)$$

Chez ces deux groupes, la formation de l'apatite se fait à l'équilibre isotopique avec les fluides corporels qui ont la même composition isotopique que l'eau de mer environnante. De cette équation de fractionnement pour les poissons, il est possible d'en déduire qu'une différence de 1 ‰ correspond à une différence de 4,38°C. Dans le cas des reptiles et des mammifères, les équations de fractionnement donnent la relation entre le  $\delta^{18}\text{O}$  des phosphates et le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de boisson, alors qu'en réalité, la précipitation des cristaux d'émail se fait à l'équilibre avec un fluide de composition différente de celle des eaux de boisson, à cause du fractionnement entre les fluides corporels et l'eau consommée. Ainsi, dans l'écart entre le  $\delta^{18}\text{O}_p$  des poissons et le  $\delta^{18}\text{O}_p$  des reptiles ou des mammifères, une partie est due à la différence de  $\delta^{18}\text{O}$  entre leurs fluides corporels et l'autre partie est due à l'éventuelle différence de température corporelle entre les deux animaux. Ainsi, si l'on connaît la valeur de  $\Delta_{bw-w}$  et le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau, il est alors possible d'estimer la différence de température entre les deux animaux, et donc la température corporelle du mammifère ou du reptile considéré.

Ainsi, on a la température de l'animal étudié (T) qui est égale à la température du poisson ( $T_f$ ) à laquelle il suffit d'ajouter le produit de la différence de  $\delta^{18}\text{O}$  due à la différence de température corporelle entre les deux animaux ( $\Delta(\delta^{18}\text{O})_T$ ) par le gradient de température ( $\nabla T$ ). Pour estimer la part de la différence de  $\delta^{18}\text{O}$  due à la température, il faut soustraire la valeur de  $\Delta_{bw-w}$  (écart dû à la différence de  $\delta^{18}\text{O}$  des fluides corporels) à l'écart total de  $\delta^{18}\text{O}$  entre les deux animaux ( $\Delta(\delta^{18}\text{O})$ ), ce qui permet d'obtenir la formule suivante :

$$T = T_f + \nabla T \cdot \Delta(\delta^{18}\text{O})_T \quad (5.15)$$

$$\Leftrightarrow T = T_f + \nabla T \cdot [\Delta(\delta^{18}\text{O})_T - \Delta_{bw-w}] \quad (5.16)$$

Avec  $\nabla T = -4,38 \text{ }^\circ\text{C}/\text{‰}$ .

En connaissant le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau, la température de l'eau et la température corporelle des mammifères, il est possible d'estimer la valeur de  $\Delta_{bw-w}$  pour les mammifères marins. Ainsi, dans le cas des mammifères marins du Pérou et de Bretagne,  $\delta^{18}\text{O}_{sw}$  peut être estimé

grâce à l'équation de fractionnement des mammifères marins (Yoshida & Miyazaki, 1991) et la température de l'eau peut également être connue à partir du  $\delta^{18}\text{O}_p$  des poissons et du  $\delta^{18}\text{O}_{sw}$ . Si l'on estime que la température corporelle de ces mammifères est d'environ 37-38°C, comme celle des mammifères actuels, on obtient des valeurs de  $\Delta_{bw-w}$  comprises entre 1,9 et 3,3 ‰. Cependant, dans le cas des ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures, ce calcul est impossible car leur température corporelle n'est pas connue. Il est cependant possible de calculer les températures corporelles pour différentes valeurs de  $\Delta_{bw-w}$  à partir de l'estimation du  $\delta^{18}\text{O}_{sw}$  et du calcul de la température de l'eau d'après le  $\delta^{18}\text{O}_p$  des poissons. Si l'on représente la température corporelle en fonction du  $\Delta_{bw-w}$ , on constate que les droites pour les reptiles marins sont comprises entre celles des mammifères marins actuels, mais bien différentes de celles des reptiles actuels. Si l'on fait l'hypothèse que les reptiles marins mésozoïques avaient des valeurs de  $\Delta_{bw-w}$  proches de celles des crocodiles (1-2 ‰), on obtient des températures corporelles moyennes de 28 à 33°C pour les ichthyosaures, 29 à 33°C pour les plésiosaures, et 30 à 35°C pour les mosasaures. Si l'on utilise des valeurs similaires à celles des mammifères marins (2-3 ‰), on obtient alors des valeurs moyennes entre 33 et 37°C pour les ichthyosaures, 33 et 38°C pour les plésiosaures et entre 35 et 39°C pour les mosasaures. Ces valeurs de température corporelle sont relativement proches de celles des mammifères marins actuels, de l'ordre de 37-38°C, même si les cachalots, par exemple, peuvent avoir des températures corporelles plus basses, de l'ordre de 33°C (Clarke, 1978). De plus, bien que les différents spécimens viennent de climats nettement différents, avec des températures moyennes annuelles des eaux de surface allant de 13 à 26°C, les températures corporelles calculées pour les ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures restent très proches. Ainsi, l'écart-type des variations de température corporelle entre les différents gisements est de 2,7 °C (n=9) pour les plésiosaures et de 0,33°C (n=3) pour les mosasaures. Pour les ichthyosaures, cet écart type est plus élevé : 4,1°C (n=5), cependant, la moitié de cette valeur est due aux spécimens du gisement triasique de la Sulphur Mountain Formation. En effet, si l'on ne prend pas en compte cette valeur, on obtient un écart type de 2,0°C. Si les différents plésiosaures étudiés avaient une morphologie caractéristique de leur groupe, dans le cas des ichthyosaures, il y a une différence nette entre les formes triasiques et les formes classiques, et il est possible que l'endothermie ait été moins aboutie chez les formes les plus anciennes, ce qui pourrait expliquer l'écart de température calculée, inférieur d'environ 4-5°C.

Il semble donc, d'après ces calculs, qu'en plus d'avoir une température supérieure à celle de l'eau de mer grâce à une forme d'endothermie, les reptiles marins mésozoïques avaient une température corporelle pouvant dépasser celle de l'eau de mer d'au moins une

vingtaine de degré. De plus la reconstitution de leurs températures corporelles donne des valeurs relativement homogènes ce qui sous-entend une forme efficace d'endothermie.

Si l'on s'intéresse à nouveau aux variations intra-dent observées dans l'émail des dents d'un plésiosaure du Maastrichtien du Maroc et d'un *Polyptychodon* de l'Albien d'Angleterre, on se retrouve face à un nouveau problème. Puisqu'il n'est pas possible de reconstituer le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer grâce aux équations de fractionnement des reptiles actuels, que peut-on tirer de ces variations ? Comme il a été vu précédemment, le coefficient de l'équation de fractionnement des reptiles marins du Mésozoïque sera d'approximativement 1, comme pour les différents groupes d'amniotes actuels. Ainsi, l'amplitude des variations du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'émail des dents de plésiosaure sera à peu près équivalente à l'amplitude des variations du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'océan. Ainsi, on obtient une amplitude d'environ 2 ‰ au Maroc (paléolatititude  $\sim 15^\circ\text{N}$ ) et 3 ‰ en Angleterre (paléolatititude  $\sim 45^\circ\text{N}$ ). Si l'on compare ces valeurs avec l'amplitude des variations mensuelles et saisonnières aux mêmes latitudes (respectivement  $15^\circ\text{N}$  et  $45^\circ\text{N}$ ), on constate que l'on obtient des valeurs du même ordre de grandeur. Ces valeurs correspondent bien à la gamme de valeurs attendues dans un milieu tropical et tempéré, respectivement.

Ainsi, si l'analyse des isotopes de l'émail de dents de plésiosaures et de poissons provenant des mêmes gisements a permis d'apporter de nouveaux arguments à l'hypothèse d'une endothermie chez les ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures, par contre, il n'est cependant pas possible d'aller beaucoup plus loin dans l'interprétation des variations du  $\delta^{18}\text{O}_p$  le long de l'axe de croissance des dents de plésiosaure, faute de plus amples connaissances sur le mode de croissance de la dent, et surtout, en l'absence d'une équation de fractionnement. Il reste cependant possible d'estimer l'amplitude des variations du  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de surface. On constate que ces variations sont très similaires aux amplitudes actuelles.

## **5.5 - ARTICLE : REGULATION OF BODY TEMPERATURE BY SOME MESOZOIC MARINE REPTILES**

---

*Science, in press*

## **Regulation of body temperature by some Mesozoic marine reptiles**

**Aurélien Bernard<sup>1</sup>, Christophe Lécuyer<sup>1,\*</sup>, Peggy Vincent<sup>2</sup>, Romain Amiot<sup>1</sup>, Nathalie Bardet<sup>2</sup>, Eric Buffetaut<sup>3</sup>, Gilles Cuny<sup>4</sup>, François Fourel<sup>1</sup>, François Martineau<sup>1</sup>, Jean-Michel Mazin<sup>1</sup> and Abel Prieur<sup>1</sup>**

1 – CNRS UMR 5125, Paléoenvironnements et Paléobiosphère, Université Lyon 1, Lyon, 2 rue Raphaël Dubois, 69622 Villeurbanne Cedex, France.

2 – CNRS UMR 7207, Département Histoire de la Terre, Muséum National d'Histoire Naturelle, CP38, rue Buffon 75231 Paris, France.

3 – CNRS UMR 8538, Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris, France.

4 – Natural History Museum of Denmark, University of Copenhagen, Øster Voldgade 5-7, 1350 Copenhagen, Denmark.

\* corresponding author. Also at the "Institut Universitaire de France".

Abstract – Thermoregulation and body temperature of extinct vertebrates are central questions for understanding their ecology and evolution. The thermophysiological status of the large marine reptiles is still unknown, even though some studies suggested that thermoregulation may have contributed to their exceptional evolutionary success as top predators in Mesozoic aquatic ecosystems. We have tested the thermal status of ichthyosaurs, plesiosaurs and mosasaurs by comparing the oxygen isotope compositions of their tooth phosphate with those of co-existing fish. Data distribution reveals that these large marine reptiles were able to maintain a constant and high body temperature in oceanic environments ranging from tropical to cold temperate. Their estimated body temperatures, ranging from  $35\pm 2^{\circ}\text{C}$  to  $39\pm 2^{\circ}\text{C}$ , suggest high metabolic rates required for predation and fast swimming over large distances offshore.

The metabolic status of extinct vertebrates is a key to understand their feeding strategy, critical for satisfying their daily energy requirements, as well as their potential to exploit cold environments. Phylogeny and ecology most likely had a large influence on the thermophysiology of past vertebrates. High metabolic rates imply access to large amounts of high-quality food, which may be satisfied by adopting a predatory behaviour as shared by many carnivorous mammals, except scavengers. Endothermy is the ability to generate and retain enough heat to elevate body temperature to a high but stable level, whereas homeothermy is the maintenance of a constant body temperature in different thermal environments (1, 2). Such internal production of heat is not restricted to mammals and birds. Indeed, heat generation can have several origins: digestive organs in mammals and birds (1) or muscles in endothermic lamniform sharks (3). Some marine reptiles such as leatherback turtles are also known to display endothermy, which should not be mistaken for inertial homeothermy (4), thus helping them to feed in cold waters. Most biologists agree that full or incomplete endothermy arose several times in the course of evolution, and developed independently in several lineages. For example, partial endothermy is known in sharks, tunas and even in some insects and flowers (5-7). The origin and spreading of endothermy is still a matter of debate (8-10); its oldest occurrence may be as early as the Permian within the radiation of the Synapsida. Among archosaurs, mass homeothermy or even endothermy

have been proposed for dinosaurs (11), pterosaurs (12) and suggested for the ancestors of crocodylians, because of the existence of a four-chambered heart that modern crocodiles share with mammals and birds (10).

Large marine reptiles, including ichthyosaurs, plesiosaurs and mosasaurs, inhabited the oceans from the earliest Triassic to the latest Cretaceous. They represent three different lineages that became secondarily adapted to a marine mode of life. Ichthyosaurs evolved from basal neodiapsid reptiles and acquired obvious adaptations to aquatic life, including a dolphin-like, streamlined body with a shortened neck, paddles and a fish-like tail (13). Plesiosaurs were derived lepidosauromorph diapsids which belong to the Sauropterygia, the sister group of the Lepidosauria (lizards and snakes). They were highly adapted for submarine locomotion, with powerful paddle-like limbs and heavily reinforced girdles (13). Motani (14) proposed that plesiosaurs may not have had a typical reptilian physiology, thus considering a high metabolic activity. Mosasaurs constitute a family of Late Cretaceous varanoid anguimorphs highly adapted to marine life, with an elongate body, deep tail and paddle-like limbs (13). Both tooth morphology and stomach contents of these three clades of marine reptiles indicate a predatory behavior. Their anatomy suggests high cruising speeds and a basal metabolic rate similar to that of modern tunas (15). Moreover, bone structure of adult plesiosaurs and mosasaurs corresponds to that of large pelagic marine predators designed for long cruises in open sea environments (16). Stomach contents of these marine reptiles revealed that they were predators feeding on highly diverse kinds of food including other marine reptiles, fish, cephalopods and crinoids (17). The metabolic status of these aquatic reptiles was also investigated through histological bone studies. Indeed, it has been showed that Jurassic ichthyosaurs had a rapid post-natal growth followed by intense bone remodelling that could be related to a sustained metabolic rate close to that of marine endotherms (8).

Adaptation to cold marine waters was also revealed by the fossil reptile assemblage discovered in the Aptian southern high latitude deposits of White Cliffs in southeast Australia (18). The specimens were attributed to at least three families of plesiosaurs and at least one family of ichthyosaurs. Paleoclimatic proxies indicate cold to near freezing conditions during the coldest season, a climate mode which is not tolerated by modern ectothermic reptiles. This observation suggests that some Mesozoic marine reptile taxa were able to cope with low temperature marine environments (18). In this study, we have investigated the metabolic status of ichthyosaurs, plesiosaurs and mosasaurs using oxygen isotope compositions of their phosphatic tissues.

Oxygen isotope composition of vertebrate phosphate depends on both body temperature and the composition of ingested water (19). In the case of the studied reptiles,



the estimated body temperatures recorded in the oxygen isotope composition reflect that of blood during tooth development, this should also be the case for some plesiosaurs that had protruding teeth. It should be noted that within each studied reptile group, the taxonomic resolution ranges from the generic to infraclass level. Assuming that both reptile and fish lived in the same water mass, differences in their  $\delta^{18}\text{O}$  values would reflect differences in body temperature. To estimate the dependence of reptile body temperature on that of ambient water, we plotted the difference in oxygen isotope composition between co-existing marine reptiles and fish (from the same sedimentary formation) as a function of the fish  $\delta^{18}\text{O}$  value which has been proved as a valuable proxy of seawater temperature (20). A compilation was performed by combining 52 new (21) and 28 published (22-26) oxygen isotope compositions of co-existing marine fish and reptile tooth, bone and scale remains recovered from sedimentary deposits of Triassic to Cretaceous age worldwide (Table S1). Figure 1 illustrates the principles of the relationship between co-existing reptile and fish temperature differences and seawater temperature. If reptile body temperatures mimic that of fish, oxygen isotope pairs are expected to plot along the horizontal null line. In the hypothetical scenario where reptile body temperature is constant and nearly independent of ambient water temperature, the isotopic pairs should lie on or close to a line with a negative slope of -1. Paired oxygen isotope data (Table 1) are compatible with linear distributions whose slopes for ichthyosaurs, plesiosaurs and mosasaurs are of  $-1.38 \pm 0.20$  ( $R^2 = 0.937$ ),  $-1.20 \pm 0.38$  ( $R^2 = 0.315$ ) and  $-0.68 \pm 0.20$  ( $R^2 = 0.735$ ), respectively. Significant scattering in paired data is observed in Figure 2 and exceeds uncertainties associated with analytical measurements. Diagenetic alteration cannot be excluded for some samples even though tooth enamel was favoured because of its remarkable resistance to post-depositional alteration and recrystallization (27). Reptiles and fish collected from the same sedimentary bed may not be strictly contemporaneous, depending on how much time was condensed in the sedimentary layer. Contemporaneous reptiles and fish could have recorded distinct sea surface temperatures or water  $\delta^{18}\text{O}$  because they lived at various depths or migrated seasonally for hunting or reproduction. However, the observed linear correlations are robust enough to indicate that reptile body temperature does not vary significantly with seawater temperature, except for mosasaurs whose slope could suggest that body temperature could slightly decrease with decreasing ambient water temperature. Indeed, the range in  $\delta^{18}\text{O}$  of fish close to 3‰ means a temperature variation of 13°C according to the slope of the oxygen isotope fractionation equation between fish phosphate and water ( $T(^{\circ}\text{C}) = 113.3 - 4.38 (\delta^{18}\text{O}_{\text{phosphate}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water}})$ ) that was determined by Kolodny et al. (20). This temperature range is valid only if the  $\delta^{18}\text{O}$  value of surface marine waters was constant at various latitudes and for distinct water masses. It is indeed known that budgets of

evaporation/precipitation over the oceans are responsible for various trends between  $\delta^{18}\text{O}$  values of seawater and salinity (28). These relationships are difficult to apply to the past, especially for geological periods as old as the Mesozoic. At first order, we can consider that there is an  $^{18}\text{O}$ -enrichment of water by at least 1‰ relative to the mean ocean composition under low latitudes. Seawater tends to be  $^{18}\text{O}$ -depleted by at least 1‰ when reaching latitudes above  $50^\circ$  as a consequence of precipitation dominating over evaporation, the  $\delta^{18}\text{O}$  value can be even lower in the presence of continental masses with fluvial discharge as observed in the present-day North Atlantic ocean off Canada, Greenland and Norway. Consequently, the range in Mesozoic fish  $\delta^{18}\text{O}$  values must be corrected by at least 2‰ due to the  $\delta^{18}\text{O}$ -salinity latitudinal gradient. In other words, the observed range of fish  $\delta^{18}\text{O}$  values is translated into a temperature range of at least  $25^\circ\text{C}$ . Lécuyer et al. (26) have shown that the  $\delta^{18}\text{O}$  of the global ocean was most likely ranging from -1‰ to 0‰ (SMOW) throughout the Jurassic and Cretaceous. Accordingly, the lowest temperatures of  $12\pm 2^\circ\text{C}$  correspond to the highest fish  $\delta^{18}\text{O}$  values approaching 22‰ and the highest temperatures of  $36\pm 2^\circ\text{C}$  correspond to the lowest fish  $\delta^{18}\text{O}$  values close to 18‰ (Figure 2). Ichthyosaurs and plesiosaurs have similar  $\delta^{18}\text{O}$  values as fish at a corresponding temperature range of  $26\pm 2^\circ\text{C}$  estimated from fish and seawater  $\delta^{18}\text{O}$  values of 19.5‰ and -1‰–0‰, respectively (Figure 2). The regression line for mosasaurs intercepts the horizontal null line at a lower  $\delta^{18}\text{O}$  value of 18.5‰, thus indicating a possible higher body temperature of  $30\pm 2^\circ\text{C}$ . These temperature ranges are the minimal values that can be considered for ichthyosaur, plesiosaur and mosasaur body temperatures if the  $\delta^{18}\text{O}$  of their body equals that of ambient seawater.

However, aquatic breathing vertebrates have body waters slightly  $^{18}\text{O}$ -enriched relative to ambient water in the absence of transcutaneous evapotranspiration, and published data for modern aquatic reptiles reveal that this isotopic enrichment does not exceed 2‰ (29, 30). Consequently, body temperatures of studied ichthyosaurs and plesiosaurs could have been as high as  $35\pm 2^\circ\text{C}$  and even close to  $39\pm 2^\circ\text{C}$  for mosasaurs according to Kolodny et al.'s equation (20). Both slope values of linear regressions and estimates of body temperatures are in good agreement with the swimming performances that were modelled for these three groups of marine reptiles. Massare (31, 32) and Motani (14) suggested that ichthyosaurs were pursuit predators whereas most mosasaurs were ambush predators, not requiring high metabolic rates all the time. Plesiosaurs were considered as cruisers, although slower than ichthyosaurs in sustained speed.

Oxygen isotope compositions of Mesozoic ichthyosaurs and plesiosaurs support the hypothesis that these large predators were able to regulate their body temperature independently of the surrounding water temperature even when as low as about  $12\pm 2^\circ\text{C}$ . In the case of mosasaurs, we cannot exclude that their body temperature was partly influenced

by the temperature of ambient water. In any case, estimated body temperatures ranging from  $35\pm 2^{\circ}\text{C}$  to  $39\pm 2^{\circ}\text{C}$  encompass those of modern cetaceans (33) and suggest a high metabolic rate required for predation and fast swimming over large distances, especially in cold waters. Oxygen isotope data from tooth phosphate reveal the existence of homeothermy for ichthyosaurs and plesiosaurs, and of at least partial homeothermy for mosasaurs. These three distinct phylogenetic groups of large marine reptiles were able to maintain a body temperature higher than that of ambient marine waters, therefore indicating that some kind of endothermy operated as an internal source of heat.

### References:

1. A. F. Bennett, J. W. Hicks, A. J. Cullum, *Evolution* **54**, 1768–1773 (2000).
2. C. P. Hickman, L. S. Roberts, A. Larson, *Integrated principles of zoology* (McGraw-Hill Science, New York, 2000).
3. J. K. Carlson, K. J. Goldman, C. G. Lowe, in *Biology of sharks and their relatives*, J. C. Carrier, J. A. Musick, M. R. Heithaus, Eds. (CRC Press, Boca Raton, 2004), pp. 203-224.
4. F. V. Paladino, M. P. O'Connor, J. R. Spotila, *Nature* **344**, 858-860 (1990).
5. H. Bernd, *Integrative and Comparative Biology* **29**, 1157-1168 (1989).
6. B. A. Block, J. R. Finnerty, A. F. Stewart, J. Kidd, *Science* **260**, 210-214 (1993).
7. R. S. Seymour, *Plant, Cell & Environment* **27**, 1014–1022 (2004).
8. V. D. Buffrénil, J. Mazin, *Paleobiology* **16**, 435-447 (1990).
9. R. S. Seymour, *Nature* **262**, 207-208 (1976).
10. R. S. Seymour, C. L. Bennett-Stamper, S. D. Johnston, D. R. Carrier, G. C. Grigg, *Physiological and Biochemical Zoology* **77**, 1051–1067 (2004).
11. R. T. Bakker, *Nature* **238**, 81-85 (1972).
12. P. Wellnhofer, *The Illustrated Encyclopedia of Pterosaurs* (Crescent Books, New York, 1991).
13. M. J. Benton, *Vertebrate palaeontology* (Wiley-Blackwell, 2005).
14. R. Motani, *Paleobiology* **28**, 251 (2002).
15. R. Motani, *Nature* **415**, 309–312 (2002).
16. J. Wiffen, V. D. Buffrénil, A. D. Ricqlès, J. Mazin, *Geobios* **28**, 625–640 (1995).
17. J. A. Massare, *Journal of Vertebrate Paleontology* **7**, 121–137 (1987).
18. B. P. Kear, *Cretaceous Research* **26**, 769–782 (2005).

19. A. Longinelli, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 385-390 (1984).
20. Y. Kolodny, B. Luz, O. Navon, *Earth and Planetary Science Letters* **64**, 398-404 (1983).
21. Materials and methods are available as supporting material on Science Online.
22. T. F. Anderson, B. N. Popp, A. C. Williams, L. Ho, J. D. Hudson, *Journal of the Geological Society* **151**, 125-138 (1994).
23. Y. Kolodny, B. Luz, in *Stable Isotope Geochemistry: a Tribute to Samuel Epstein*, H. P. Taylor, J. R. O'Neil, I. R. Kaplan, Eds. (Geochemical Society, University Park, 1991), vol. 3, pp. 105-119.
24. Y. Kolodny, M. Raab, *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology* **64**, 59–67 (1988).
25. Z. D. Sharp, V. Atudorei, H. Furrer, *American Journal of Science* **300**, 222–237 (2000).
26. C. Lécuyer et al., *Paleoceanography* **18**, 1076-1091 (2003).
27. A. Zazzo, C. Lécuyer, A. Mariotti, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 1-12 (2004).
28. M. R. Wadley, G. R. De Oliveira, E. J. Rohling, A. J. Payne, *Global and Planetary Change* **32**, 89–109 (2002).
29. R. Amiot et al., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **243**, 412-420 (2007).
30. R. E. Barrick, A. G. Fischer, W. J. Showers, *Palaaios* **14**, 186-191 (1999).
31. J. A. Massare, *Paleobiology* **14**, 187–205 (1988).
32. J. A. Massare, in *Mechanics and Physiology of Animal Swimming*, L. Maddock, Q. Bone, J. M. V. Rayner, Eds. (Cambridge University Press, Cambridge, 1994), pp. 133–149.
33. P. Morrison, *The Biological Bulletin* **123**, 154-169 (1962).
34. The authors thank M. Sander (Bonn University), B. McNab (University of Florida) and R. Seymour (University of Adelaide) for preliminary discussions of these data during the Workshop dedicated to “Sauropod gigantism” that was held in Bonn, Germany, in November 2008. We are also grateful to D. Brinkman and J. Gardner (Royal Tyrrell Museum), S. Etches and J. Clarke, G. Suan (Lausanne University), J. Lindgren (Lund University), B. Kear (La Trobe University) and A. Schulp (Natuurhistorisch Museum Maastricht) for providing samples. L. Simon and G. Escarguel (University of Lyon1), helped us in the statistical treatment of data.

**Table captions:**

**Table 1:** Mean oxygen isotope compositions of tooth phosphate from worldwide Mesozoic ichthyosaurs, mosasaurs and plesiosaurs as well as co-existing marine fish.

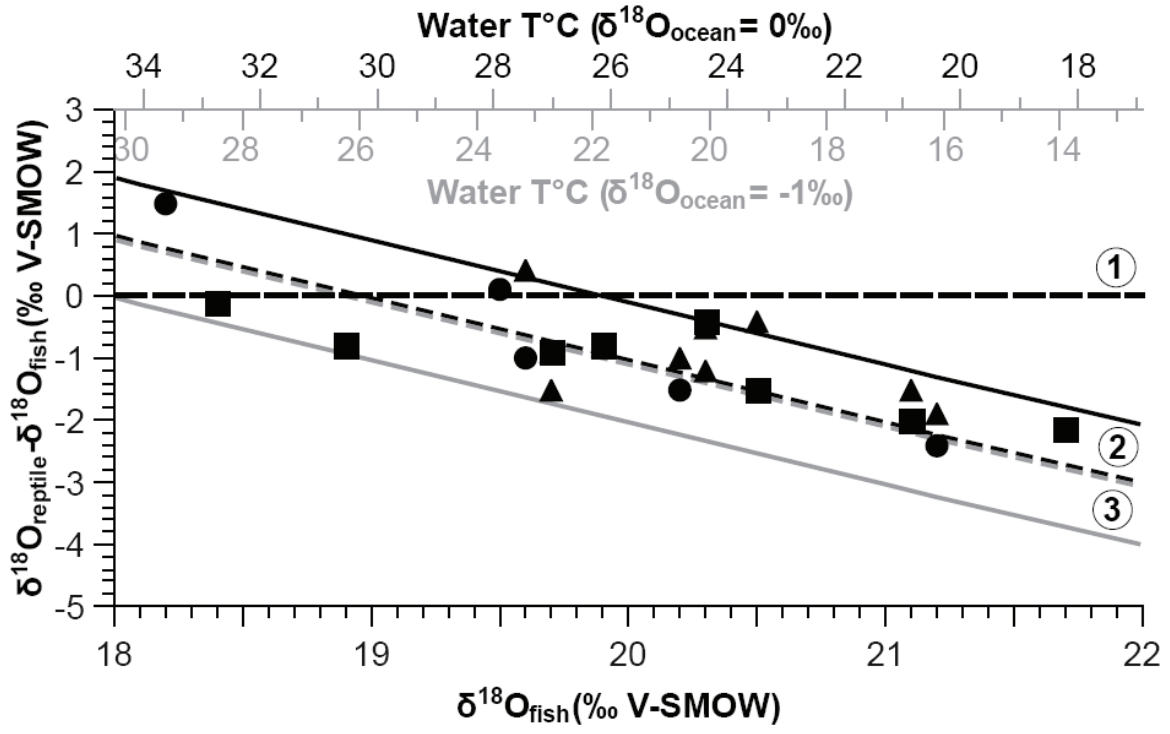
**Figure captions:****Figure 1:**

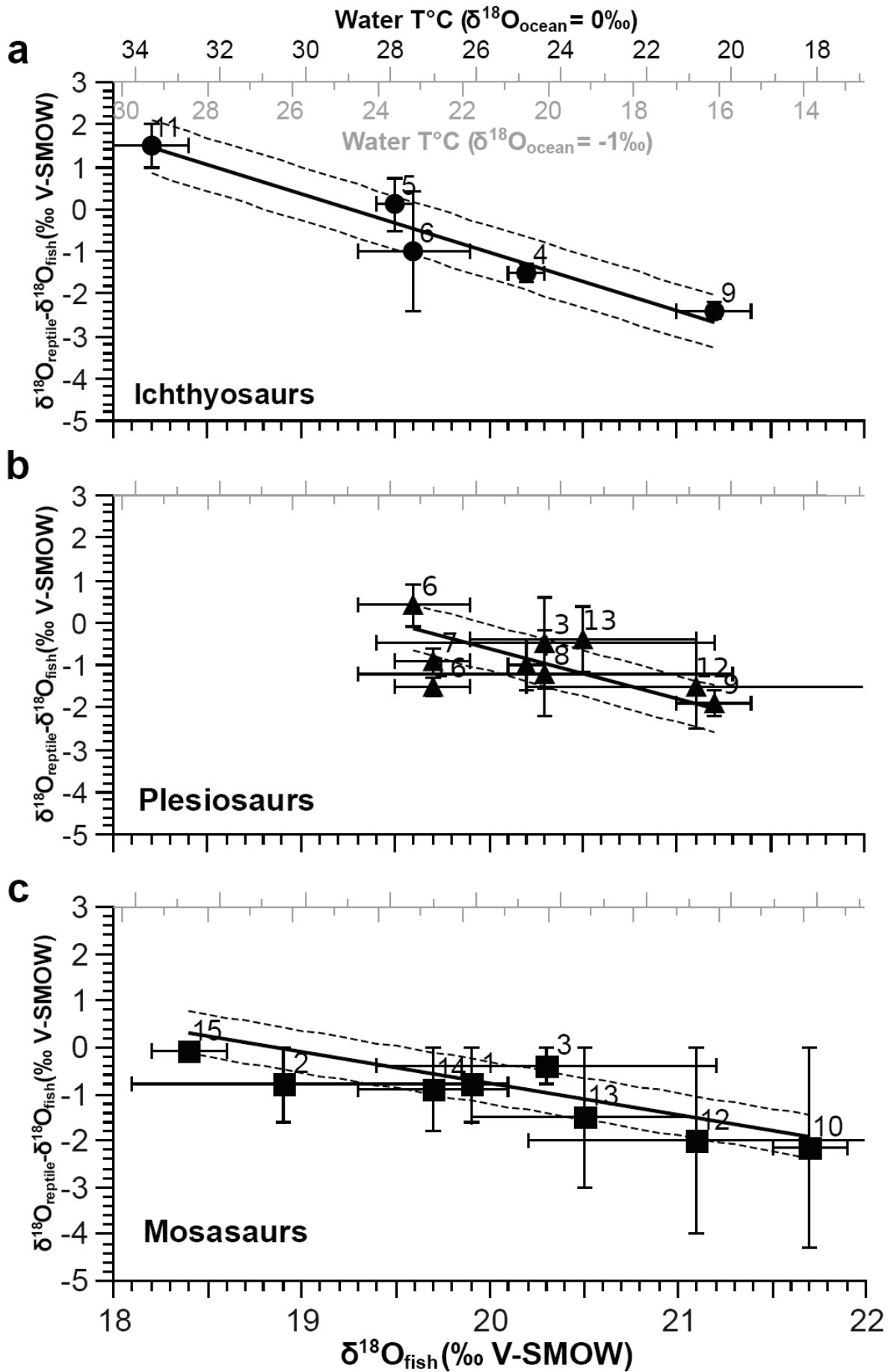
Model variation of the differences in the  $\delta^{18}\text{O}$  of tooth phosphate between marine reptiles and fish against variation of the  $\delta^{18}\text{O}$  of fish tooth assuming: 1) an ectothermic and poikilothermic reptile (body water  $\delta^{18}\text{O}$  and body temperature equal seawater  $\delta^{18}\text{O}$  and seawater temperature), 2) an endothermic reptile with body temperature ranging from 35°C (plain black line) to 39°C (dashed black line) and body water 2‰ enriched relative to a seawater of 0‰, and 3) an endothermic reptile with body temperature ranging from 35°C (dashed grey line) to 39°C (plain grey line) and body water 2‰ enriched relative to a seawater of -1‰. For comparison, ichthyosaur (circles), plesiosaur (triangles) and mosasaur (squares) values are plotted.

**Figure 2:**

Differences in the  $\delta^{18}\text{O}$  of tooth phosphate between the three groups of marine reptiles (a: ichthyosaurs, b: plesiosaurs and c: mosasaurs) and coeval fish are reported against the  $\delta^{18}\text{O}$  of fish teeth, approximating the body temperature differences between co-existing reptile and fish and the temperature of the seawater in which they lived (upper axis). The following reduced major axis (RMA) regression lines with their 95% confidence limits are drawn:  $y = -1.38(\pm 0.20)x + 26.53(\pm 3.07)$ ;  $R^2 = 0.94$  (ichthyosaurs);  $y = -1.20(\pm 0.38)x + 23.41(\pm 6.72)$ ;  $R^2 = 0.32$  (plesiosaurs);  $y = -0.68(\pm 0.14)x + 12.48(\pm 2.47)$ ;  $R^2 = 0.74$  (mosasaurs). Numbers refer to localities given in Table 1. Ichthyosaur and fish samples 11 from Monte San Giorgio should be considered cautiously for the following reasons: 1) a poor knowledge of the water salinity and consequently of the  $\delta^{18}\text{O}$  value of ambient water, 2) Triassic ichthyosaurs were not tuna-shaped yet, so their thermoregulation was most likely not well developed and difficult to compare with that of later specimens. However, removing this data does not significantly change the slope value of the regression line (-1.336 instead of -1.377).

#	Locality	Age	Fish			Ichthyosaur			Plesiosaur			Mosasaur			Reference
			n	$\delta^{18}\text{O}$	S.D.	n	$\delta^{18}\text{O}$	S.D.	n	$\delta^{18}\text{O}$	S.D.	n	$\delta^{18}\text{O}$	S.D.	
1	South Dakota, USA	Early Campanian	2	19.8	0.1							1	18.5		23
2	Kansas, USA	Late Coniacian	3	18.9	0.8							1	18.1		23
3	Oulad Abdoun, Morocco	Maastrichtian	5	20.3	0.9				3	19.8	0.6	1	19.9		this study
4	Cambridge, UK	Late Albian	2	20.2	0.1	3	18.7	0.2	2	19.2	0.6				this study
5	Kimmeridge Clay, Westbury, UK	Kimmeridgian	4	19.5	0.1	2	19.6	0.6							this study
6	Oxford Clay, Peterborough, UK	Early Callovian	5	19.6	0.3	4	18.6	1.4	2	20.0	0.4				22
7	Sorel, France	Sinemurian	1	19.7					1	18.8					this study
8	Crussol, France	Middle Oxfordian	2	20.3	1.0				1	19.1					this study; 26
9	Bourgogne, France	Early Oxfordian	1	21.2		1	18.8		1	19.3					this study
10	Maastricht, The Netherlands	Maastrichtian	1	21.7					2	19.6					this study
11	Monte San Giorgio, Switzerland	Anisian	1	18.2		2	19.7	0.4							25
12	Asen, Sweden	Campanian	4	21.1	0.9				2	19.6	0.4	2	19.1	0.1	this study
13	Ullstorp, Sweden	Campanian	4	20.5	0.6				2	20.1	0.5	3	19.0	0.1	this study
14	Zefa, Israel	Late Campanian	3	19.7	0.4							1	18.8		24
15	Ruseifa, Jordan	Late Campanian	1	18.4								1	18.3		24
16	Toolebuc Fm, Australia	Albian	1	19.7					2	18.2	0.1				this study







# Conclusion



Les trois cas étudiés au cours de cette thèse ont permis d'étudier différents aspects, histologiques, écologiques ou physiologiques, pouvant influencer sur l'enregistrement des variations climatiques saisonnières dans l'émail des dents de vertébrés. L'étude des dents de bisons provenant du niveau 4 de l'aven de Coudoulous (Lot, France) a permis de mettre en évidence l'impact important des processus de croissance et de minéralisation de la dent. Grâce à un modèle mathématique tenant compte de ces processus, il est possible de reconstituer les variations saisonnières du  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations à partir des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_p$ . Cela est possible car chez les grands mammifères, comme les bisons ou les chevaux, le  $\delta^{18}\text{O}$  des fluides corporels n'est pas contrôlé par l'alimentation, mais par le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de boisson. A partir des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{mw}$ , il est ensuite possible de reconstituer les paléotempératures estivales et hivernales, grâce à des équations température- $\delta^{18}\text{O}_{mw}$  à différentes échelles. Ainsi, l'étude du gisement de Coudoulous, daté du Pléistocène moyen (MIS 6) a permis de reconstituer des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations comprises entre -10,3 et -4,1 ‰, inférieures aux valeurs actuelles dans la région de Cahors. Les températures au cours de l'épisode glaciaire du Riss variaient entre -1°C en moyenne durant l'hiver et +20°C pendant l'été. Ces résultats ont permis de mettre en évidence un climat plus froid que le climat actuel dans la région d'environ 4°C en moyenne annuelle, avec des saisons plus contrastées. En effet, si les températures estivales sont similaires, les températures hivernales sont approximativement 6-7°C plus froide que les valeurs actuelles. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus par étude de la microfaune de l'abri Suard par Griggo (1996) et des résultats obtenus pour le Dernier Maximum Glaciaire par Davis *et al.*, (2003) à partir de l'étude de nombreuses séquences polliniques. Mais ces valeurs sont cependant moins froides que les estimations à partir des données sur l'avant-dernier maximum glaciaire provenant de l'étude de deux séquences polliniques, qui indiquent des températures beaucoup plus froides (Guiot *et al.*, 1989 ; 1993 ; Guiot, 1990 ; Van Andel & Tzedakis, 1996 ; Fauquette *et al.*, 1999a). Ces séquences polliniques étant datées de 140 000 ans, elles sont cependant antérieures d'environ 10 000 ans aux bisons étudiés, et il est possible que le climat se soit nettement refroidi durant ce laps de temps, à l'extrême fin du Riss

L'analyse du  $\delta^{18}\text{O}$  des dents de myliobatidés actuels et fossiles a permis, quant à elle, de proposer un nouveau moyen original de reconstitution des variations paléoclimatiques saisonnières. En effet, ce groupe de raies est apparu à la fin du Crétacé et sa dentition a peu évolué depuis le début du Cénozoïque. D'après le taux de renouvellement dentaire mesuré chez deux espèces de raies, l'étude isotopique des différentes dents d'une plaque dentaire permet potentiellement de reconstituer les dernières saisons, voire les dernières années de la vie de l'animal. L'étude de deux spécimens modernes provenant pêchés au Sud d'Haïti a

montré que l'émailloïde des dents des myliobatidés enregistre les variations du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  et de la température des eaux de surface dans lesquelles a vécu l'animal. Il est ainsi possible de reconstituer les paramètres des masses d'eau traversées ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  et température), et de détecter d'éventuelles migrations à grande échelle ou de simples déplacements le long d'une ligne de côte. Par contre, comme pour tous les poissons, l'équation de fractionnement entre les phosphates des dents et l'eau possède deux inconnues, ce qui nécessite de faire un hypothèse sur le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer pour pouvoir reconstituer les températures (Kolodny *et al.*, 1983). L'étude d'un spécimen fossile provenant de couches datées du début du Plaisancien (Pliocène moyen) de la région de Montpellier a permis de reconstituer l'amplitude des variations saisonnières de température des eaux de surface sur la côte Nord-Ouest de la Mer Méditerranée au cours du MPW (Mid-Pliocene Warmth). La température de l'eau était environ 4-5°C plus chaude que les valeurs actuelles. De plus, contrairement au cas de Coudoulous, il ne semble pas que les saisons aient été plus marquées qu'à l'heure actuelle car l'augmentation des températures estivales et hivernales sont relativement similaires. Ces résultats sont en accord avec les différentes reconstitutions du climat lors du MPW, basées sur l'étude des foraminifères, des pollens ou par modélisation (*e.g.* Haywood & Valdes, 2004 ; Serrano *et al.*, 2007).

Le cas des reptiles marins du Mésozoïque s'avère être le plus difficile à résoudre. Les ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures s'étant totalement éteints depuis au moins 65 Ma, l'interprétation des variations intra-dent chez les plésiosaures dépend de plusieurs paramètres non accessibles, notamment leur physiologie. Cependant, la comparaison du  $\delta^{18}\text{O}_p$  des ichthyosaures, plésiosaures et mosasaures avec celui de poissons contemporains a permis de mettre en évidence une forme d'endothermie chez ces animaux disparus, avec un métabolisme probablement proche de celui des mammifères marins actuels (siréniens, cétacés ou pinnipèdes). Des estimations de températures corporelles permettent même de mettre en évidence des températures de l'ordre de 31-39°C, nettement supérieures à celle de l'eau de mer et proches de celles des cétacés actuels, révélant ainsi une stratégie de thermorégulation efficace. A partir de ce résultat, il est possible de déduire de l'amplitude des variations du  $\delta^{18}\text{O}_p$  le long d'une dent de plésiosaure l'amplitude des variations du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  du milieu de vie de l'animal. Il n'est cependant pas possible de pousser plus avant l'interprétation du signal isotopique enregistré dans les dents de plésiosaure, faute de pouvoir déterminer une équation de fractionnement sur des représentants actuels. En effet, les équations de fractionnement déterminées chez les reptiles actuels ectothermes ne peuvent pas s'appliquer à ces animaux endothermes et donnent des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  peu cohérentes avec le milieu marin dans lequel vivaient les plésiosaures.

## Perspectives

Les résultats obtenus ouvrent des perspectives aussi bien géochimiques qu'évolutives. Tout d'abord, l'étude des bisons de Coudoulous a permis de reconstituer des variations saisonnières de température, mais un facteur pouvant jouer un rôle important sur l'enregistrement du signal isotopique ne peut pas être déterminé par l'étude seule du  $\delta^{18}\text{O}$  : les migrations. En effet, les bisons des steppes migraient-ils sur de longues distances, comme les bisons nord-américains, ou non, comme les bisons d'Europe. Pour cela, il serait nécessaire d'analyser les isotopes du strontium le long de l'axe de croissance de la dent pour détecter d'éventuelles migrations (*e.g.* Balasse *et al.*, 2002).

Le peu de données sur le climat au cours du Riss, l'avant-dernière période glaciaire limite les possibilités de comparaison des résultats obtenus. D'autres résultats, géochimiques polliniques ou autres, permettraient de mieux comprendre l'évolution du climat au cours de cette période glaciaire, voire de préciser l'âge du niveau 4 de Coudoulous.

L'étude du  $\delta^{18}\text{O}$  des plaques dentaires de myliobatidés a permis de montrer que l'émailloïde des dents enregistre les paramètres,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  et température, des eaux traversées. Cependant, afin de mieux mettre en évidence les éventuelles migrations, il serait intéressant d'utiliser d'autres marqueurs géochimiques permettant de tracer les masses d'eaux.

Il est également nécessaire d'analyser d'autres spécimens de myliobatidés fossiles du Pliocène moyen de Montpellier afin de confirmer les premiers résultats obtenus sur le climat dans le bassin ouest de la Mer Méditerranée au cours du MPW. Ces analyses sont actuellement en cours.

L'existence d'une stratégie de thermorégulation de type endothermie chez trois groupes de reptiles marins du Mésozoïque complexifie grandement le schéma de l'apparition de l'endothermie. En plus d'être apparue chez les mammifères et chez les oiseaux et leurs ancêtres, les dinosaures (Barrick *et al.*, 1994 ; 1995 ; 1999 ; Fricke & Rogers, 2000 ; Amiot *et al.*, 2006), elle serait également apparue chez trois groupes distincts de reptiles : les ichthyosaures, les plésiosaures et les mosasaures. Ces résultats s'ajoutent aux découvertes récentes sur la structure du cœur des crocodiliens qui montrent que l'endothermie pourrait être un caractère ancestral au sein d'une branche des archosaures (Seymour *et al.*, 2004 ; Summers, 2005). Certains endothermes auraient même emprunté le chemin inverse comme l'a montré l'étude de restes de *Myotragus* des Iles Baléares révélant un très faible métabolisme qui aurait pu leur permettre de survivre dans un environnement pauvre en ressources (Kohler & Moya-Sola, 2009).



# Bibliographie





- Abel, O., 1912.** *Grundzüge der Paläobiologie der Wirbeltiere*. Schweizerbart'sche Verlag, Stuttgart, 708 pp.
- Agnarsson, I., May-Collado, L. J., 2008.** The phylogeny of Cetartiodactyla: The importance of dense taxon sampling, missing data, and the remarkable promise of cytochrome b to provide reliable species-level phylogenies. *Molecular Phylogenetics and Evolution* **48**, 964-985.
- Aharon, P., Chappell, J., 1986.** Oxygen isotopes, sea-level changes and the temperature history of a coral-reef environment in New Guinea over the last 105 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **56**, 337-379.
- Alexander, R. McN., 1989.** *Dynamics of Dinosaurs and other extinct giants*. Columbia University Press, New-York, 122-128.
- Alexander, R. L., 1996.** Evidence of brain-warming in the mobulid rays, *Mobula tarapacana* and *Manta birostris* (Chondrichthyes: Elasmobranchii: Batoidea: Myliobatiformes). *Zoological Journal of the Linnean Society* **118**, 151-164.
- Alvarez, L. W., Alvarez, W., Asaro, F., Michel, H. V., 1980.** Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science* **208**(4448), 1095-1108.
- Amiot, R., Lécuyer, C., Buffetaut, E., Fluteau, F., Legendre, S., Martineau, F., 2004.** Latitudinal temperature gradient during the Cretaceous Upper Campanian-Middle Maastrichtian:  $\delta^{18}\text{O}$  record of continental vertebrates. *Earth and Planetary Science Letters* **226**, 255-272.
- Amiot, R., Lécuyer, C., Buffetaut, E., Escarguel, G., Fluteau, F., Martineau, F., 2006.** Oxygen isotopes from biogenic apatites suggest widespread endothermy in Cretaceous dinosaurs. *Earth and Planetary Science Letters* **246**, 41-54.
- Amiot, R., Lécuyer, C., Escarguel, G., Billon-Bruyat, J.-P., Buffetaut, E., Langlois, C., Martin, S., Martineau, F., Mazin, J.-M., 2007.** Oxygen isotope fractionation between crocodylian phosphate and water. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **243**, 412-420.
- Amiot, R., Göhlich, U. B., Lécuyer, C., Muizon, C. de, Cappetta, H., Fourel, F., Hérán, M.-A., Martineau, F., 2008.** Oxygen isotope compositions of phosphate from Middle Miocene-Early Pliocene marine vertebrates of Peru. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **264**, 85-92.
- Amrine-Madsen, H., Koepfli, K. P., Wayne, R. K., Springer, M. S., 2003.** A new phylogenetic marker, apolipoprotein B, provides compelling evidence for eutherian relationships. *Molecular Phylogenetics and Evolution* **28**(2), 225-240.
- Amundson, R., Chadwick, O., Kendall, C., Wang, Y., DeNiro, M., 1996.** Isotopic evidence for shifts in atmospheric circulation patterns during the late Quaternary in mid-North America. *Geology* **24**(1), 23-26.
- Anders, T.-M., Sarntheim, M., 2000.** Stable oxygen isotopes in opal and seawater. *PANGAEA*, doi:10.1594/PANGAEA.56296.
- Anderson, T. F., Bopp, B. N., Williams, A. C., Ho, L.-Z., Hudson, J. D., 1994.** The stable isotopic records of fossils from the Peterborough Member, Oxford Clay Formation (Jurassic), U.K.: Palaeoenvironmental implications. *Journal of the Geological Society, London* **151**, 125-138.
- Andersson, C., Warnke, D. A., Channell, J. E. T., Stoner, J., Jansen, E., 2002.** The mid-Pliocene (4.3-2.6 Ma) benthic stable isotope record of the Southern Ocean: ODP Sites 1092 and 704, Meteor Rise. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **182**, 165-181.

- Andrews, C. W., 1922.** Description of a new plesiosaur from the Weald Clay of Berwick (Sussex). *Quarterly Journal of the Geological Society of London* **78**, 285-297.
- Andrews, R. M., 1982.** Patterns of growth in Reptiles. *In: Gans, C., Pough, F. H. (Eds.), Biology of the Reptilia*, vol. 13. Academic Press, New York, pp. 273-320.
- Andrie, C., Merlivat, L., 1989.** Contribution of deuterium, O-18, He-3 and tritium isotopic data to the study of the Red-Sea circulation. *Oceanologica Acta* **12**, 165-174.
- Andrieux, J., Mattauer, M., Tomasi, P., Martinez, C., Reille, J.-L., Matte, P., Bousquet, J.-C., Raouf, K. A., Bel, F., Verrier, J., 1971.** Carte géologique de France (1/50 000) – Carte de Montpellier – Notice explicative. B.R.G.M., Orléans, 29 pp.
- Arambourg, C., 1952.** Les vertébrés fossiles des gisements de phosphates (Maroc-Algérie-Tunisie). *Service Géologique du Maroc, Notes et Mémoires* **92**, 372 pp.
- Arambourg, C., Bertin, L., 1958.** Classe des Chondrichthyens. *In: Grassé, P. P. (Ed.), Traité de Zoologie*. Masson, Paris, pp. 2012-2056.
- Archambeau, A.-S., Pierre, C., Poisson, A., Schauer, B., 1998.** Distributions of oxygen and carbon stable isotopes and CFC-12 in the water masses of the Southern Ocean at 30°E from South Africa to Antarctica: Results of the CIVA1 cruise. *Journal of Marine Systems* **17**, 25-38.
- Aron, M., Grassé, P., 1960.** *Précis de biologie animale*. Masson, Paris, 1413 pp.
- Ashi, H., Wang, M., Gao, R., Ying, H., 1994.** A preliminary investigation on the composing characteristics of oxygen isotope of the seawater from the Tropical West Pacific. *Oceanologia et limnologia sinica* **25**, 416-421.
- Ashi, H., Ying, H., Qingchun, W., Jingtang, K., 1997.** The distribution characteristics of oxygen isotope in the northeastern South China Sea in the summer of 1994. *Tropical Oceanology* **16**, 82-90.
- Astruc, J. G., Rey, J., Pélissié, T., Lorblanchet, M., Vianney-Liaud, M., Galharague, J., 1992.** Carte géologique de France (1/50 000) – Carte de Saint Gély (857) - Notice explicative. BRGM, Orléans. 57 pp.
- Auclair, A.-C., Joachimski, M. M., Lécuyer, C., 2003.** Deciphering kinetic, metabolic and environmental controls on stable isotope fractionations between seawater and the shell of *Terebratalia transversa* (Brachiopoda). *Chemical Geology* **202**, 59-78.
- Auclair, A.-C., Lécuyer, C., Bucher, H., Sheppard, S. M. F., 2004.** Carbon and oxygen isotope composition of *Nautilus macromphalus*: a record of thermocline waters off New Caledonia. *Chemical Geology* **207**, 91-100.
- Aulie, A., Kanui, T., 1995.** Oxygen consumption of eggs and hatchlings of the Nile crocodile (*Crocodylus niloticus*). *Comparative Biochemistry and Physiology* **112A**(1), 99-102.
- Ayalon, A., Bar-Matthews, M., Kaufman, A., 2002.** Climatic conditions during marine oxygen isotope stage 6 in the eastern Mediterranean region from the isotopic composition of speleothems of Soreq Cave, Israel. *Geology* **30**(4), 303-306.
- Ayliffe, L. K., Chivas, A. R., 1990.** Oxygen isotope composition of the bone phosphate of Australian kangaroos – Potential as a palaeoenvironmental recorder. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 2603-2609.
- Ayliffe, L. K., Lister, A. M., Chivas, A. R., 1992.** The preservation of glacial-interglacial climatic signatures in the oxygen isotopes of elephant skeletal phosphate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **99**, 179-191.
- Baker, A., Smart, P. L., Edwards, R. L., 1996.** Mass spectrometry dating of flowstones from Stump Cross caverns and Lancaster Hole, Yorkshire: Paleoclimate implications. *Journal of Quaternary Science* **11**(2), 107-114.

- Bakker, R. T., 1993.** Plesiosaur extinction cycles – Events that mark the beginning, middle and end of the Cretaceous. *In: Caldwell, W. G. E., Kaufman, E. G. (Eds.), Evolution of the Western Interior Basin. Geological Association of Canada, Special Paper 39, pp. 641-664.*
- Balasse, M., 2002.** Reconstructing dietary and environmental history from enamel isotopic analysis: time resolution of intra-tooth sequential sampling. *International Journal of Osteoarchaeology* **12**(3), 155-165.
- Balasse, M., Ambrose, S. H., Smith, A. B., Price, T. D., 2002.** The seasonal mobility model for prehistoric herders in the south-western Cape of South Africa assessed by isotopic analysis of sheep tooth enamel. *Journal of Archaeological Science* **29**, 917-932.
- Balasse, M., Smith, A. B., Ambrose, S. H., Leigh, S. R., 2003.** Determining sheep birth seasonality by analysis of tooth enamel oxygen isotope ratios: the Late Stone Age site of Kasteelberg (South Africa). *Journal of Archaeological Science* **30**, 205-215.
- Barbour, M. M., 2007.** Stable oxygen isotope composition of plant tissue: a review. *Functional Plant Biology* **34**, 83-94.
- Bardet, N., 1990.** Dental cross-sections in Cretaceous Ichthyopterygia: Systematic implications. *Geobios* **23**(2), 169-172.
- Bardet, N., 1994.** Extinction events among Mesozoic marine reptiles. *Historical Biology* **7**, 313-324.
- Bardet, N., 1995.** Evolution et extinction des reptiles marins au cours du Mésozoïque. *Palaeovertebrata* **24**(3-4), 177-283.
- Bardet, N., Godefroit, P., Sciau, J., 1999.** A new elasmosaurid plesiosaur from the Lower Jurassic of Southern France. *Palaeontology* **42**(5), 927-952.
- Bardet, N., Pereda Suberbiola, X., 2002.** Marine reptiles from the Late Cretaceous Phosphates of Jordan: Palaeobiogeographical implications. *Geodiversitas* **24**(4), 831-839.
- Bardet, N., Pereda Suberbiola, X., Jalil, N.-E., 2003.** A new polycotyloid plesiosaur from the Late Cretaceous (Turonian) of Morocco. *Comptes Rendus Palevol* **2**, 307-315.
- Bardet, N., Pereda Suberbiola, X., Iarochene, M., Bouyahyaoui, F., Bouya, B., Amaghazaz, M., 2004.** *Mosasaurus beaugei* Arambourg, 1952 (Squamata, Mosasauridae) from the Late Cretaceous phosphates of Morocco. *Geobios* **37**(3), 315-324.
- Bardet, N., Pereda Suberbiola, X., Iarochène, M., Bouya, B., Amaghazaz, M., 2005.** A new species of *Halisaurus* from the Late Cretaceous phosphates of Morocco, and the phylogenetical relationships of the Halisaurinae. *Zoological Journal of the Linnean Society* **143**, 447-472.
- Barrick, R. E., Fischer, A. G., Kolodny, Y., Luz, B., Bohaska, D., 1992.** Cetacean bone oxygen isotopes as proxies for Miocene ocean composition and glaciation. *Palaios* **7**(5), 521-531.
- Barrick, R. E., Showers, W. J., 1994.** Thermophysiology of *Tyrannosaurus rex*: Evidence from oxygen isotopes. *Science* **265**(5169), 222-224.
- Barrick, R. E., Showers, W. J., 1995.** Oxygen isotope variability in juvenile dinosaurs (*Hypacrosaurus*): evidence for thermoregulation. *Paleobiology* **21**(4), 552-560.
- Barrick, R. E., Showers, W. J., Fischer, A. G., 1996.** Comparison of thermoregulation of four ornithischian dinosaurs and a varanid lizard from the Cretaceous Two Medicine Formation: evidence from oxygen isotopes. *Palaios* **11**, 295-305.

- Barrick, R. E., Stoskopf, M. K., Showers, W. J., 1997.** Oxygen isotopes in dinosaur bone. *In: Farlow, J. O., Brett-Surman, M. K. (Eds.), The Complete Dinosaur.* Indiana University Press, Bloomington, 474-490.
- Barrick, R. E., Stoskopf, M. J., Marcot, J. D., Russell, D. A., Showers, W. J., 1998.** The thermoregulatory functions of the *Triceratops* frill and horns: heat flow measured with oxygen isotopes. *Journal of Vertebrate Paleontology* **18**(4), 746-750.
- Barrick, R. E., Showers, W. J., 1999.** Thermophysiology and biology of *Giganotosaurus*: Comparison with *Tyrannosaurus*. *Palaeontologia Electronica* **2**(2). Accessible at: [http://palaeo-electronica.org/1999\\_2/gigan/issue2\\_99.htm](http://palaeo-electronica.org/1999_2/gigan/issue2_99.htm)
- Barrick, R. E., Fischer, A. G., Showers, W. J., 1999.** Oxygen isotopes from turtle bone: Applications for terrestrial paleoclimates ?. *Palaaios* **14**, 186-191.
- Bartholomai, A., 1966.** The discovery of plesiosaurian remains in freshwater sediments in Queensland. *Australian Journal of Science* **28**, 437-438.
- Bassett, D., MacLeod, K. G., Miller, J. F., Ethington, R. L., 2007.** Oxygen isotopic composition of biogenic phosphate and the temperature of Early Ordovician seawater. *Palaaios* **22**(1), 98-103.
- Baudinette, R. V., Gill, P., O'Driscoll, M., 1986.** Energetics of the little penguin *Eudyptula minor*. Temperature regulation, the calorogenic effect of food, and moulting. *Australian Journal of Zoology* **34**, 34-45.
- Baumgarten-Schumann, D., Piiper, J., 1968.** Gas exchange in the gills of resting unanesthetized dogfish (*Scyliorhinus stellaris*). *Respiration Physiology* **5**, 317-325.
- Bell, G. L., Martin, J. E., 1995.** Direct evidence of aggressive intraspecific competition in *Mosasaurus conodon* (Mosasauridae: Squamata). *Journal of Vertebrate Paleontology* **15**, 18A.
- Bell, G. L., Polcyn, M. J., 2005.** *Dallasaurus turneri*, a new primitive mosasauroid from the Middle Turonian of Texas and comments on the phylogeny of Mosasauridae (Squamata). *Netherlands Journal of Geosciences* **84**(3), 177-194.
- Bender, M., Sowers, T., Labeyrie, L., 1994.** The Dole effect and its variations during the last 130,000 years as measured in the Vostok ice core. *Global Biogeochemical Cycles* **8**(3), 363-376.
- Bennett, K. D., Tzedakis, P. C., Willis, K. J., 1991.** Quaternary refugia of north European trees. *Journal of Biogeography* **18**, 103-115.
- Benton, M. J., 1986.** More than one event in the Late Triassic mass extinction. *Nature* **321**, 857-861.
- Benton, M. J., 1989.** Patterns of evolution and extinction in vertebrates. *In: Allen, K. C., Briggs, D. E. G. (Eds.), Evolution and the fossil record.* Belhaven Press, London, pp. 218-241.
- Benton, M. J., 1993.** Reptiles. *In: Benton, M. J. (Ed.), The Fossil Record 2.* Chapman and Hall, London, pp. 681-715.
- Benton, M. J., Spencer, P. S., 1995.** *Fossil reptiles of Great Britain.* Chapman & Hall, London, 167-196.
- Benton, M. J., 2004.** *Vertebrate Paleontology*, 3<sup>rd</sup> edition. Chapman and Hall, London, 452 pp.
- Benton, M. J., 2004.** Origin and relationships of Dinosauria. *In: Weishampel, D. B., Dodson, P., Osmólska, H. (Eds.), The Dinosauria*, 2<sup>nd</sup> edition. University of California Press, Berkeley, pp. 7-19.

- Benway, H., Mix, A., 2004.** Oxygen isotopes, upper ocean salinity, and precipitation sources in the eastern tropical Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* **224**, 493-507.
- Berger, A., Pestiaux, P., 1984.** Accuracy and stability of the Quaternary terrestrial insolation. *In: Milankovitch and Climate: Understanding the response to astronomical forcing*, Proceedings of the NATO advanced research workshop. D. Reidel Publishing, Norwell, pp. 83-112.
- Berger, A., Loutre, M. F., 1991.** Insolation values for the climate of the last 10 million years. *Quaternary Science Reviews* **10**(4), 297-317.
- Bernal, D., Dickson, K. A., Shadwick, R. E., Graham, J. B., 2001.** Review: Analysis of the evolutionary convergence for high performance swimming in lamnid sharks and tunas. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A* **129**, 695-726.
- Bernard, A., Daux, V., Lécuyer, C., Brugal, J.-P., Genty, D., Wainer, K., Gardien, V., Fourel, F., Jaubert, J., 2009.** Pleistocene seasonal temperature variations recorded in the  $\delta^{18}\text{O}$  of *Bison priscus* teeth. *Earth and Planetary Science Letters* **283**, 133-143.
- Bigelow, H. B., Schroeder, W. C., 1948.** Sharks. *In: Tee-Van, J., Breder, C. M., Hildebrand, S. F., Parr, A. E., Schroeder, W. C. (Eds.), Fishes of Western North Atlantic, Part I.* Sears Foundation of Marine Research, New Haven, pp. 59-576.
- Bigelow, H. B., Schroeder, W. C., 1953a.** Sawfishes, guitarfishes, skates, and rays. *In: Tee-Van, J., Breder, C. M., Parr, A. E., Schroeder, W. C., Schultz, L. P. (Eds.), Fishes of the Western North Atlantic, Part II.* Sears Foundation of Marine Research, New Haven, 588 pp.
- Bigelow, H. B., Schroeder, W. C., 1953b.** Chimaeroids. *In: Tee-Van, J., Breder, C. M., Parr, A. E., Schroeder, W. C., Schultz, L. P. (Eds.), Fishes of the Western North Atlantic, Part II.* Sears Foundation of Marine Research, New Haven, 588 pp.
- Billon-Bruyat, J.-P., Lécuyer, C., Martineau, F., Mazin, J.-M., 2005.** Oxygen isotope compositions of Late Jurassic vertebrate remains from lithographic limestones of Western Europe: Implications for the ecology of fish, turtles, and crocodylians. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **216**, 359-375.
- Bjork, P. R., 1981.** Food habits of mosasaurs from the Pierre Shale of South Dakota. *Geological Society of America, Abstract with program (Rocky Mountain Section, Rapid City)* **13**, 191.
- Blainville, H. M. D. de, 1816.** Prodrome d'une nouvelle distribution systematique du règne animal. *Bulletin de la Société Philomatique de Paris* **8**, 105-124.
- Blake, R. W., 1983.** Median and paired fins propulsion. *In: Webb, P. W., Weihs, D. (Eds.), Fish Biomechanics.* Praeger, New York, pp. 214-247.
- Blake, R. E., O'Neil, J. R., Garcia, G. A., 1997.** Oxygen isotope systematics of biologically mediated reactions of phosphate: I. Microbial degradation of organophosphorus compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(20), 4411-4422.
- Blaylock, R. A., 1989.** A massive school of cownose rays, *Rhinoptera bonasus* (Rhinopterae), in lower Chesapeake Bay, Virginia. *Copeia* **1989**, 744-748.
- Block, B. A., Carey, F. G., 1985.** Warm brain and eye temperatures in sharks. *Journal of Comparative Physiology (B)* **156**, 229-236.
- Block, B. A., 1986.** Structure of the brain and eye heater tissue in marlins, sailfish, and spearfishes. *Journal of Morphology* **190**, 169-189.
- Block, B. A., Finnerty, J. R., Stewart, A. F. R., Kidd, J., 1993.** Evolution of endothermy in fish: mapping physiological traits on a molecular phylogeny. *Science* **260**, 210-214.

- Block, B. A., Finnerty, J. R., 1994.** Endothermy in fishes: a phylogenetic analysis of constraints, predispositions, and selection pressures. *Environmental Biology of Fishes* **40**, 283-302.
- Böhlke, J. E., Chaplin, C. C. G., 1968.** *Fishes of the Bahamas and adjacent tropical waters.* Livingston Publishing Co., Wynnewood, 771 pp.
- Boiseau, M., Juillet Leclerc, A., Yiou, P., Salvat, B., Isdale, P., Guillaume, M., 1998.** Atmospheric and oceanic evidence of ENSO events in the south central Pacific Ocean from coral stable isotope records over the last 137 years. *Paleoceanography* **13**, 671-685.
- Bone, Q., Chubb, A. D., 1983.** The retial system of the locomotor muscles in the thresher shark. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* **63**, 239-241.
- Borowski, S., Kra, Z., Milkowski, L., 1967.** Food and the role of the European bison in the forest ecosystems. *Acta Theriologica* **12**, 367-376.
- Botha, J., Lee-Thorp, J., Chinsamy, A., 2005.** The palaeoecology of the non-mammalian cynodonts *Diademodon* and *Cynognathus* from the Karoo Basin of South Africa, using stable light isotope analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **223**, 303-316.
- Bowen, G. J., Wilkinson, B., 2002.** Spatial distribution of  $\delta^{18}\text{O}$  in meteoric precipitation. *Geology* **30**(4), 315-318.
- Brachert, T. C., Reuter, M., Felis, T., Kroeger, K. F., Lohmann, G., Micheels, A., Fassoulas, C., 2006.** *Porites* corals from Crete (Greece) open a window into Late Miocene (10 Ma) seasonal and interannual climate variability. *Earth and Planetary Science Letters* **245**, 81-94.
- Brady, A. L., White, C. D., Longstaffe, F. J., Southam, G., 2008.** Investigating intra-bone isotopic variations in bioapatite using IR-laser ablation and micromilling: Implications for identifying diagenesis? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **266**, 190-199.
- Brett, J. R., Blackburn, J. M., 1978.** Metabolic rate and energy expenditure of the spiny dogfish, *Squalus acanthias*. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* **35**, 816-821.
- Brierley, C. M., Fedorov, A. V., Liu, Z., Herbert, T. D., Lawrence, K. T., LaRiviere, J. P., 2009.** Greatly expanded tropical warm pool and weakened Hadley circulation in the Early Pliocene. *Science* **323**, 1714-1718.
- Brill, R. W., 1996.** Selective advantages conferred by the high performance physiology of tunas, billfishes and dolphin fish. *Comparative Biochemistry and Physiology* **113A**(1), 3-15.
- Brinkman, W., 1996.** Ein Mixosaurier (Reptilia, Ichthyosauria) mit Embryonen aus der Grenzbitumenzone (Mitteltrias) des Monte San Giorgio (Schweiz, Kanton Tessin). *Ecologiae Geologicae Helvetiae* **89**, 1321-1344.
- Brook, G. A., Ellwood, B. B., Railsback, L. B., Cowart, J. B., 2006.** A 164 ka record of environmental change in the American Southwest from a Carlsbad Cavern speleothem. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **237**, 483-507.
- Brookfield, M., 1973.** Palaeogeography of the Upper Oxfordian and Lower Kimmeridgian (Jurassic) in Britain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **14**, 137-167.
- Brugal, J.-P., Jaubert, J., 1991.** Les gisements paléontologiques pléistocènes à indices de fréquentation humaine: un nouveau type de comportement de prédation ? *Paléo* **3**, 15-41.

- Brugal, J.-P., David, F., 1993.** Usure dentaire, courbe de mortalité et "saisonnalité": les gisements du Paléolithique moyen à grands bovidés. *In: Exploitation des animaux sauvages à travers le temps, XII<sup>e</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes, IV<sup>e</sup> Colloque International "L'Homme et l'Animal", Antibes, APDCA, pp. 63-77.*
- Brugal, J.-P., Jaubert, J., 1996.** Stratégie d'exploitation et mode de vie des populations du Paléolithique moyen: Exemples de sites du sud de la France. *In: La Vie Préhistorique, Editions Faton, Dijon, pp. 148-155.*
- Brugal, J.-P., Costamagno, S., Jaubert, J., Mourre, V., 1998.** Les gisements paléolithiques de Coudoulous (Tour-de-Faure, Lot, France). *In: Proceedings of the XIII Congress UISPP, Forli (Italia), Sect. 5 "Paléolithique inférieur et moyen", vol. 2, 141-145.*
- Bryant, J. D., Luz, B., Froelich, P. N., 1994.** Oxygen isotopic composition of fossil horse tooth phosphate as a record of continental paleoclimate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **107**, 303-316.
- Bryant, J. D., Froelich, P. N., 1995.** A model of oxygen isotope fractionation in body water of large mammals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(21), 4523-4537.
- Bryant, J. D., Koch, P. L., Froelich, P. N., Showers, W. J., Genna, B. J., 1996.** Oxygen isotope partitioning between phosphate and carbonate in mammalian apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(24), 5145-5148.
- Buchardt, B., Simonarson, L. A., 2003.** Isotope palaeotemperatures from the Tjörnes beds in Iceland: evidence of Pliocene cooling. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **189**, 71-95.
- Buchholtz, E. A., 2001.** Swimming styles in Jurassic ichthyosaurs. *Journal of Vertebrate Paleontology* **21**(1), 61-73.
- Buchy, M.-C., Frey, E., Stinnesbeck, W., López-Oliva, J. G., 2003.** First occurrence of a gigantic pliosaurid plesiosaur in the Late Jurassic (Kimmeridgian) of Mexico. *Bulletin de la Société Géologique de France* **174**, 271-278.
- Buckland, W., 1829.** On the discovery of a new species of pterodactyle and also of the faeces of the *Ichthyosaurus*; and of a black substance resembling sepia, or Indian ink in the Lias at Lyme Regis. *Proceedings of the Geological Society, London* **1**, 96-98.
- Buckland, W., 1858.** *Geology and Mineralogy considered with reference to Natural Theology*, 3<sup>rd</sup> edition, edited by Buckland, F. T., George Routledge & Co, London, 552 pp.
- Buffetaut, E., Dauphin, Y., Jaeger, J.-J., Martin, M., Mazin, J.-M., Tong, H., 1986.** La structure de l'émail dentaire chez les Reptiles : Présence de prismes chez les dinosaures théropodes. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences* **302** Série II 15, 979-982.
- Buffetaut, E., 1994.** *Les dinosaures*. Presses Universitaires de France, Paris, 128 pp.
- Buffrénil, V. de, Mazin, J.-M., Ricqlès, A. de, 1987.** Caractères structuraux et mode de croissance du femur d'*Omphalosaurus nisseri*, ichthyosaurien du Trias moyen du Spitsberg. *Annales de Paléontologie* **73**(3), 195-216.
- Buffrénil, V. de, Mazin, J.-M., 1989.** Bone histology of *Claudiosaurus germaini* (Reptilia; Claudiosauridae) and the problem of pachyostosis in aquatic tetrapods. *Historical Biology* **2**, 311-322.
- Buffrénil, V. de, Mazin, J.-M., 1990.** Bone histology of the ichthyosaurs: comparative data and functional interpretation. *Paleobiology* **16**(4), 435-447.

- Buffrénil, V. de, Mazin, J.-M., 1993.** Some aspects of skeletal growth in Triassic and Post-Triassic ichthyosaurs as revealed by bone histology. *In: Mazin, J.-M., Pinna, G. (Eds.), Evolution, Ecology and Biogeography of Triassic Reptiles. Paleontologica Lombarda, Nuova Serie II, 63-68.*
- Buntjer, J. B., 1997.** DNA repeats in the vertebrate genome as probes in phylogeny and species identification. Academic Thesis, Utrecht University.
- Buntjer, J. B., Otsen, M., Nijman, I. J., Kuiper, M. T. R., Lenstra, J. A., 2002.** Phylogeny of bovine species based on AFLP fingerprinting. *Heredity* **88**, 46-51.
- Bushnell, P. G., Lutz, P. L., Gruber, S. H., 1989.** The metabolic rate of an active, tropical elasmobranch, the lemon shark (*Negaprion brevirostris*). *Experimental Biology* **48**, 279-283.
- Butler, P. J., Milsom, W. K., Woakes, A. J., 1984.** Respiratory, cardiovascular and metabolic adjustments during steady state swimming in the green turtle, *Chelonia mydas*. *Journal of Comparative Physiology B* **154**, 167-174.
- Cacho, I., Grimalt, J. O., Canals, M., Sbaiffi, L., Shackleton, N. J., Schönfeld, J., Zahn, R., 2001.** Variability of the western Mediterranean Sea surface temperature during the last 25,000 years and its connection with the Northern Hemisphere climatic changes. *Paleoceanography* **16**(1), 40-52.
- Caldwell, M. W., 1996.** Ichthyosauria: a preliminary phylogenetic analysis of diapsid affinities. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen* **200**, 361-386.
- Caldwell, M. W., Lee, M. S. Y., 2001.** Live birth in Cretaceous marine lizards (mosasauroids). *Proceedings of the Royal Society London (B)* **268**, 2397-2401.
- Campbell, N. A., 1995.** *Biologie* (3<sup>ème</sup> édition). De Boeck Université, 894-903.
- Cappetta, H., 1972.** Les poissons crétacés et tertiaires du Bassin des lullemeden (République du Niger). *Palaeovertebrata* **5**(5), 179-251.
- Cappetta, H., Case, G., 1975.** Contribution à l'étude des Sélaciens du groupe Monmouth (Campanian-Maastrichtian) du New Jersey. *Palaeontographica Abteilung A* **151**, 1-46.
- Cappetta, H., 1987.** Chondrichthyes II. Mesozoic and Cenozoic Elasmobranchii. *In: Schultze, H.-P. (Ed.), Handbook of Paleoiichthyology, Vol. 3B. Gustav Fischer, Stuttgart, 193 pp.*
- Cappetta, H., Case, G. R., 1999.** Additions aux faunes de sélaciens du Crétacé du Texas (Albien supérieur-Campanien). *Palaeoichthyologica* **9**, 5-111.
- Carey, F. G., Teal, J. M., 1969.** Mako and porbeagle: Warm-bodied sharks. *Comparative Biochemistry and Physiology* **28**, 199-204.
- Carey, F. G., Teal, J. M., Kanwisher, J. W., Lawson, K. D., Beckett, J. S., 1971.** Warm-bodied fish. *American Zoologist* **11**, 135-143.
- Carey, F. G., Teal, J. M., Kanwisher, J. W., 1981.** The visceral temperatures of mackerel sharks (Lamnidae). *Physiological Zoology* **54**, 334-344.
- Carey, F. G., 1982.** A brain heater in the swordfish. *Science* **216**, 1327-1329.
- Carey, F. G., Kanwisher, J. W., Brazier, O., Gabrielson, G., Casey, J. G., Pratt Jr., H. L., 1982.** Temperature and activities of a white shark, *Carcharodon carcharias*. *Copeia* **1982**, 254-260.
- Carlson, J. K., 1998.** The physiological ecology of the bonnethead shark, *Sphyrna tiburo*, blacknose shark, *Carcharhinus acronotus*, and Florida smoothhound shark *Mustelus norrisi*: Effects of dissolved oxygen and temperature. PhD dissertation, University of Mississippi, Oxford, 106 pp.



- Carlson, J. K., Palmer, C. P., Parsons, G. R., 1999.** Oxygen consumption rate and swimming efficiency of the blacknose shark, *Carcharhinus acronotus*. *Copeia* **1999**, 34-39.
- Carlson, J. K., Parsons, G. R., 2003.** Respiratory and hematological responses of the bonnethead shark, *Sphyrna tiburo*, to acute changes in dissolved oxygen. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **294**, 15-26.
- Carlson, J. K., Goldman, K. J., Lowe, C. G., 2004.** Metabolism, energetic demand, and endothermy. In: Carrier, J. C., Musick, J. A., Heithaus, M. R. (Eds.), *Biology of Sharks and their Relatives*. CRC Press LLC, Boca Raton, 201-224.
- Carpenter, K., 1997.** Comparative cranial anatomy of two North American Cretaceous Plesiosaurs. In: Callaway, J. M., Nicholls, E. L. (Eds.), *Ancient Marine Reptiles*. Academic Press, San Diego, pp. 191-216.
- Carpenter, K., 1999.** Revision of North American elasmosaurs from the Cretaceous of the Western Interior. *Paludicola* **2**, 148-173.
- Carroll, R. L., 1988.** *Vertebrate Paleontology and Evolution*. WH Freeman and Company, New York, 698 pp.
- Case, G. R., Schwimmer, D. S., 1988.** Late Cretaceous fish from the Blufftown Formation (Campanian) in western Georgia. *Journal of Paleontology* **62**, 290-301.
- Case, G. R., Tokaryk, T. T., Baird, D., 1990.** Selachians from the Niobrara Formation of the Upper Cretaceous (Coniacian) of Carrot River, Saskatchewan, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* **27**, 1084-1094.
- Case, J. A., Martin, J. E., Chaney, D. S., Reguero, M., Marensi, S. A., Santillana, S. M., Woodburne, M. O., 2000.** The first duck-billed dinosaur (family Hadrosauridae) from Antarctica. *Journal of Vertebrate Paleontology* **20**(3), 612-614.
- Cavin, L., Bardet, N., Cappetta, H., Gheerbrant, E., Iarochene, S. M., Sudre, J., 2000.** A new Palaeocene albulid (Teleostei: Elomorpha) from the Ouled Abdoun phosphatic basin, Morocco. *Geological Magazine* **137**(5), 583-591.
- Cerling, T. E., Sharp, Z. D., 1996.** Stable carbon and oxygen isotope analysis of fossil tooth enamel using laser ablation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **126**, 173-186.
- Cerling, T. E., Harris, J. M., Ambrose, S. H., Leakey, M. G., Solounias, N., 1997.** Dietary and environmental reconstruction with stable isotope analyses of herbivore tooth enamel from the Miocene locality of Fort Ternan, Kenya. *Journal of Human Evolution* **33**(6), 635-650.
- Chabreck, R. H., Joanen, T., 1979.** Growth rates of American alligators in Louisiana. *Herpetologica* **35**(1), 51-57.
- Chatterjee, S., Small, B. J., 1989.** New plesiosaurs from the Upper Cretaceous of Antarctica. In: Crame, J. A. (Ed.), *Origins and Evolution of the Antarctica Biota*. Geological Society Special Publications 47, 197-215.
- Cheng, J., Zhaung, L., 1991.** Analysis of swimming three-dimensional waving plates. *Journal of Fluid Mechanics* **232**, 341-355.
- Chopra, M. G., 1974.** Hydrodynamics of lunate-tail swimming propulsion. *Journal of Fluid Mechanics* **64**, 375-391.
- Cicimurri, D. J., Everhart, M. J., 2001.** An elasmosaur with stomach contents and gastroliths from the Pierre Shale (Late Cretaceous) of Kansas. *Transactions of the Kansas Academy of Science* **104**(3-4), 129-143.
- CIVA2.** NODC ID:35-9439 (WOCE Cruise). <http://www.nodc.noaa.gov>

- Clark, E., 1963.** Massive aggregations of large rays and sharks in and near Sarasota, Florida. *Zoologica* **48**, 61-64.
- Clarke, M. R., 1978.** Physical properties of Spermaceti oil in the sperm whale. *Journal of the Marine Biological Association* **58**, 19-26.
- Clarke, A., 2003.** Evolution and low temperatures. *In*: Rothschild, L. J., Lister, A. M. (Eds.), *Evolution on Planet Earth: The impact of the physical environment*. Academic Press, London, 187-207.
- Clusella Trullas, S., Spotila, J. R., Paladino, F. V., 2006.** Energetics during hatchling dispersal of the olive ridley turtle *Lepidochelys olivacea* using doubly labeled water. *Physiological and Biochemical Zoology* **79**, 389-399.
- Cole, J. E., 1992.** Interannual-decadal variability in tropical climate systems: Stable isotope records and general circulation model experiments. PhD. thesis, Columbia University.
- Collins, A. B., Heupel, M. R., Motta, P. J., 2007.** Residence and movement patterns of cownose rays *Rhinoptera bonasus* within a south-west Florida estuary. *Journal of Fish Biology* **71**, 1159-1178.
- Compagno, L. J. V., 1973.** Interrelationships of living elasmobranches. *In*: Greenwood, P. A., Miles, R. S., Patterson, C. (Eds.), *Interrelationships of Fishes*. Academic Press, New York, pp. 15-61.
- Compagno, L. J. V., 1977.** Phyletic relationships of living sharks and rays. *American Zoologist* **17**(2), 303-322.
- Coolidge, H. J., 1940.** The Indo-Chinese forest ox or Kouprey. *Memoir of the Museum of Comparative Zoology, Harvard* **54**, 421-531.
- Cope, E. D., 1885.** A contribution to the vertebrate paleontology of Brazil. *Proceedings of the American Philosophical Society*, **XXIII**(121).
- Corbet, G. B., 1978.** *The mammals of the paleoarctic region: a taxonomic review*. British Museum of Natural History, London, 314 pp.
- Corbet, G. B., Hill, J. E., 1991.** *A world list of mammalian species*, 3<sup>rd</sup> Edition. Oxford University Press, Oxford, 256 pp.
- Correia, J. P., 1999.** Tooth loss rate from two captive sandtiger sharks (*Carcharias taurus*). *Zoo Biology* **18**, 313-317.
- Cortijo, E., Duplessy, J. C., Labeyrie, L., Leclaire, H., Duprat, J., Van Wearing, T. C. E., 1994.** Eemian cooling in the Norwegian Sea and North Atlantic Ocean preceding continental ice-sheet growth. *Nature* **372**, 446-449.
- Couchoud, I., 2006.** Etude pétrographique et isotopique de spéléothèmes du sud-ouest de la France formés en contexte archéologique – Contribution à la connaissance des paléoclimats régionaux du stade isotopique 5. Mémoire de thèse, Université Bordeaux 1.
- Coulson, A. B., Kohn, M. J., Shirley, M. H., Joyce, W. G., Barrick, R. E., 2008.** Phosphate-oxygen isotopes from marine turtle bones: Ecologic and paleoclimatic applications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **264**, 78-84.
- Courtillot, V., Féraud, G., Maluski, H., Vandamme, D., Moreau, M. G., Besse, J., 1988.** Deccan flood basalts and the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* **333**, 843-846.
- Cowen, R., 1996.** Locomotion and respiration in marine air-breathing vertebrates. *In*: Jablonski, D., Erwin, D. H., Lipps, J. H. (Eds.), *Evolutionary Paleobiology*. University of Chicago Press, Chicago, pp. 337-353.

- Craig, H., 1961.** Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science* **133**, 1833-1834.
- Craig, H., Gordon, L. I., 1965.** Isotopic oceanography: deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: Tongiorgi, E. (Ed.), Proceedings of a Conference on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures. Spoleto, Italy, pp. 9-130.
- Croll, D. A., Acevedo-Gutiérrez, A., Tershy, B. R., Urbán-Ramírez, J., 2001.** The diving behavior of blue and fin whales: is dive duration shorter than expected based on oxygen stores ?. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A* **129**, 797-809.
- Crowson, R. A., Showers, W. J., Wright, E. K., Hoering, T. C., 1991.** A method for preparation of phosphate samples for oxygen isotope analysis. *Analytical Chemistry* **63**, 2397-2400.
- Cruickshank, A. R. I., 1997.** A Lower Cretaceous pliosauroid from South Africa. *Annals of the South African Museum* **105**, 207-226.
- Currey, J. D., 1962.** The histology of the bone of a prosauropod dinosaur. *Palaeontology* **5**(2), 238-246.
- Cuvier, G. L., 1816.** *Le règne animal distribué d'après son organisation, pour servir de base à l'histoire naturelle des animaux et d'introduction à l'anatomie comparée. Les reptiles, les poissons, les mollusques et les annélides.* 1<sup>ère</sup> édition, vol. 2. Masson, Paris, 532 pp.
- Cuvier, G. L., 1829.** *Le règne animal, distribué d'après son organisation, pour servir de base à l'histoire naturelle des animaux et d'introduction à l'anatomie comparée.* 2<sup>ème</sup> édition. Masson, Paris, 122-406.
- D'Angela, D., Longinelli, A., 1990.** Oxygen isotopes in living mammal's bone phosphate: Further results. *Chemical Geology* **86**(1), 75-82.
- Daclusi, G., Kerebel, L. M., 1980.** Ultrastructural study and comparative analysis of fluoride content of enameloid in sea-water and fresh-water sharks. *Archives of Oral Biology* **25**, 145-151.
- Dansgaard, W., 1964.** Stable isotopes in precipitation. *Tellus* **16**(4), 436-468.
- Dansgaard, W., Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N. S., Hammer, C. U., Hvidberg, C. S., Steffensen, J. P., Sveinbjörnsdottir, A. E., Jouzel, J., Bond, G., 1993.** Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* **364**, 218-220.
- Dauphin, Y., 1987.** Premier bilan de l'étude de la structure de l'émail dentaire chez les reptiles fossils et actuels. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences* **305** Série II, 1217-1219.
- Dauphin, Y., 1989.** L'émail dentaire des reptiles actuels et fossiles : Répartition de la structure prismatique, son rôle, ses implications. *Palaeontographica Abteilung A* **203**, 171-184.
- Daux, V., Lécuyer, C., Adam, F., Martineau, F., Vimeux, F., 2005.** Oxygen isotope composition of human teeth and the record of climate changes in France (Lorraine) during the last 1700 years. *Climate Change* **70**(3), 445-464.
- Daux, V., Lécuyer, C., Héran, M.-A., Amiot, R., Simon, L., Fourel, F., Martineau, F., Lynnerup, N., Reyher, H., Escarguel, G., 2008.** Oxygen isotope fractionation between human phosphate and water revisited. *Journal of Human Evolution* **55**(6), 1138-1147.

- Davenport, J., Ingle, G., Hughes, A. K., 1982.** Oxygen uptake and heart rate in young green turtles (*Chelonia mydas*). *Journal of Zoology* **198**, 399-412.
- Davenport, J., Oxford, P. J., 1984.** Feeding, gut dynamics, digestion, and O<sub>2</sub> consumption in hatchling green turtles (*Chelonia mydas*). *British Journal of Herpetology* **4**, 60-63.
- Davenport, J., Scott, C. R., 1993.** Individuality of growth, appetite, metabolic rate, and assimilation of nutrients in young green turtles (*Chelonia mydas* L.). *Herpetological Journal* **3**, 26-31.
- Davis, R. W., Williams, T. M., Kooyman, G. L., 1985.** Swimming metabolism of yearling and adult harbor seals *Phoca vitulina*. *Physiological Zoology* **58**, 590-596.
- Davis, B. A. S., Brewer, S., Stevenson, A. C., Guiot, J., Data Contributors, 2003.** The temperature of Europe during the Holocene reconstructed from pollen data. *Quaternary Science Reviews* **22**, 1701-1716.
- Dawson, T. E., Ehleringer, J. R., 1991.** Streamside trees that do not use stream water. *Nature* **350**, 335-337.
- de Carvalho, M. R., 1996.** Higher-level elasmobranch phylogeny, basal squalians, and paraphyly. In: Stiassny, M. L. J., Parenti, L. R., Johnson, G. D. (Eds.), *Interrelationships of Fishes*. Academic Press, London, pp. 35-62.
- Deeming, D. C., Halstead, L. B., Manabe, M., Unwin, D. M., 1993.** An ichthyosaur embryo from the Lower Lias (Jurassic: Hettangian) of Somerset, England, with comments on the reproductive biology of ichthyosaurs. *Modern Geology* **18**, 423-442.
- Delaygue, G., Bard, E., Rollion, C., Jouzel, J., Stievenard, M., Duplessy, J.-C., Ganssen, G., 2001.** Surface water measurements of salinity and oxygen-18 in the Northern Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research* **106**, 4565-4574.
- Delgado Huertas, A., Iacumin, P., Stenni, B., Sánchez Dillón, B., Longinelli, A., 1995.** Oxygen isotope variations of phosphate in mammalian bone and tooth enamel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(20), 4299-4305.
- Dewar, H., Graham, J. B., 1994.** Studies of tropical tuna swimming performance in a large water tunnel. I. Energetics. *Journal of Experimental Biology* **192**, 13-31.
- Dole, M., Lane, G. A., Rudd, D. P., Zaukelies, D. A., 1954.** Isotopic composition of atmospheric oxygen and nitrogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **6**(2-3), 65-78.
- Dortangs, R. W., Schulp, A. S., Mulder, E. W. A., Jagt, J. W. M., Peeters, H. H. G., de Graaf, D. T., 2002.** A large new mosasaur from the Upper Cretaceous of The Netherlands. *Netherlands Journal of Geosciences* **81**(1), 1-8.
- Douady, C. J., Dosay, M., Shivji, M. S., Stanhope, M. J., 2003.** Molecular phylogenetic evidence refuting the hypothesis of Batoidea (rays and skates) as derived sharks. *Molecular Phylogenetics and Evolution* **26**, 215-221.
- Douglas, K. C., 2006.** Comparing the genetic diversity of Late Pleistocene *Bison* with modern *Bison bison* using ancient DNA techniques and the mitochondrial DNA control region. M.D. thesis. Baylor University, Waco, Texas.
- Dromart, G., Garcia, J.-P., Picard, S., Atrops, F., Lécuyer, C., Sheppard, S. M. F., 2003.** Ice age at the Middle-Late Jurassic transition ? *Earth and Planetary Science Letters* **213**, 205-220.
- Druckenmiller, P. S., 2006.** Early Cretaceous plesiosaurs (Sauropterygia: Plesiosauria) from northern Alberta: palaeoenvironmental and systematic implications. PhD. thesis, University of Calgary, 558 pp.

- Du Preez, H. H., McLachlan, A., Marias, J. F. K., 1988.** Oxygen consumption of two nearshore elasmobranchs, *Rhinobatus annulatus* (Muller & Henle, 1841) and *Myliobatis aquila* (Linnaeus, 1758). *Comparative Biochemistry and Physiology* **89 A**, 283-294.
- Dunn, K. A., McEachran, J. D., Honeycutt, R. L., 2003.** Molecular phylogenetics of myliobatiform fishes (Chondrichthyes: Myliobatiformes), with comments on the effects of missing data on parsimony and likelihood. *Molecular Phylogenetics and Evolution* **27**, 259-270.
- Duplessy, J.-C., 1970.** Note préliminaire sur les variations de la composition isotopique des eaux superficielles de l'Océan Indien : La relation  $^{18}\text{O}$ -Salinité. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, Paris* **271**, 1075-1078.
- Duplessy, J.-C., Bé, A. W. H., Blanc, P. L., 1981.** Oxygen and carbon isotopic composition and biogeographic distribution of planktonic foraminifera in the Indian Ocean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **33**, 9-46.
- Dutton, A., Wilkinson, B. H., Welker, J. M., Bowen, G. J., Lohmann, K. C., 2005.** Spatial distribution and seasonal variation in  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  of modern precipitation and river water across the conterminous USA. *Hydrological Processes* **19**, 4121-4146.
- Eicken, H., 1998.** Deriving modes and rates of ice growth in the Weddell Sea from microstructural, salinity, and stable isotope data. *In: Antarctic Sea Ice: Physical Processes, Interactions and Variability* 74, Antarctic Research Series. AGU, pp. 89-122.
- Ekwurzel, B., Schlosser, P., Mortlock, R. A., Fairbanks, R. G., Swift, J. H., 2001.** River runoff, sea ice meltwater and Pacific water distribution and mean residence times in the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research* **106**, 9075-9092.
- Eldridge, J., Walsh, D., Scotese, C. R., 1996.** ©Plate Tracker v 2.0 for Windows.
- Ellis, R., McCosker, J., 1991.** *Great White Shark*. Stanford University Press, 304 pp.
- Esat, T. M., McCulloch, M. T., Chappell, J., Pillans, B., Omura, A., 1999.** Rapid fluctuations in sea level recorded at Huon Peninsula during the penultimate deglaciation. *Science* **283**(5399), 197-201.
- Epstein, S., Thompson, P., Yapp, C. J., 1977.** Oxygen and hydrogen isotopic ratios in plant cellulose. *Science* **198**, 1209-1215.
- Erlström, M., Gabrielson, J., 1992.** Petrology, fossil composition and depositional history of the Ignaberga limestone, Kristianstad Basin, Scania. *Sveriges Geologiska Undersökning Ca* **80**, 1-30.
- Everhart, M. J., 2000.** Gastroliths associated with plesiosaur remains in the Sharron Springs Member of the Pierre Shale (Late Cretaceous), Western Kansas. *Transactions of the Kansas Academy of Science* **103**, 64-75.
- Ezcurra, J. M., 2001.** The mass-specific routine metabolic rate of captive pelagic stingrays, *Dasyatis violacea*, with comments on energetics. M.S. thesis, Moss Marine Laboratory, California State University, Stanislaus, 64 pp.
- Fairbanks, R. G., Sverdlow, M., Free, R., Wiebe, P. H., Bé, A. W. H., 1982.** Vertical distribution and isotopic fractionation of living planktonic foraminifera from the Panama Basin. *Nature* **298**, 841-844.
- Farmer, C. G., Carrier, D. R., 2000.** Ventilation and gas exchange during treadmill locomotion in the American alligator (*Alligator mississippiensis*). *Journal of Experimental Biology* **203**, 1671-1678.

- Fauquette, S., Guiot, J., Suc, J.-P., 1998.** A method for climatic reconstruction of the Mediterranean Pliocene using pollen data. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **144**, 183-201.
- Fauquette, S., Guiot, J., Menut, M., de Beaulieu, J.-L., Reille, M., Guenet, P., 1999a.** Vegetation and climate since the last interglacial in the Vienne area (France). *Global and Planetary Change* **20**, 1-17.
- Fauquette, S., Suc, J.-P., Guiot, J., Diniz, F., Feddi, N., Zheng, Z., Bessais, E., Drivaliari, A., 1999.** Climate and biomes in the West Mediterranean area during the Pliocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **152**, 15-36.
- Fedak, M. A., 1986.** Diving and exercise in seals: A benthic perspective. *In: Brubakk, A., Kanwisher, J. W., Sundnes, G. (Eds.), Diving in animals and man. Kongsvold Symposium, Royal Norwegian Society of Sciences and Letters, Trondheim*, 11-32.
- Fedorov, A. V., Dekens, P. S., McCarthy, M., Ravelo, A. C., deMenocal, P. B., Barreiro, M., Pacanowski, R. C., Philander, S. G., 2006.** The Pliocene paradox (Mechanisms for a permanent El Niño). *Science* **312**. 1485-1489.
- Feldkamp, S., 1987.** Swimming in the California sea lion: morphometrics, drag, and energetics. *Journal of Experimental Biology* **131**, 117-135.
- Firsching, F. H., 1961.** Precipitation of silver phosphate from homogeneous solution. *Analytical Chemistry* **33**(7), 873-874.
- Fish, F. E., 1982.** Aerobic energetics of surface swimming in the muskrat *Odontra zibethicus*. *Physiological Zoology* **55**, 180-189.
- Flerov, C. C., 1967.** On the origin of the mammalian faune of Canada. *In: Hopkins, D. M. (Ed.), The Bering Land Bridge. Stanford University Press, Stanford*, pp. 271-280.
- Flerov, C. C., 1977.** Bison of the northeastern Asia. *Trudy Akademii Nauk SSSR, Zoologicheskite Instituta* **73**, 39-56.
- Florineth, D., Schlüchter, C., 2000.** Alpine evidence for atmospheric circulation patterns in Europe during the Last Glacial Maximum. *Quaternary Research* **54**, 295-308.
- Fostowicz-Frelik, L., Gazdzicki, A., 2001.** Anatomy and histology of plesiosaur bones from the Late Cretaceous of Seymour Island, Antarctic Peninsula. *Palaeontologia Polonica* **60**, 7-32.
- Fournier, R. W., 1996.** The metabolic rates of two species of benthic elasmobranchs, nurse sharks and southern stingrays. M.S. thesis, Hofstra University, Hempstead, N.Y., 29 pp.
- Fraser, R. A., Grün, R., Privat, K., Gagan, M. K., 2008.** Stable isotope microprofiling of wombat tooth enamel records seasonal changes in vegetation and environmental conditions in eastern Australia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **269**, 66-77.
- Freeman, S., Herron, J. C., 2001.** Reconstructing evolutionary trees. *In: Freeman, S., Herron, J. C. (Eds.), Evolutionary Analysis, Second Edition. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey*, pp. 437-464.
- Frew, R. D., Heywood, K. J., Dennis, P. F., 1995.** Oxygen isotope study of water masses in the Princess Elizabeth Trough, Antarctica. *Marine Chemistry* **49**, 141-153.
- Freudenberg, W., 1914.** Die Säugetierfauna des älteren Quartärs von Mitteleuropa. *Geologische und Palaeontologische Abhandlungen, Neue Folge, Band* **12**, Heft 4/5, 220 pp.
- Fricke, H. C., O'Neil, J. R., 1996.** Inter- and intra-tooth variation in the oxygen isotope composition of mammalian tooth enamel phosphate: implications for

- palaeoclimatological and palaeobiological research. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **126**, 91-99.
- Fricke, H. C., Clyde, W. C., O'Neil, J. R., 1998a.** Intra-tooth variations in  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\text{PO}_4$ ) of mammalian tooth enamel as a record of seasonal variations in continental climate variables. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**(11), 1839-1850.
- Fricke, H. C., Clyde, W. C., O'Neil, J. R., Gingerich, P. D., 1998b.** Evidence for rapid climate change in North America during the latest Paleocene thermal maximum: oxygen isotope compositions of biogenic phosphate from the Bighorn Basin (Wyoming). *Earth and Planetary Science Letters* **160**, 193-208.
- Fricke, H. C., O'Neil, J. R., 1999.** The correlation between  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of meteoric water and surface temperature: its use in investigating terrestrial climate change over geologic time. *Earth and Planetary Science Letters* **179**, 181-196.
- Fricke, H. C., Rogers, R. R., 2000.** Multiple taxon-multiple locality approach to providing oxygen isotope evidence for warm-blooded theropod dinosaurs. *Geology* **28**(9), 799-802.
- Fricke, H. C., Wing, S. L., 2004.** Oxygen isotope and paleobotanical estimates of temperature and  $\delta^{18}\text{O}$ -latitude gradients over North America during the Early Eocene. *American Journal of Science* **304**, 612-635.
- Frumkin, A., Ford, D. C., Schwarcz, H. P., 1999.** Continental oxygen isotopic record of the last 170,000 years in Jerusalem. *Quaternary Research* **51**, 317-327.
- Gadbury, C., Todd, L., Jahren, A. H., Amundson, R., 2000.** Spatial and temporal variations in the isotopic composition of bison tooth enamel from the Early Holocene Hudson-Meng Bone Bed, Nebraska. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **157**, 79-93.
- Gallup, C. D., Cheng, H., Taylor, F. W., Edwards, R. L., 2002.** Direct determination of the timing of sea level change during Termination II. *Science* **295**(5553), 310-313.
- Ganssen, G., Kroon, D., 1991.** Evidence for Red Sea surface circulation from oxygen isotopes of modern surface waters and planktonic foraminiferal tests. *Paleoceanography* **6**, 73-82.
- Garcia, M., Villalba, F., Araguás Araguás, L., Rozanski, K., 1998.** The role of atmospheric circulation patterns in controlling the regional distribution of stable isotope contents in precipitation. Preliminary results from two transects in the Ecuadorian Andes. *Isotope Techniques in the Study of Environmental Changes*. IAEA, Vienna, pp. 127-140.
- Garman, S., 1913.** The Plagiostomia (sharks, skates, and rays). *Memoirs of the Museum of Comparative Zoology, Harvard* **36**, 528 pp.
- Gascoyne, M., Ford, D. C., Schwarcz, H. P., 1983.** Rates of cave and landform development in the Yorkshire Dales from speleothem age data. *Earth Surface Processes and Landforms* **8**(6), 557-568.
- Gascoyne, M., Ford, D. C., 1984.** Uranium series dating of speleothems, Part II. Results from the Yorkshire Dales and implications for cave development and quaternary climates. *Cave Science* **11**(2), 65-85.
- Gates, W. L., Boyle, J. S., Covey, C., Dease, C. G., Doutriaux, C. M., Drach, R. S., Fiorino, M., Gleckler, P. J., Hnilo, J. J., Marlais, S. M., Phillips, T. J., Potter, G. L., Santer, B. D., Sperber, K. R., Taylor, K. E., Williams, D. N., 1999.** An overview of the results of the Atmospheric Model Intercomparison Project (AMIP I). *Bulletin of the American Meteorological Society* **80**, 29-55.
- Geraads, D., 1992.** Phylogenetic analysis of the tribe Bovini (Mammalia, Artiodactyla). *Zoological Journal of the Linnean Society* **104**, 193-207.

- Gillikin, D. P., 2005.** Geochemistry of marine bivalve shells: the potential for paleoenvironmental reconstruction. PhD. thesis, Vrije Universiteit Brussel, Belgium.
- Gleeson, T. T., Mitchell, G. S., Bennett, A. F., 1980.** Cardiovascular responses to graded activity in the lizards *Varanus* and *Iguana*. *American Journal of Physiology* **239**, R174-R179.
- Gleeson, T. T., Bennett, A. F., 1982.** Acid-base imbalance in lizards during activity and recovery. *Journal of Experimental Biology* **98**, 439-453.
- Goldman, K. J., 1997.** Regulation of body temperature in the white shark, *Carcharodon carcharias*. *Journal of Comparative Physiology B* **167**, 423-429.
- Goldman, K. J., 2002.** Aspects of age, growth, demographics, and thermal biology of two lamniform shark species. PhD. thesis, College of William and Mary, Virginia Institute of Marine Science, Williamsburg, 220 pp.
- 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.
- González-Isáis, M., Domínguez, H. M. M., 2004.** Comparative anatomy of the superfamily Myliobatoidea (Chondrichthyes) with some comments on phylogeny. *Journal of Morphology* **262**, 517-535.
- Goodrich, E. S., 1909.** Vertebrata Craniata. In: Lankester, R. (Ed.), A treatise on zoology, vol. 9. Black, London, 518 pp.
- Gottfried, M. D., Rabarison, J. A., Randriamiarimanana, L. L., 2001.** Late Cretaceous elasmobranchs from the Mahajanga Basin of Madagascar. *Cretaceous Research* **22**, 491-496.
- Graham, J. B., Dewar, H., Lai, N. C., Lowell, W. R., Arce, S. M., 1990.** Aspects of shark swimming performance determined using a large water tunnel. *Journal of Experimental Biology* **151**, 175-192.
- Graham, J. B., Dickson, K. A., 2000.** The evolution of thunniform locomotion and heat conservation in scombrid fishes: New insights based on the morphology of *Allothunnus fallai*. *Zoological Journal of the Linnean Society* **129**, 419-466.
- Gray, A. E., Mulligan, T. J., Hannah, R. W., 1997.** Food habits, occurrence, and population structure of the bat ray, *Myliobatis californica*, in Humboldt Bay, California. *Environmental Biology of Fishes* **49**, 227-238.
- Green, J. A., Frappell, P. B., Clark, T. D., Butler, P. J., 2008.** Predicting rate of oxygen consumption from heart rate while little penguins work, rest and play. *Comparative Chemistry and Physiology Part A* **150**, 222-230.
- Greene, E. F., Tauch, S., Webb, E., Amarasiriwardena, D., 2004.** Application of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) for the identification of potential diagenesis and crystallinity changes in teeth. *Microchemical Journal* **76**, 141-149.
- Gregory, M. R., Ballance, P. F., Gibson, G. W., Ayling, A. M., 1979.** On how some rays (Elasmobranchia) excavate feeding depressions by jetting water. *Journal of Sedimentary Petrology* **49**, 1125-1130.
- Gregory, M. R., 1991.** New trace fossils from the Miocene of Northland, New Zealand, *Rosshachichnus amoeba* and *Piscichnus waitemata*. *Ichnos* **1**, 195-206.
- Griggo, C., 1996.** Etablissement de courbes climatiques quantifiées à partir des communautés animales pléistocènes suivi d'une application aux gisements de l'Abri Suard (Charente) et la Grotte de Bois-Ragot (Vienne). *Paleo* **8**, 81-97.



- Grossman, E. L., 1984.** Stable isotope fractionation in live benthic foraminifera from the southern California borderland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **47**, 301-327.
- Großmann, F., 2007.** The taxonomic and phylogenetic position of the Plesiosauroidea from the Lower Jurassic Posidonia shale of South-West Germany. *Palaeontology* **50**(3), 545-564.
- Grottoli, A. G., Eakin, C. M., 2007.** A review of modern coral  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{14}\text{C}$  proxy records. *Earth-Science Reviews* **81**, 67-91.
- Groves, C. P., 1981.** Systematic relationships in the Bovini (Artiodactyla, Bovidae). *Zeitschrift für Zoologische Systematik und Evolutionsforschung* **19**, 264-278.
- Grzimek, B., 1975.** *Grzimek's animal life encyclopedia*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Gudger, E. W., 1914.** History of the spotted eagle ray, *Aetobatus narinari*, together with a study of its external structures. *Carnegie Institution of Washington* **183**, 241-323.
- Guiot, J., Pons, A., de Beaulieu, J. L., Reille, M., 1989.** A 140,000-year continental climate reconstruction from two European pollen records. *Nature* **338**, 309-313.
- Guiot, J., 1990.** Methodology of the last climatic cycle reconstruction in France from pollen data. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **80**, 49-69.
- Guiot, J., de Beaulieu, J. L., Cheddadi, R., David, F., Ponei, P., Reille, M., 1993.** The climate in Western Europe during the last Glacial/Interglacial cycle derived from pollen and insect remains. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **103**, 73-93.
- Günther, A., 1870.** *Catalogue of fishes in the British Museum*, Vol. 8. British Museum (Natural History), London, 549 pp.
- Guthrie, R. D., 1970.** Bison evolution and zoogeography in North America during the Pleistocene. *Quarterly Review of Biology* **45**, 1-15.
- Guthrie, R. D., 1980.** Bison and man in North America. *Canadian Journal of Anthropology* **1**, 55-73.
- Guthrie, R. D., 1990.** *Frozen Fauna of the Mammoth Steppe – The story of Blue Babe*. University of Chicago Press, Chicago, 324 pp.
- Guy, R. D., Fogel, M. L., Berry, J. A., 1993.** Photosynthetic fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon. *Plant Physiology* **101**(1), 37-47.
- Halbert, N. D., Ward, T. J., Schnabel, R. D., Taylor, J. F., Derr, J. N., 2005.** Conservation genomics: disequilibrium mapping of domestic cattle chromosomal segments in North American bison populations. *Molecular Ecology* **14**, 2343-2362.
- Halsey, L. G., Fahlman, A., Handrich, Y., Schmidt, A., Woakes, A. J., Butler, P. J., 2007.** How accurately can we estimate energetic costs in a marine top predator, the king penguin? *Zoology* **110**, 81-92.
- Hamlett, W. C., Koob, T. J., 1999.** Female reproductive system. In: Hamlett, W. C. (Ed.), *Sharks, Skates, and Rays: The Biology of Elasmobranch Fishes*. Johns Hopkins University Press, Baltimore, pp. 398-443.
- Hansen, R. M., 1976.** Foods of free-roaming horses in southern New Mexico. *Journal of Range Management* **29**, 347.
- Hanson, D., Johansen, K., 1970.** Relationships of gill ventilation and perfusion in Pacific dogfish, *Squalus suckleyi*. *Journal of Fisheries Research Board of Canada* **27**, 551-564.
- Haq, B. U., Hardenbol, J., Vail, P. R., 1987.** Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic. *Science* **235**, 1156-1167.

- Harlan, R., 1825.** *Fauna Americana: Being a description of the mammiferous animals inhabiting North America.* Anthony Finley, Philadelphia, 273 pp.
- Hassanin, A., Ropiquet, A., 2004.** Molecular phylogeny of the tribe Bovini (Bovidae, Bovinae) and the taxonomic status of the Kouprey, *Bos sauveli* Urbain 1937. *Molecular Phylogenetics and Evolution* **33**, 896-907.
- Hayes, R. L., Goreau, T. J., 2008.** Satellite-derived sea surface temperature from Caribbean and Atlantic coral reef sites, 1984-2003. *Revista de Biología Tropical* **56**, 97-118.
- Haynes, G., 1984.** Tooth wear rate in northern bison. *Journal of Mammalogy* **65**, 487-491.
- Haywood, A. M., Valdes, P. J., Sellwood, B. W., 2000.** Global scale palaeoclimate reconstruction of the middle Pliocene climate using the UKMO GCM: initial results. *Global and Planetary Change* **25**, 239-256.
- Haywood, A. M., Valdes, P. J., Sellwood, B. W., 2002a.** Magnitude of climate variability during middle Pliocene warmth: a palaeoclimate modelling study. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **188**, 1-24.
- Haywood, A. M., Valdes, P. J., Sellwood, B. W., Kaplan, J. O., 2002b.** Antarctic climate during the middle Pliocene: model sensitivity to ice sheet variation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **182**, 93—115.
- Haywood, A. M., Valdes, P. J., 2004.** Modelling Pliocene warmth: contribution of atmosphere, oceans and cryosphere. *Earth and Planetary Science Letters* **218**, 363-377.
- Haywood, A. M., Chandler, M. A., Valdes, P. J., Salzmann, U., Lunt, D. J., Dowsett, H. J., 2009.** Comparison of mid-Pliocene climate predictions produced by the HadAM3 and GCMAM3 General Circulation Models. *Global and Planetary Change* **66**, 208-224.
- Heemstra, P. C., Smith, M. M., 1980.** Hexatrygonidae, a new family of stingrays (Myliobatiformes: Batoidea) from South Africa, with comments on the classification of batoid fishes. *Ichthyological Bulletin of the J.L.B. Smith Institute of Ichthyology* **43**, 1-17.
- Helfman, G. S., Collette, B. B., Facey, D. E., 1997.** *The Diversity of Fishes.* Blackwell Science, 528 pp.
- Henderson, G. M., Slowey, N. C., 2000.** Evidence from U-Th dating against Northern Hemisphere forcing of the penultimate deglaciation. *Nature* **404**, 61-66.
- Henderson, D. M., 2006.** Floating point: a computational study of buoyancy, equilibrium, and gastroliths in plesiosaurs. *Lethaia* **39**, 227-244.
- Héran, M.-A., 2006.** Mammifères et climat : reconstitutions paléoclimatiques du Cénozoïque d'Europe occidentale sur la base des faunes fossiles. Mémoire de thèse, Université Claude Bernard – Lyon 1.
- Hercman, H., Bella, P., Glazek, J., Gradziński, M., Lauritzen, S. E., Lovlie, R., 1997.** Uranium-series dating of speleothems from Demanova Ice Cave: a step to age estimation of the Demanova Cave system (the Nizke Tatry Mts, Slovakia). *Annales Societatis Geologorum, Poloniae* **67**, 439-450.
- Heusner, A. A., 1991.** Size and power in mammals. *Journal of Experimental Biology* **160**, 25-54.
- Higgins, P., MacFadden, B. J., 2004.** “Amount Effect” recorded in oxygen isotopes of Late Glacial horse (*Equus*) and bison (*Bison*) teeth from the Sonoran and Chihuahuan deserts, southwestern United States. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **206**, 337-353.
- Hillaire-Marcel, C., Rochon, A., 1991.** Cruise reports: CSS Hudson 90-13, 91-045, Tech Rep, GEOTOP, UQAM, Montréal, Canada.

- Hillson, S., 1992.** *Mammal bones and teeth: an introductory guide to methods of identification*. London Institute of Archaeology, 76 pp.
- Hind, A. T., Gurney, W. S. C., 1997.** The metabolic cost of swimming in marine homeotherms. *Journal of Experimental Biology* **200**, 531-542.
- Hines, A. H., Whitlatch, R. B., Thrush, S. F., Hewitt, J. E., Cummings, V. J., Dayton, P. K., Legendre, P., 1997.** Nonlinear foraging response of a large marine predator to benthic prey: eagle ray pits and bivalves in a New Zealand sandflat. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **216**, 191-210.
- Hochscheid, S., Bentivegna, F., Speakman, J. R., 2004.** Long-term cold acclimation leads to high  $Q_{10}$  effects on oxygen consumption of loggerhead sea turtles *Caretta caretta*. *Physiological and Biochemical Zoology* **77**, 209-222.
- Hogler, J. A., 1992.** Taphonomy and paleoecology of *Shonisaurus popularis* (Reptilia: Ichthyosauria). *Palaos* **7**, 108-117.
- Holmer, I., 1972.** Oxygen uptake during swimming in man. *Journal of Applied Physiology* **33**, 502-509.
- Hopkins, T. E., Cech, J. J., 1994.** Effect of temperature on oxygen consumption of the bat ray, *Myliobatis californica* (Chondrichthyes, Myliobatidae). *Copeia* **1994**, 529-532.
- Hopkins, T. E., Cech, J. J., 2003.** The influence of environmental variables on the distribution and abundance of three elasmobranchs in Tomales Bay, California. *Environmental Biology of Fishes* **66**, 279-291.
- Hoppe, K. A., 2006.** Correlation between the oxygen isotope ratio of North American bison teeth and local waters: Implication for paleoclimatic reconstructions. *Earth and Planetary Science Letters* **244**, 408-417.
- Horibe, Y., Ogura, N., 1968.** Deuterium content as a parameter of water mass in the ocean. *Journal of Geophysical Research* **73**, 1239-1249.
- Horita, J., Veda, A., Mizukami, K., Takatori, L., 1989.** Automatic  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  analyses of multi-water samples using  $H_2$ - and  $CO_2$ - water equilibration methods with a common equilibration set-up. *Applied Radiation and Isotopes* **40**, 801-805.
- Hove, J. R., Moss, S. A., 1997.** Effect of MS-222 on response to light and rate of metabolism of the little skate *Raja erinacea*. *Marine Biology* **128**, 579-583.
- Howard, J. D., Mayou, T. V., Heard, R. W., 1977.** Biogenic sedimentary structures formed by rays. *Journal of Sedimentary Petrology* **47**, 339-346.
- Hubbard, R. E., Hansen, R. M., 1976.** Diets of wild horses, cattle, and mule deer in the Piceance Basin, Colorado. *Journal of Range Management* **29**, 389-392.
- Hudelot, C., Gowri-Shankar, V., Jow, H., Rattray, M., Higgs, P. G., 2003.** RNA-based phylogenetic methods: Application to mammalian mitochondrial RNA sequences. *Molecular Phylogenetics and Evolution* **28**(2), 241-252.
- Iacumin, P., Bocherens, H., Mariotti, A., Longinelli, A., 1996.** Oxygen isotope analyses of co-existing carbonate and phosphate in biogenic apatite: A way to monitor diagenetic alteration of bone phosphate ? *Earth and Planetary Science Letters* **142**, 1-6.
- Iacumin, P., Longinelli, A., 2002.** Relationship between  $\delta^{18}O$  values for skeletal apatite from reindeer and foxes and yearly mean  $\delta^{18}O$  values of environmental water. *Earth and Planetary Science Letters* **201**, 213-219.
- IAEA, 2006.** *Isotope Hydrology Information System*. The ISOHIS Database. Accessible at: <http://isohis.iaea.org>

- IAEA/WMO, 2006.** *Global Network of Isotopes in Precipitation*. The GNIP Database. Accessible at: <http://isohis.iaea.org>
- Ifft, J. D., Zinn, D. J., 1948.** Tooth succession in the smooth dogfish, *Mustelus canis*. *Biological Bulletin, Marine Biological Laboratory, Woods Hole* **95**, 100-106.
- Imbrie, J., Hays, J. D., Martinson, D. G., McIntyre, A., Mix, A. C., Morley, J. J., Pisias, N. G., Prell, W. L., Shackleton, N. J., 1984.** The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine  $\delta^{18}\text{O}$  record. *In: Berger, A., Imbrie, J., Hays, H., Kukla, G., Saltzman, B. (Eds.), Milankovitch and Climate: Understanding the response to astronomical forcing, Proceedings of the NATO advanced research workshop*. D. Reidel Publishing, Norwell, pp. 269-305.
- Immenhauser, A., Nägler, T. F., Steuber, T., Hippler, D., 2005.** A critical assessment of mollusk  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , Mg/Ca, and  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  ratios as proxies for Cretaceous seawater temperature seasonality. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **215**, 221-237.
- Ivany, L. C., Wilkinson, B. H., Lohmann, K. C., Johnson, E. R., McElroy, B. J., Cohen, G. J., 2004.** Intra-annual isotopic variation in *Venericardia* bivalves: Implications for Early Eocene temperature, seasonality, and salinity on the U.S. Gulf Coast. *Journal of Sedimentary Research* **74**(1), 7-19.
- Jacobs, S., Hellmer, H., Jenkins, A., 1996.** Antarctic ice sheet melting in the Southeast Pacific. *Geophysical Research Letters* **23**, 957-960.
- Jacobs, S., Mele, P. A., Smethie, W. M., Mortlock, M. A., 2005.** Summer oceanographic measurements near the Mertz Polynya (140-150E) on N.B. Palmer cruise 00-08. Cruise report. <http://www.nodc.noaa.gov/archive/arc0001/0001262/01-version/about/mdr.pdf>
- Jacques, L., Ogle, N., Moussa, I., Kalin, R., Vignaud, P., 2008.** Implications of diagenesis for the isotopic analysis of Upper Miocene large mammalian herbivore tooth enamel from Chad. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **266**, 200-210.
- Jaffrés, J. B. D., Shields, G. A., Wallmann, K., 2007.** The oxygen isotope evolution of seawater: A critical review of a long-standing controversy and an improved geological water cycle model for the past 3.4 billion years. *Earth-Science Reviews* **83**, 83-122.
- Janecek, L. L., Honeycutt, R. L., Adkins, R. M., Davis, S. K., 1996.** Mitochondrial gene sequences and the molecular systematics of the artiodactyl subfamily Bovinae. *Molecular Phylogenetics and Evolution* **6**, 107-119.
- Jaubert, J., Brugal, J.-P., Jeannet, M., Kervazo, B., Louchard, A., Mourre, V., Ellwood, B., Falguères, C., Girard, M., Konik, S., Jarry, M., Maksud, F., Quinif, Y., Servelle, C., 2001.** *Coudoulous I (Tour-de-Faure, Lot): Rapport de fouille programmée triennale (1997-2000)*. Service Régional de l'Archéologie de Midi-Pyrénées, Toulouse, 181 pp.
- Jaubert, J., Kervazo, B., Bahain, J.-J., Brugal, J.-P., Chalard, P., Falguères, C., Jarry, M., Jeannet, M., Lemorini, C., Louchard, A., Maksud, F., Mourre, V., Quinif, Y., Thiébaud, C., 2005.** Coudoulous I (Tour-de-Faure, Lot), site du Pléistocène moyen en Quercy: Bilan pluridisciplinaire. *In: Actes du colloque international "Le Paléolithique inférieur et moyen d'Europe: Bilan des découvertes récentes"*, Rennes. BAR International Series, Oxford, pp. 227-251.
- Joachimski, M. M., Breisig, S., Buggisch, W., Talent, J. A., Mawson, R., Gereke, M., Morrow, J. R., Day, J., Weddige, K., 2009.** Devonian climate and reef evolution: Insights from oxygen isotopes in apatite. *Earth and Planetary Science Letters* **284**, 599-609.
- Johnson, A. L. A., Hickson, J. A., Bird, A., Schöne, B. R., Balson, P. S., Heaton, T. H. E., Williams, M., 2009.** Comparative sclerochronology of modern and mid-Pliocene (c. 3.5 Ma) *Aequipecten opercularis* (Mollusca, Bivalvia): an insight into past and future climate

- change in the north-east Atlantic region. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **284**, 164-179.
- Jones, A. M., Iacumin, P., Young, E. D., 1999.** High-resolution  $\delta^{18}\text{O}$  analysis of tooth enamel phosphate by isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry and ultraviolet laser fluorination. *Chemical Geology* **153**, 241-248.
- Jones, D. R., Southwood, A. L., Andrews, R. D., 2004.** Energetics of leatherback sea turtles: A step toward conservation. *In: Gordon, M. S., Bartol, S. M. (Eds.), Experimental Approaches to Conservation Biology.* University of California Press, Berkeley, 66-82.
- Jones, T. T., Hastings, M., Bostrom, B., Andrews, R., Jones, D. R., 2006.** Validation of the use of doubly labeled water in the green turtle (*Chelonia mydas*): A note of caution. *The Physiologist* **49**, 31.
- Jones, T. T., Reina, R. D., Darveau, C.-A., Lutz, P. L., 2007.** Ontogeny of energetics in leatherback (*Dermochelys coriacea*) and olive ridley (*Lepidochelys olivacea*) sea turtle hatchlings. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A* **147**, 313-322.
- Jordan, D. S., 1923.** *A classification of fishes including families and genera as far as known.* Stanford University Publishing (Biology) **3**, 77-243.
- Jouzel, J., Lorius, C., Petit, J.-R., Genthon, C., Barkov, N. I., Kotlyakov, V. M., Petrov, V. N., 1987.** Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). *Nature* **329**, 403-408.
- Kageyama, M., Laine, A., Abe-Ouchi, A., Braconnot, P., Cortijo, E., Crucifix, M., de Vernal, A., Guiot, J., Hewitt, C. D., Kitoh, A., Kucera, M., Marti, O., Ohgaito, R., Otto-Bliesner, B., Peltier, W. R., Rosell-Melé, A., Vettoretti, G., Weber, S. L., Yu, Y., MARGO Project members, 2006.** Last Glacial Maximum temperatures over the North Atlantic, Europe and western Siberia: a comparison between PMIP models, MARGO sea-surface temperatures and pollen-based reconstructions. *Quaternary Science Reviews* **25**, 2082-2102.
- Kaiser, A., Scheifinger, H., Kralik, M., Papesch, W., Rank, D., Stichler, W., 2001.** Links between meteorological conditions and spatial/temporal variations in long-term isotope records from the Austrian precipitation network. *In: Study of Environmental Change Using Isotope Techniques, C&S Paper Series 13/B.* IAEA, Vienna, pp. 67-77.
- Kajiura, S. M., Tricas, T. C., 1996.** Seasonal dynamics of dental sexual dimorphism in the atlantic stingray *Dasyatis sabina*. *Journal of Experimental Biology* **199**, 2297-2306.
- Kallel, N., 1985.** La composition isotopique des eaux du secteur indien de l'océan austral. Master thesis, Université Paris-Sud.
- Kandiano, E. S., Bauch, H. A., Müller, A., 2004.** Sea surface temperature variability in the North Atlantic during the last two glacial-interglacial cycles: comparison of faunal, oxygen isotopic, and Mg/Ca-derived records. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **204**, 145-164.
- Kang, D.-J., Chung, C. S., Cooper, L. W., Kang, C. Y., Kim, Y. D., Hong, G. H., 1992.** Oxygen-18 and nutrients in the surface waters of the Bransfield Strait, Antarctica during austral summer 1990/1. *Journal Oceanol Soc Korea* **27**, 250-258.
- Kang, D.-J., Chung, C. S., Kim, S. H., Hong, G. H., Kim, K.-R., 1994.** Oxygen isotope characteristics of seawater in the Yellow Sea. *La Mer, Tokyo* **32**, 279-284.
- Kanwisher, J., Sundnes, G., 1965.** Physiology of a small cetacean. *Hvalrådets Skrifter* **48**, 45-53.

- Kase, T., Johnston, P. A., Seilacher, A., Boyce, J. B., 1998.** Alleged mosasaur bite marks on Late Cretaceous ammonites are limpet (patellogastropod) home scars. *Geology* **26**(10), 947-950.
- Kasting, J. F., Howard, M. T., Wallmann, K., Veizer, J., Shields, G., Jaffrés, J., 2006.** Paleoclimates, ocean depth, and the oxygen isotopic composition of seawater. *Earth and Planetary Science Letters* **252**, 82-93.
- Kauffman, E. G., Kesling, R. V., 1960.** An Upper Cretaceous ammonite bitten by a mosasaur. *Contributions from the Museum of Paleontology, University of Michigan*, vol. **XV**(9), 193-248.
- Kear, B. P., 2003.** Cretaceous marine reptiles of Australia: A review of taxonomy and distribution. *Cretaceous Research* **24**, 277-303.
- Kear, B. P., Boles, W. E., Smith, E. T., 2003.** Unusual gut contents in a Cretaceous ichthyosaur. *Proceedings of the Royal Society, London B* (suppl.) **270**, 206-208.
- Kear, B. P., Schroeder, N., Vickers-Rich, P., Rich, T. H., 2006.** Early Cretaceous high latitude marine reptile assemblages from Southern Australia. *Paludicola* **5**(4), 200-205.
- Keller, G., 2008.** Cretaceous climate, volcanism, impacts, and biotic effects. *Cretaceous Research* **29**, 754-771.
- Keller, G., Adatte, T., Gardin, S., Bartolini, A., Bajpai, S., 2008.** Main Deccan volcanism phase ends near the K-T boundary: evidence from the Krishna-Godavari Basin, SE India. *Earth and Planetary Science Letters* **268**, 293-311.
- Khatiwala, S. P., Fairbanks, R. G., Houghton, R. W., 1999.** Freshwater sources to the coastal ocean off northeastern North America: Evidence from H<sub>2</sub><sup>18</sup>O/H<sub>2</sub><sup>16</sup>O. *Journal of Geophysical Research* **104**(18), 241-255.
- Kiceniuk, J. W., Jones, D. R., 1977.** The oxygen transport system in trout (*Salmo gairdneri*) during sustained exercise. *Journal of Experimental Biology* **69**, 247-260.
- Kitoh, A., Murakami, S., Koide, H., 2001.** A simulation of the Last Glacial Maximum with a coupled atmosphere-ocean GCM. *Geophysical Research Letters* **28**(11), 2221-2224.
- Kleiber, M., 1961.** *The fire of life: An introduction to animal energetics*. Wiley and Sons, New-York.
- Klima, M., 1993.** Über einen möglichen Auftauchmodus bei den Ichthyosauriern. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen* **188**, 389-412.
- Knowles, T., Taylor, P. D., Williams, M., Haywood, A. M., Okamura, B., 2009.** Pliocene seasonality across the North Atlantic inferred from cheilostome bryozoans. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **277**, 226-235.
- Koch, P. L., Fisher, D. C., Dettman, D., 1989.** Oxygen isotope variation in the tusks of extinct proboscideans: A measure of season of death and seasonality. *Geology* **17**, 515-519.
- Kohfeld, K. E., Fairbanks, R. G., Smith, S. L., Walsh, I. D., 1996.** *Neogloboquadrina pachyderma* (sinistral coiling) as paleoceanographic tracers in polar oceans: Evidence from Northeast Water Polynya plankton tows, sediment traps, and surface sediments. *Paleoceanography* **11**, 679-699.
- Kohler, M., Moyà-Solà, S., 2009.** Physiological and life history strategies of a fossil large mammal in a resource-limited environment. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, doi: 10.1073/pnas.0813385106
- Kohn, M. J., 1996.** Predicting animal  $\delta^{18}\text{O}$ : Accounting for diet and physiological adaptation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(23), 4811-4829.

- Kohn, M. J., Schoeninger, M. J., Valley, J. W., 1996.** Herbivore tooth oxygen isotope compositions: Effects of diet and physiology. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(20), 3889-3896.
- Kohn, M. J., Schoeninger, M. J., Valley, J. W., 1998.** Variability in oxygen isotope compositions of herbivore teeth: reflections of seasonality or developmental physiology? *Chemical Geology* **152**, 97-112.
- Kohn, M. J., Schoeninger, M. J., Barker, W. W., 1999.** Altered states: Effects of diagenesis on fossil tooth chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(18), 2737-2747.
- Kohn, M. J., Cerling, T. E., 2002.** Stable isotope compositions of biological apatite. In: Kohn, M. J., Rakovan, J., Hughes, J. M. (Eds.), *Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **48**. Mineralogical Society of America, Washington D.C., pp. 455-488.
- Kohn, M. J., Miselis, J. L., Fremd, T. J., 2002.** Oxygen isotope evidence for progressive uplift of the Cascade Range, Oregon. *Earth and Planetary Science Letters* **204**, 151-165.
- Kohn, M. J., 2004.** Comment: Tooth enamel mineralization in ungulates: Implications for recovering a primary isotopic time-series, by B. H. Passey and T. E. Cerling (2002). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(2), 403-405.
- Kohn, M. J., Welker, J. M., 2005.** On the temperature correlation of  $\delta^{18}\text{O}$  in modern precipitation. *Earth and Planetary Science Letters* **231**, 87-96.
- Kohn, M. J., Dettman, D. L., 2007.** Paleoaltimetry from stable isotope compositions of fossils. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* **66**, 119-154.
- Kolodny, Y., Luz, B., Navon, O., 1983.** Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, I. Fish bone apatite – Rechecking the rules of the game. *Earth and Planetary Science Letters* **64**, 398-404.
- Kolodny, Y., Luz, B., Sander, P. M., Clemens, W. A., 1996.** Dinosaur bones: Fossils or pseudomorphs? The pitfalls of physiology reconstruction from apatitic fossils. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **126**, 161-171.
- Kornhuber, A. G., 1893.** *Carsosaurus marchesetti*, ein neuer fossiler Lacertilier aus den Kreideschichten des Karstes bei Komen. *Abhandlungen der Geologischen Reichsanstalt Wien* **17**, 1-15.
- Krasiński, Z. A., Raczyński, J., 1967.** The reproductive biology of European bison living in reserves and in freedom. *Acta Theriologica* **12**(19-35), 407-444.
- Krasiński, Z. A., 1978.** Dynamics and structure of the European bison population in the Białowieża Primeval Forest. *Acta Theriologica* **23**(1-6), 3-48.
- Kriete, B., 1995.** Bioenergetics of the killer whale, *Orcinus orca*. PhD thesis, University of British Columbia, Canada.
- Kriwet, J., Benton, M. J., 2004.** Neoselachian (Chondrichthyes, Elasmobranchii) diversity across the Cretaceous-Tertiary boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **214**, 181-194.
- Kroopnick, P., Craig, H., 1972.** Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation. *Science* **175**, 54-55.
- Krosniunas, E. H., Gerstner, G. E., 2003.** A model of vertebrate resting metabolic rate: Balancing energetics and  $\text{O}_2$  transport in system design. *Respiratory Physiology & Neurobiology* **134**, 93-113.
- Kull, C., Imhof, S., Grosjean, M., Zech, R., Veit, H., 2008.** Late Pleistocene glaciation in the Central Andes: temperature versus humidity control – A case study from the eastern

- Bolivian Andes (17°S) and regional synthesis. *Global and Planetary Change* **60**, 148-164.
- Landais, A., Masson-Delmotte, V., Combourieu Nebout, N., Jouzel, J., Blunier, T., Leuenberger, M., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S., 2007.** Millennial scale variations of the isotopic composition of atmospheric oxygen over Marine Isotopic Stage 4. *Earth and Planetary Science Letters* **258**, 101-113.
- Lane, G. A., Dole, M., 1956.** Fractionation of oxygen isotopes during respiration. *Science* **123**(3197), 574-576.
- Langlois, C., Simon, L., Lécuyer, C., 2003.** Box-modeling of bone and tooth phosphate oxygen isotope compositions as a function of environmental and physiological parameters. *Isotopes in Environmental and Health Studies* **39**(4), 259-272.
- Last, P. R., Stevens, J. D., 1994.** *Sharks and rays of Australia*. C.S.I.R.O. Australia, 513 pp. + 84 colour plates.
- Lawrence, J. R., 1998.** Isotopic spikes from tropical cyclones in surface waters: Opportunities in hydrology and paleoclimatology. *Chemical Geology* **144**, 153-160.
- Lawver, L. A., Dalziel, I. W. D., Gahagan, L. M., Martin, K. M., Campbell, D., 2002.** PLATES Project. <http://www.ig.utexas.edu/research/projects/plates/>
- Lécuyer, C., Grandjean, P., O'Neil, J. R., Cappetta, H., Martineau, F., 1993.** Thermal excursions in the ocean at the Cretaceous-Tertiary boundary (northern Morocco): The  $\delta^{18}\text{O}$  record of phosphatic fish debris. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **105**, 235-243.
- Lécuyer, C., Grandjean, P., Paris, F., Robardet, M., Robineau, D., 1996a.** Deciphering "temperature" and "salinity" from biogenic phosphates: the  $\delta^{18}\text{O}$  of coexisting fishes and mammals of the Middle Miocene sea of western France. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **126**, 61-74.
- Lécuyer, C., Grandjean, P., Emig, C. C., 1996b.** Determination of oxygen isotope fractionation between water and phosphate from living lingulids: potential application to palaeoenvironmental studies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **126**, 101-108.
- Lécuyer, C., Grandjean, P., Barrat, J.-A., Emig, C. C., Nolvak, J., Paris, F., Robardet, M., 1998.**  $\delta^{18}\text{O}$  and REE contents of phosphatic brachiopods: a comparison between modern and Lower Paleozoic populations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 2429-2436.
- Lécuyer, C., Allemand, P., 1999.** Modelling of the oxygen isotope evolution of seawater: implications for the climate interpretation of the  $\delta^{18}\text{O}$  of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 351-361.
- Lécuyer, C., Grandjean, P., Sheppard, S. M. F., 1999.** Oxygen isotope exchange between dissolved phosphate and water at temperatures  $\leq 135^\circ\text{C}$ : Inorganic versus biological fractionations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(6), 855-862.
- Lécuyer, C., Picard, S., Garcia, J.-P., Sheppard, S. M. F., Grandjean, P., Dromart, G., 2003a.** Thermal evolution of Tethyan surface waters during the Middle-Late Jurassic: Evidence from  $\delta^{18}\text{O}$  values of marine fish teeth. *Paleoceanography* **18**(3) 1076, 1-15.
- Lécuyer, C., Bogey, C., Garcia, J.-P., Grandjean, P., Barrat, J.-A., Floquet, M., Bardet, N., Pereda Suberbiola, X., 2003b.** Stable isotope composition and rare earth element content of vertebrate remains from the Late Cretaceous of northern Spain (Laño): Did the environmental record survive? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **193**, 457-471.



- Lécuyer, C., 2004.** Oxygen isotope analysis of phosphates. *In: de Groot, P. (Ed.), Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques.* Elsevier Science, New-York, pp. 482-496.
- Lécuyer, C., Bucher, H., 2006.** Stable isotope compositions of a Late Jurassic ammonite shell: a record of seasonal surface water temperatures in the southern hemisphere? *eEarth Discussions* **1**, 1-19.
- Lécuyer, C., Fourel, F., Martineau, F., Amiot, R., Bernard, A., Daux, V., Escarguel, G., Morrison, J., 2007.** High-precision determination of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of silver phosphate by EA-pyrolysis-IRMS continuous flow technique. *Journal of Mass Spectrometry* **42**, 36-41.
- Legrande, A., Schmidt, G., 2006.** Global gridded data set of the oxygen isotopic composition in seawater. *Geophysical Research Letters* **33**, L12604, doi:10.1029/2006GL026011.
- Leidy, J., 1852.** On *Bison latifrons* and *Bison antiquus*. *Proceedings of the Academy of Natural Sciences, Philadelphia*, vol. **6**, p.117.
- Lenstra, J. A., Bradley, D. G., 1999.** Systematics and phylogeny of cattle. *In: Fries, R., Ruvinsky, A. (Eds.), The Genetics of Cattle.* CAB International, Wallingford, pp. 1-14.
- Levinson, A. A., Luz, B., Kolodny, Y., 1987.** Variations in oxygen isotopic compositions of human teeth and urinary stones. *Applied Geochemistry* **2**(4), 367-371.
- Li, L., Keller, G., 1998.** Abrupt deep-sea warming at the end of the Cretaceous. *Geology* **26**(11), 995-998.
- Liao, J. A., 1990.** An investigation of the effect of water temperature on the metabolic rate of the California sea lion (*Zalophus californianus*). Master's Thesis, University of California, Santa Cruz, 55 pp.
- Lin, Y.-H., McLenachan, P. A., Gore, A. R., Phillips, M. J., Ota, R., Hendy, M. D., Penny, D., 2002.** Four new mitochondrial genomes and the increased stability of evolutionary trees of mammals from improved taxon sampling. *Molecular Biology and Evolution* **19**, 2060-2070.
- Lingham-Soliar, T., 1992.** A new mode of locomotion in mosasaurs: subaqueous flying in *Plioplatecarpus marshii*. *Journal of Vertebrate Paleontology* **12**(4), 405-421.
- Lingham-Soliar, T., 1995.** Anatomy and functional morphology of the largest marine reptile known, *Mosasaurus hoffmanni* (Mosasauridae, Reptilia) from the Upper Cretaceous, Upper Maastrichtian of the Netherlands. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London (B)* **347**, 155-180.
- Lingham-Soliar, T., 1999.** Rare soft tissue preservation showing fibrous structures in an ichthyosaur from the Lower Lias (Jurassic) of England. *Proceedings of the Royal Society, London (B)* **266**, 2367-2373.
- Linnaeus, C., 1758.** *Systema Naturae per regna tria naturae, secundum classes, ordines, genera, species, cum characteribus, differentiis, synonymis, locis. Tomus I. Editio decima, reformata.* 824 pp.
- Liu, F.-G. R., Miyamoto, M. M., Freire, N. P., Ong, P. Q., Tennant, M. R., Young, T. S., Gugel, K. F., 2001.** Molecular and morphological supertrees for eutherian (placental) mammals. *Science* **291**, 1786-1789.
- Longinelli, A., 1965.** Oxygen isotopic composition of orthophosphate from shells of living marine organisms. *Nature* **207**, 716-719.
- Longinelli, A., Nuti, S., 1973a.** Revised phosphate-water isotopic temperature scale. *Earth and Planetary Science Letters* **19**, 373-376.

- Longinelli, A., Nuti, S., 1973b.** Oxygen isotope measurements of phosphate from fish teeth and bones. *Earth and Planetary Science Letters* **20**(3), 337-340.
- Longinelli, A., Peretti Padalino, A., 1980.** Oxygen isotopic composition of water from mammal blood: first results. *Recent Developments in Mass Spectrometry in Biochemistry, Medicine, and Environmental Research* **1**, 135-139.
- Longinelli, A., 1984.** Oxygen isotopes in mammal bone phosphate: a new tool for paleohydrological and paleoclimatological research? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**(2), 385-390.
- Longinelli, A., Iacumin, P., Davanzo, S., Nikolaev, V., 2003.** Modern reindeer and mice: revised phosphate-water isotope equations. *Earth and Planetary Science Letters* **214**, 491-498.
- Lorius, C., Jouzel, J., Ritz, C., Merlivat, L., Barkov, N. I., Korotkevich, Y. N., Kotlyakov, V. M., 1985.** A 150,000-year climatic record from Antarctic ice. *Nature* **316**, 591-596.
- Lott, D. F., 1974.** Sexual and aggressive behavior of American bison *Bison bison*. In: Geist, V., Walther, F. (Eds.), *The behavior of ungulates and its relation to management*. IUCN Publication 24, Morges, Switzerland.
- Lott, D. F., 2002.** *American bison – A natural history*. University of California Press, Berkeley, 245 pp.
- Lovejoy, N. R., 1996.** Systematics of myliobatoid elasmobranchs: with the emphasis on the phylogeny and historical biogeography of neotropical freshwater stingrays (Potamotrygonidae: Rajiformes). *Zoological Journal of the Linnean Society* **117**, 207-257.
- Lowe, C. G., 2001.** Metabolic rates of juvenile scalloped hammerhead sharks (*Sphyrna lewini*). *Marine Biology* **139**, 447-453.
- Lowe, C. G., 2002.** Bioenergetics of free-ranging scalloped hammerhead sharks (*Sphyrna lewini*) in Kaneohe Bay, Oahu, HI. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **278**, 141-156.
- Luer, C. A., Blum, P. C., Gilbert, P. W., 1990.** Rate of tooth replacement in the nurse shark *Ginglymostoma cirratum*. *Copeia* **1990**, 182-191.
- Lutcavage, M. E., Lutz, P. L., Baier, H., 1987.** Gas exchange in the loggerhead sea turtle *Caretta caretta*. *Journal of Experimental Biology* **131**, 365-372.
- Lutcavage, M. E., Bushnell, P. G., Jones, D. R., 1990.** Oxygen transport in the leatherback sea turtle *Dermochelys coriacea*. *Physiological Zoology* **63**, 1012-1024.
- Lutcavage, M. E., Bushnell, P. G., Jones, D. R., 1992.** Oxygen stores and aerobic metabolism in the leatherback sea turtle. *Canadian Journal of Zoology* **70**, 348-351.
- Lutz, P. L., Bentley, T. B., 1985.** Respiratory physiology of diving in the sea turtle. *Copeia* **1985**, 671-679.
- Lutz, P. L., Bergey, A., Bergey, M., 1989.** Effects of temperature on gas exchange and acid-base balance in the sea turtle *Caretta caretta* at rest and during routine activity. *Journal of Experimental Biology* **144**, 155-169.
- Luz, B., Kolodny, Y., Horowitz, M., 1984.** Fractionation of oxygen isotopes between mammalian bone-phosphate and environmental drinking water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**(8), 1689-1693.
- Luz, B., Kolodny, Y., 1985.** Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites: IV. Mammal teeth and bones. *Earth and Planetary Science Letters* **75**(1), 29-36.

- Luz, B., Cormie, A. B., Schwarcz, H. P., 1990.** Oxygen isotope variations in phosphate of deer bones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**(6), 1723-1728.
- MacGinitie, G. E., 1935.** Ecological aspects of a California marine estuary. *The American Midland Naturalists* **16**, 629-765.
- Mackensen, A., Hubberton, H.-W., Scheele, N., Schlitzer, R., 1996.** Decoupling of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Sigma}[\text{CO}_2]}$  and phosphate in recent Weddell Sea deep and bottom water: Implications for glacial Southern Ocean paleoceanography. *Paleoceanography* **11**, 203-215.
- Mackensen, A., 2001.** Oxygen and carbon stable isotope tracers of Weddell Sea water masses: new data and some paleoceanographic implications. *Deep-Sea Research* **48**, 1401-1422.
- Maisch, M. W., 1997.** A case against the diapsid origin of the Ichthyosauria. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen* **205**, 111-127.
- Märkel, V. K., Laubier, L., 1969.** Zum Zahnersatz bei Elasmobranchiern. *Zool. Beitr.*, Berlin, N.F. **15**, 41-44.
- Martill, D. M., Hudson, J. D., 1991.** Fossils of the Oxford Clay. *In: Paleontological Association field guide to fossils*, vol. 4. Paleontological Association, London, 286 pp.
- Martill, D. M., 1992.** Pliosaur stomach contents from the Oxford Clay. *Mercian Geologist* **13**(1), 37-42.
- Martill, D. M., Taylor, M. A., Duff, K. L. Riding, J. B., Bown, P. R., Hudson, J. D., 1994.** The trophic structure of the biota of the Peterborough Member, Oxford Clay Formation (Jurassic), UK. *Geological Society Journal* **151**, 173-194.
- Martin, J. E., Bjork, P. R., 1987.** Gastric residues associated with a mosasaur from the Late Cretaceous (Campanian) Pierre Shale in South Dakota. *In: Martin, J. E., Ostrander, G. E. (Eds.), Papers in Vertebrate Paleontology in honor of Morton Green. Dakoterra* **3**, 68-72.
- Martin, L. D., Rothschild, B. M., 1989.** Paleopathology and diving mosasaurs. *American Scientist* **77**, 460-467.
- Martin, J. E., Fox, J. E., 2007.** Stomach contents of *Globidens*, a shell-crushing mosasaur (Squamata), from the Late Cretaceous Pierre Shale Group, Big Bend area of the Missouri River, central South Dakota. *In: Martin, J. E., Parris, D. C. (Eds.), The geology and paleontology of the Late Cretaceous marine deposits of the Dakotas. The Geological Society of America, Special Papers* **427**, 167-176.
- Martin, C., Bentaleb, I., Kaandorp, R., Iacumin, P., Chatri, K., 2008.** Intra-tooth study of modern rhinoceros enamel  $\delta^{18}\text{O}$ : Is the difference between phosphate and carbonate  $\delta^{18}\text{O}$  a sound diagenetic test? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **266**, 183-189.
- Martinell, J., de Gibert, J. M., Domènech, R., 2001.** Cretaceous ray traces?: An alternative interpretation for the alleged dinosaur tracks of La Posa, Isona, NE Spain. *Palaios* **16**(4), 409-416.
- Martinson, D. G., Pisias, N. G., Hays, J. D., Imbrie, J., Moore, T. C., Shackleton, N. J., 1987.** Age dating and the orbital theory of the ice ages: development of a high-resolution 0 to 300,000 year chronostratigraphy. *Quaternary Research* **27**, 1-29.
- Maschner, R. P., 2000.** Studies of the tooth strength of the Atlantic cownose ray, *Rhinoptera bonasus*. Master's thesis, California State Polytechnic University, Pomona
- Masey, J. G., 1984.** Higher elasmobranch phylogeny and biostratigraphy. *Zoological Journal of the Linnean Society* **82**, 33-54.

- Masey, J. G., Naylor, G. J. P., Ward, D. J., 2004.** Mesozoic elasmobranchs, neoselachian phylogeny and the rise of modern elasmobranch diversity. *In: Arratia, G., Tintori, A. (Eds.), Mesozoic Fishes 3 – Systematics, Paleoenvironments and Biodiversity.* Verlag Dr. Friedrich Pfeil, München, Germany, pp. 17-56.
- Massare, J. A., 1987.** Tooth morphology and prey preference of Mesozoic marine reptiles. *Journal of Vertebrate Paleontology* **7**(2), 121-137.
- Massare, J. A., 1988.** Swimming capabilities of Mesozoic marine reptiles: Implications for method of predation. *Paleobiology* **14**(2), 187-205.
- Massare, J. A., 1994.** Swimming capabilities of Mesozoic marine reptiles: a review. *In: Maddock, L., Bone, Q., Rayner, J. M. V. (Eds.), Mechanics and Physiology of Animal Swimming.* Cambridge University Press, Cambridge, pp. 133-150.
- Matern, S. A., Cech, J. J., Hopkins, T. E., 2000.** Diel movements of bat rays, *Myliobatis californica*, in Tomales Bay, California: Evidence for behavioral thermoregulation. *Environmental Biology of Fishes* **58**, 173-182.
- Maxwell, E. E., Caldwell, M. W., 2003.** First record of live birth in Cretaceous ichthyosaurs: closing an 80-million year gap. *Proceedings of the Royal Society, London B (suppl.)* **270**, S104-S107.
- Maxwell, L. K., Jacobson, E. R., McNab, B. K., 2003.** Intraspecific allometry of standard metabolic rate in green iguanas, *Iguana iguana*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A* **136**, 301-310.
- Mazin, J.-M., 1985.** Les ichthyosaures. *Pour la Science*, avril 1985, 76-82.
- Mazin, J.-M., Suteethorn, V., Buffetaut, E., Jaeger, J.-J., Elmcke-Ingavat, R., 1991.** Preliminary description of *Thaisaurus chonglakmanii* n.g., n. sp., a new ichthyopterygian (Reptilia) from the Early Triassic of Thailand. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série 2*, **313**(10), 1207-1212.
- Mazin, J.-M., 2001.** Mesozoic marine reptiles: An overview. *In: Mazin, J.-M., Buffrénil, V. de (Eds.), Secondary Adaptation of Tetrapods to Life in Water.* Verlag Dr. Friedrich Pfeil, München, 95-117.
- McCourt, R. M., Kerstitch, A. N., 1980.** Mating behavior and sexual dimorphism in dentition in the stingray *Urolophus concentricus* from the Gulf of California. *Copeia* **1980**, 900-901.
- McDermott, F., 2004.** Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Science Reviews* **23**, 901-918.
- McDonald, J. N., 1981.** *The North American bison: their classification and evolution.* University of California Press, Berkeley, 316 pp.
- McEachran, J. D., Dunn, K. A., Miyake, T., 1996.** Interrelationships of the batoid fishes. *In: Stiassny, M. L. J., Parenti, L. R., Johnson, G. D. (Eds.), Interrelationships of Fishes.* Academic Press, London, pp. 63-82.
- McEachran, J. D., Fehhelm, J. D., 1998.** *Fishes of the Gulf of Mexico.* University of Texas Press, Austin, 1112 pp.
- McEachran, J. D., Aschliman, N., 2004.** Phylogeny of Batoidea. *In: Carrier, J. C., Musick, J. A., Heithaus, M. R. (Eds.), Biology of Sharks and their Relatives.* CRC Press, Boca Raton, pp. 79-113.
- McGowan, C., 1994.** *Temnodontosaurus risor* is a juvenile of *T. platyodon* (Reptilia: Ichthyosauria). *Journal of Vertebrate Paleontology* **14**(4), 472-479.
- McHenry, C. R., Cook, A. G., Wroe, S., 2005.** Bottom-feeding plesiosaurs. *Science* **310**, 75.

- McKenna, M. C., Bell, S. K., 1997.** *Classification of Mammals above the species level.* Columbia University Press, New York, 631 pp.
- McMinn, A., Burger, D., 1986.** Palynology and palaeoenvironment of the Toolebuc Formation (sensu lato) in the Eromanga Basin. *Geological Society of Australia, Special Publication* **12**, 139-154.
- McNab, B. K., 2008.** An analysis of the factors that influence the level and scaling of mammalian BMR. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A* **151**, 5-28.
- Meagher, M., 1971.** Snow as a factor influencing bison distribution and numbers in Pelican Valley, Yellowstone National Park. In: Haugen, A. O. (Ed.), Proceedings of the snow and ice in relation to wildlife recreation symposium. Iowa Cooperative Wildlife Research Unit, Iowa State University, Iowa City.
- Meagher, M., 1986.** *Bison bison.* *Mammalian Species* **266**, 1-8.
- Merceron, G., Madelaine, S., 2006.** Molar microwear pattern and palaeoecology of ungulates from La Berbie (Dordogne, France): environment of Neanderthals and modern human populations of the Middle/Upper Palaeolithic. *Boreas* **35**, 272-278.
- Merceron, G., Zazzo, A., Spassov, N., Geraads, D., Kovachev, D., 2006.** Bovid paleoecology and paleoenvironments from the Late Miocene of Bulgaria: evidence from dental microwear and stable isotopes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **241**, 637-654.
- Meredith, M. P., Grose, K. E., McDonagh, E. L., Heywood, K. J., Frew, R. D., Dennis, P. F., 1999.** Distribution of oxygen isotopes in the water masses of Drake Passage and the South Atlantic. *Journal of Geophysical Research*.
- Miyamoto, M. M., Tanhauser, S. M., Laipis, P. J., 1989.** Systematic relationships in the Artiodactyl tribe Bovini (family Bovidae), as determined from mitochondrial DNA sequences. *Systematic Zoology* **38**(4), 342-349.
- Miyamoto, M. M., Kraus, F., Laipis, P. J., Tanhauser, S. M., Webb, S. D., 1993.** Mitochondrial DNA phylogenies within Artiodactyla. In: Szalay, F. S., Novacek, M. J., McKenna, M. C. (Eds.), *Mammal Phylogeny, Volume 2: Placentals.* Springer-Verlag, New-York, pp. 268-281.
- Moberly, W. R., 1968.** The metabolic responses of the common iguana, *Iguana iguana* to activity under restraint. *Comparative Biochemistry and Physiology* **27**, 1-20.
- Moller, I. J., Melsen, B., Jensen, S. J., Kirkegaard, E., 1975.** A histological, chemical and X-ray diffraction study on contemporary (*Carcharias glaucus*) and fossilized (*Macrotia odontaspis*) shark teeth. *Archives of Oral Biology* **20**, 797-802.
- Montuire, S., Maridet, O., Legendre, S., 2006.** Late Miocene-Early Pliocene temperature estimates in Europe using rodents. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **238**, 247-262.
- Mook, W. G., 1982.** The oxygen-18 content of rivers. *Scope* **52**, 565-570.
- Mook, W. G., 2000.** *Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications. Volume 1: Introduction. Theory, methods, review.* Technical Documents in Hydrology 39. UNESCO, Paris, 291 pp.
- Morimoto, M., Kayanne, H., Abe, O., McCulloch, M. T., 2007.** Intensified mid-Holocene Asian monsoon recorded in corals from Kikai Island, subtropical northwestern Pacific. *Quaternary Research* **67**(2), 204-214.
- Moss, S. A., 1967.** Tooth replacement in the lemon shark, *Negaprion brevirostris*. In: Gilbert, P. W. (Ed.), *Sharks, Skates, and Rays.* Johns Hopkins University Press, Baltimore, 640 pp.

- Moss, S. A., 1972.** Tooth replacement and body growth rates in the smooth dogfish, *Mustelus canis*. *Copeia* **1972**, 808-811.
- Motani, R., 1993.** A re-examination of the type specimens of *Utatsusaurus hataii*, the geologically oldest ichthyosaur species from the Lower Triassic of Japan. *Journal of Vertebrate Paleontology* **13**:50A.
- Motani, R., 1997.** Redescription of the dentition of *Grippia longirostris* (Ichthyosauria) with a comparison with *Utatsusaurus hataii*. *Journal of Vertebrate Paleontology* **17**(1), 39-44.
- Motani, R., Minoura, N., Ando, T., 1998.** Ichthyosaurian relationships illuminated by new primitive skeletons from Japan. *Nature* **393**, 255-257.
- Motani, R., 1999.** Phylogeny of the Ichthyosauria. *Journal of Vertebrate Paleontology* **19**(3), 473-496.
- Motani, R., 2000a.** Rulers of the Jurassic seas. *Scientific American* **283**(6), 52-59.
- Motani, R., 2000b.** Is *Omphalosaurus* ichthyopterygian ? – A phylogenetic perspective. *Journal of Vertebrate Paleontology* **20**(2), 295-301.
- Motani, R., 2002a.** Swimming speed estimation of extinct marine reptiles: energetic approach revisited. *Paleobiology* **28**(2), 251-262.
- Motani, R., 2002b.** Scaling effects in caudal fin propulsion and the speed of ichthyosaurs. *Nature* **415**, 309-312.
- Motta, P. J., 2004.** Prey capture behavior and feeding mechanics of Elasmobranchs. In: Carrier, J. C., Musick, J. A., Heithaus, M. R. (Eds.), *Biology of Sharks and their Relatives*. CRC Press, Boca Raton, pp. 139-164.
- Moyle, P. B., Cech, J. J., 2000.** *Fishes: An introduction to Ichthyology*, 3<sup>rd</sup> edition. Prentice Hall, New Jersey, 612 pp.
- Mulder, E. W. A., 2001.** Co-ossified vertebrae of mosasaurs and cetaceans: implications for the mode of locomotion of extinct marine reptiles. *Paleobiology* **27**(4), 724-734.
- Mulder, E. W. A., 2003.** Comparative osteology, palaeoecology and systematics of the Late Cretaceous turtle *Allopleuron hofmanni* (Gray, 1831) from the Maastrichtian type area. *Publicaties van het Natuurhistorisch Genootschap in Limburg* **44**, 23-92.
- Murphy, W. J., Eizirik, E., Johnson, W. E., Zhang, Y. P., Ryder, O. A., O'Brien, S. J., 2001a.** Molecular phylogenetics and the origins of placental mammals. *Nature* **409**, 614-618.
- Murphy, W. J., Eizirik, E., O'Brien, S. J., Madsen, O., Scally, M., Douady, C. J., Teeling, E., Ryder, O. A., Stanhope, M. J., de Jong, W. W., Springer, M. S., 2001b.** Resolution of the early placental mammal radiation using bayesian phylogenetics. *Science* **294**, 2348-2351.
- Mustafa, S., Hussain, S. Y., Rehana, N., Haq, I., 1988.** Counter ion effect on phosphate sorption. *Environmental Technology Letters* **9**(8), 817-824.
- Mustafa, S., Hussain, S. Y., Khan, A. N., 1992.** Kinetics of ion exchange sorption of phosphate. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **47**(1), 125-131.
- Mustafa, S., Naeem, A., Rehana, N., Hamid, A., Dilara, B., 2004.** Phosphate/sulphate exchange studies on Amberlite IRA-400. *Environmental Technology* **25**(10), 1115-1122.
- Nakashima, R., Suzuki, A., Watanabe, T., 2004.** Life history of the Pliocene scallop *Fortipecten*, based on oxygen and carbon isotope profiles. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **211**, 299-307.

- Navarro, N., Lécuyer, C., Montuire, S., Langlois, C., Martineau, F., 2004.** Oxygen isotope compositions of phosphate from arvicoline teeth and Quaternary climatic changes, Gigny, French Jura. *Quaternary Research* **62**, 172-182.
- Naylor, G. J. P., Ryburn, J. A., Fedrigo, O., Lopez, A., 2005.** Phylogenetic relationships among the major lineages of modern elasmobranchs. *In: Hamlett, W. C. (Ed.) Reproductive Biology and Phylogeny of Chondrichthyes*. Science Publishers, Enfield, 576 pp.
- Neer, J. A., Thompson, B. A., 2005.** Life history of the cownose ray, *Rhinoptera bonasus*, in the northern Gulf of Mexico, with comments on geographic variability in life history traits. *Environmental Biology of Fishes* **73**, 321-331.
- Neer, J. A., Carlson, J. K., Thompson, B. A., 2006.** Standard oxygen consumption of seasonally acclimatized cownose rays, *Rhinoptera bonasus* (Mitchill, 1815), in the northern Gulf of Mexico. *Fish Physiology and Biochemistry* **32**, 67-71.
- Nelson, S. V., 2005.** Paleoseasonality inferred from equid teeth and intra-tooth isotopic variability. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **222**, 122-144.
- Nicholls, E. L., Manabe, M., 2001.** A new genus of ichthyosaur from the Late Triassic Pardonet Formation of British Columbia: Bridging the Triassic-Jurassic gap. *Canadian Journal of Earth Sciences* **38**, 983-1002.
- Nicholls, E. L., Manabe, M., 2004.** Giant ichthyosaurs of the Triassic – A new species of *Shonisaurus* from the Pardonet Formation (Norian: Late Triassic) of British Columbia. *Journal of Vertebrate Paleontology* **24**(4), 838-849.
- Nikaido, M., Cao, Y., Harada, M., Okada, N., Hasegawa, M., 2003.** Mitochondrial phylogeny of hedgehogs and monophyly of Eulipotyphla. *Molecular Phylogenetics and Evolution* **28**(2), 276-284.
- Nishida, K., 1990.** Phylogeny of the suborder Myliobatidoidei. *Memoirs of the Faculty of Fisheries, Hokkaido University* **37**, 1-108.
- Norman, J. R., 1966.** *A draft synopsis of the orders, families, and genera of recent fishes, and fish-like vertebrates*. British Museum (Natural History), London, 649 pp.
- Noubhani, A., Cappetta, H., 1997.** Les Orectolobiformes, Carchariniformes, et Myliobatiformes (Elasmobranchii, Neoselachii) des Bassins à phosphate du Maroc (Maastrichtian-Lutétien basal). *Palaeo Ichthyologica* **8**, 1-327.
- Novacek, M. J., 2001.** Mammalian phylogeny: genes and supertrees. *Current Biology* **11**, 573-575.
- Nowak, R. M., 1999.** Bison. *In: Walker's Mammals of the World*, 6<sup>th</sup> Edition, vol. II. Johns Hopkins University Press, Baltimore, pp. 1161-1163.
- O'Keefe, F. R., 2001.** A cladistic analysis and taxonomic revision of the Plesiosauria (Reptilia: Sauropterygia). *Acta Zoologica Fennica* **213**, 1-63.
- O'Neil, J. R., Roe, L. J., Reinhard, E., Black, R. E., 1994.** A rapid and precise method of oxygen isotope analysis of biogenic phosphate. *Israeli Journal of Earth Sciences* **43**, 203-212.
- O'Neil, J. R., Vennemann, T. W., McKenzie, W. F., 2003.** Effects of speciation on equilibrium fractionations and rates of oxygen isotope exchange between  $(\text{PO}_4)_{\text{aq}}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(17), 3135-3144.
- Oba, T., 1988.** Paleoceanographic information obtained by isotopic measurement of individual foraminiferal specimens. *In: Wang, P., Lao, Q., He, Q. (Eds.), Asian Marine Geology*. China Ocean Press, Beijing, pp. 169-180.

- Ochoa-Acuña, H. G., McNab, B. K., Miller, E. H., 2009. Seasonal energetics of northern phocid seals. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A* **152**, 341-350.
- Organ, C. L., Janes, D. E., Meade, A., Pagel, M., 2009. Genotypic sex determination enabled adaptive radiations of extinct marine reptiles. *Nature* **461**, 389-392.
- Ostlund, H. G., Hut, G., 1984. Arctic Ocean water mass balance from isotope data. *Journal of Geophysical Research* **89**, 6373-6381.
- Ostlund, H. G., Craig, H., Broecker, W. S., Spenser, D., 1987a. GEOSECS Atlantic, Pacific and Indian Ocean expeditions: Shorebased data and graphics vol. 7, Tech. Rep., Nat. Sci. Found., Washington D.C..
- Ostlund, H. G., Possnert, G., Swift, J. H., 1987b. Ventilation rate of the deep Arctic Ocean from Carbon 14 data. *Journal of Geophysical Research* **92**, 3769-3777.
- Ostlund, H. G., Grall, C., 1993. Arctic tritium: 1973-1991, Data report 19, University of Miami, Rosenstiel Scholl of Marine and Atmospheric Science, Miami.
- Owerkowicz, T., Baudinette, R. V., 2008. Exercise training enhances aerobic capacity in juvenile estuarine crocodiles (*Crocodylus porosus*). *Comparative Biochemistry and Physiology Part A* **150**, 211-216.
- Padian, K., Ricqlès, A. de, Horner, J. R., 2001. Dinosaurian growth rates and bird origins. *Nature* **412**, 405-408.
- Paladino, F. V., O'Connor, M. P., Spotila, J. R., 1990. Metabolism of leatherback turtles, gigantothermy, and thermoregulation of dinosaurs. *Nature* **344**, 858-860.
- Paladino, F. V., Spotila, J. R., O'Connor, M. P., Gatten Jr., R. E., 1996. Respiratory physiology of adult leatherback turtles (*Dermochelys coriacea*) while nesting on land. *Chelonian Conservation and Biology* **2**, 223-229.
- Passey, B. H., Cerling, T. E., 2002. Tooth enamel mineralization in ungulates: Implications for recovering a primary isotopic time-series. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(18), 3225-3234.
- Passey, B. H., Cerling, T. E., 2004. Response to the comment by M. J. Kohn on "Tooth enamel mineralization in ungulates: Implications for recovering a primary isotopic time-series", by B. H. Passey and T. E. Cerling (2002). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(2), 407-410.
- Passey, B. H., Cerling, T. E., Schuster, G. T., Robinson, T. F., Roeder, B. L., Krueger, S. K., 2005. Inverse methods for estimating primary input signals from time-averaged isotope profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(16), 4101-4116.
- Peden, D. G., van Dyne, G. M., Rice, R. W., Hansen, R. M., 1974. The trophic ecology of *Bison bison* on shortgrass plains. *Journal of Applied Ecology* **11**, 489-498.
- Pell, J., Hammack, J. L., 1992. Triassic fossil fish from the Sulphur Mountain Formation, Kakwa Recreation Area, Northeastern British Columbia. *Geological Fieldwork 1991, Paper 1992-J*, 83-91.
- Picard, S., Garcia, J.-P., Lécuyer, C., Sheppard, S. M. F., Cappetta, H., Emig, C. C., 1998.  $\delta^{18}\text{O}$  values of coexisting brachiopods and fish: Temperature differences and estimates of paleo-water depths. *Geology* **26**(11), 975-978.
- Pierre, C., Vergnaud-Grazzini, C., Thouron, D., Saliège, J.-F., 1986. Compositions isotopiques de l'oxygène et du carbone des masses d'eau en Méditerranée. *Memorie della Società Geologica Italiana* **36**, 165-174.
- Pierre, C., Vergnaud-Grazzini, C., Faugeres, J.-C., 1991. Oxygen and carbon stable isotope tracers of the water masses in the Central Brazil Basin. *Deep Sea Research* **38**, 597-606.



- 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. *Journal of Marine Science* **5**, 159-170.
- Pierre, C., 1999.** The oxygen and carbon isotope distribution in the Mediterranean water masses. *Marine Geology* **153**, 41-55.
- Piiper, J., Meyer, M., Worth, H., Willmer, H., 1977.** Respiration and circulation during swimming activity in the dogfish, *Scyliorhinus stellaris*. *Respiration Physiology* **30**, 221-239.
- Pinshow, B., Fedak, M. A., Schmidt-Nielsen, K., 1976.** Terrestrial locomotion in penguins: It costs more to waddle. *Science* **195**, 592-594.
- Pirrie, D., Marshall, J. D., Doyle, P., Riccardi, A. C., 2004.** Cool early Albian climates: New data from Argentina. *Cretaceous Research* **25**, 27-33.
- Pitra, C., Fürbass, R., Seyfert, H.-M., 1997.** Molecular phylogeny of the tribe Bovini (Mammalia: Artiodactyla): alternative placement of the Anoa. *Journal of Evolutionary Biology* **10**, 589-600.
- Plagnes, V., Causse, C., Genty, D., Paterne, M., Blamart, D., 2002.** A discontinuous climatic record from 187 to 74 ka from a speleothem of the Clamouse Cave (south of France). *Earth and Planetary Science Letters* **201**(1), 87-103.
- Poage, M. A., Chamberlain, C. P., 2001.** Empirical relationships between elevation and the stable isotope composition of precipitation and surface waters: Considerations for studies of paleoelevation change. *American Journal of Science* **301**, 1-15.
- Pollard, J. E., 1990.** Evidence for diet. In: Briggs, D. E. G., Crowther, P. R. (Eds.), *Palaeobiology, a synthesis*. Blackwell, Oxford, pp. 362-367.
- Polyak, L., Stanovoy, V., Lubinski, D. J., 2003.** Stable isotopes in benthic foraminiferal calcite from a river-influenced Arctic marine environment, Kara and Pechora Seas. *Paleoceanography* **18**(1), 1003.
- Polziehn, R. O., Strobeck, C., Sheraton, J., Beech, R., 1995.** Bovine mtDNA discovered in North American bison populations. *Conservation Biology* **9**, 1638-1643.
- Potter, J. R., Paren, J. G., 1985.** Interaction between ice shelf and ocean in George VI Sound, Antarctica. In: Jacobs, S. S. (Ed.), *Oceanology of the Antarctic continental shelf* 43, Antarctic Research Series. AGU, pp. 59-85.
- Poure, K., 2005.** Reconstituer les saisons avec les isotopes de l'oxygène des dents de bisons. Mémoire de Master 2, Université Claude Bernard – Lyon 1.
- Prange, H. D., Ackerman, R. A., 1974.** Oxygen consumption and mechanisms of gas exchange of green turtle (*Chelonia mydas*) eggs and hatchlings. *Copeia* **1974**, 758-763.
- Prange, H. D., 1976.** Energetics of swimming of a sea turtle. *Journal of Experimental Biology* **64**, 1-12.
- Prange, H. D., Jackson, D. C., 1976.** Ventilation, gas exchange and metabolic scaling of a sea turtle. *Respiration Physiology* **27**, 369-377.
- Prasad, G. V. R., Cappetta, H., 1993.** Late Cretaceous selachian from India and the age of the Deccan traps. *Paleontology* **36**(1), 231-248.
- Price, G. D., Sellwood, B. W., Valdes, P. J., 1995.** Sedimentological evaluation of general circulation model simulations for the "greenhouse" Earth: Cretaceous and Jurassic case studies. *Sedimentary Geology* **100**, 159-180.

- Price, G. D., Valdes, P. J., Sellwood, B. W., 1998.** A comparison of GCM simulated Cretaceous “greenhouse” and “icehouse” climates: Implications for the sedimentary record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **142**, 123-138.
- Price, G. D., 1999.** The evidence and implications of polar ice during the Mesozoic. *Earth-Science Reviews* **48**, 183-210.
- Pucéat, E., Lécuyer, C., Sheppard, S. M. F., Dromart, G., Reboulet, S., Grandjean, P., 2003.** Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. *Paleoceanography* **18**(2) 1029, 1-12.
- Pucéat, E., Reynard, B., Lécuyer, C., 2004.** Can cristallinity be used to determine the degree of chemical alteration of biogenic apatites ? *Chemical Geology* **205**, 83-97.
- Pucek, Z., 1984.** What to do with the European bison, now saved from extinction? *Acta Zoologica Fennica* **172**, 187-190.
- Pucek, Z., 1986.** *Bison bonasus* (Linnaeus, 1758) – Wisent. In: Niethammer, J., Krapp, F. (Eds.), *Handbuch der Säugetiere Europas*. Aula Verlag, Wiesbaden, pp. 278-315.
- Pucek, Z., 1991.** History of the European bison and problems of its protection and management. In: Bobek, B., Perzanowski, K., Regelin, W. (Eds.), *Global trends in wildlife management. Transcripts of the 18<sup>th</sup> IUGB Congress, Krakow 1987*. Swiat Press, Krakow-Warszawa, pp. 19-39.
- Pucek, Z., Belousova, I. P., Krasieńska, M., Krasieński, Z. A., Olech, W., 2004.** *European bison: Status survey and conservation action plan*. IUCN-World Conservation Union, Gland, 54 pp.
- Raup, D. M., Sepkoski, J. J. Jr, 1986.** Periodic extinction of families and genera. *Science* **231**, 833-836.
- Regan, C. T., 1906.** A classification of the selachian fishes. *Proceedings of the Zoological Society of London (1906)*, pp. 722-758.
- Reher, C. A., Frison, G. C., 1980.** The Vore site, a stratified buffalo jump in the Wyoming Black Hills. *Plains Anthropology Memoirs* **16**, 1-190.
- Reid, R. E. H., 1997.** *Dermochelys* and Dinosaurs. In: Farlow, J. O., Brett-Surman, M. K. (Eds.), *The Complete Dinosaur*. Indiana Press University, Bloomington, 451.
- Reif, W. E., McGill, D., Motta, P., 1978.** Tooth replacement rates of the sharks *Triakis semifasciata* and *Ginglymostoma cirratum*. *Zoologische Jahrbuch Anatomie* **99**, 151-156.
- Reyes, A., Gissi, C., Catzeflis, F., Nevo, E., Pesole, G., Saccone, C., 2004.** Congruent mammalian trees from mitochondrial and nuclear genes using bayesian methods. *Molecular Biology and Evolution* **21**(2), 397-403.
- Reynard, B., Lécuyer, C., Grandjean, P., 1999.** Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology* **155**, 233-241.
- Rhoads, S. N., 1897.** Notes on living and extinct species of North American Bovidae. *Proceedings of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia* **49**, 483-502.
- Riccuiti, E. R., 1973.** *To the brink of extinction*. Holt, Rinehart & Winston, New York, 177 pp.
- Ricqlès, A. de, 1976.** On bone histology of fossil and living reptiles, with comments on its functional and evolutionary significance. In: Bellairs, A. de, A., Cox, C. B. (Eds.), *Morphology and Biology of Reptiles*, Academic Press, London, 123-150.
- Rieppel, O., 1994a.** Osteology of *Simosaurus gaillardoti* and the relationships of stem-group Sauropterygia. *Fieldiana Geology New Series* **28**, 1-85.

- Rieppel, O., 1994b.** The braincases of *Simosaurus* and *Nothosaurus*: monophyly of the Nothosauridae (Reptilia: Sauropterygia). *Journal of Vertebrate Paleontology* **14**, 9-23.
- Rieppel, O., de Braga, M., 1996.** Turtles as diapsid reptiles. *Nature* **384**, 453-455.
- Rieppel, O., 1998.** The systematic status of *Hanosaurus hupehensis* (Reptilia, Sauropterygia) from the Triassic of China. *Journal of Vertebrate Paleontology* **18**, 545-557.
- Rieppel, O., 1999.** Phylogeny and paleobiogeography of Triassic Sauropterygia: problems solved and unresolved. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **153**, 1-15.
- Riess, J., 1984.** How to reconstruct paleoecology – Outlines of a holistic view and an introduction to ichthyosaur locomotion. In: Reif, W.-E., Westphal, F. (Eds.), Third Symposium on Mesozoic Terrestrial Ecosystems, Tübingen, Short Papers. Attempto Verlag, Tübingen, 201-205.
- Risebrobakken, B., Jansen, E., Andersson, C., Mjelde, E., Hevroy, K., 2003.** A high-resolution study of Holocene paleoclimatic and paleoceanographic changes in the Nordic Seas. *Paleoceanography* **18**, 1017.
- Ritz, L. R., Glowatzki-Mullis, M. L., MacHugh, D. E., Gaillard, C., 2000.** Phylogenetic analysis of the tribe Bovini using microsatellites. *Animal Genetics* **31**(3), 178-185.
- Robinson, C., Fuchs, P., Deutsch, D., Weatherell, J. A., 1978.** Four chemically distinct stages in developing enamel from bovine incisor teeth. *Caries Research* **12**, 1-11.
- Rocco, L., Liguori, I., Costagliola, D., Morescalchi, M. A., Tinti, F., Stingo, V., 2007.** Molecular and karyological aspects of Batoidea (Chondrichthyes, Elasmobranchi) phylogeny. *Gene* **389**, 80-86.
- Rogers, C., Roden, C., Lohofener, R., Mullin, K., Hoggard, W., 1990.** Behavior, distribution, and relative abundance of cownose ray schools *Rhinoptera bonasus* in the northern Gulf of Mexico. *Northeast Gulf Science* **11**, 69-76.
- Romano, J., Lugrezi, M., 2007.** Série du marégraphe de Marseille: mesures de températures de surface de la mer de 1885 à 1967. *Comptes Rendus Geosciences* **339**(1), 57-64.
- Rosenberger, L. J., Westneat, M. W., 1999.** Functional morphology of undulatory pectoral fin locomotion in the stingray *Taeniura lymma* (Chondrichthyes: Dasyatidae). *Journal of Experimental Biology* **202**, 3523-3539.
- Rosenberger, L. J., 2001a.** Phylogenetic relationships within the stingray genus *Dasyatis* (Chondrichthyes: Dasyatidae). *Copeia* **2001**, 615-627.
- Rosenberger, L. J., 2001b.** Pectoral fin locomotion in batoid fishes: undulation versus oscillation. *Journal of Experimental Biology* **204**, 379-394.
- Rothschild, B. M., Martin, L. D., 1987.** Avascular necrosis: occurrence in diving Cretaceous mosasaurs. *Science* **236**, 75-77.
- Rothschild, B. M., Storrs, G. W., 2003.** Decompression syndrome in plesiosaurs (Sauropterygia: Reptilia). *Journal of Vertebrate Paleontology* **23**(2), 324-328.
- Rousseau, D.-D., Hatté, C., Guiot, J., Duzer, D., Schevin, P., Kukla, G., 2006.** Reconstruction of the Grande Pile Eemian using inverse modeling of biomes and  $\delta^{13}\text{C}$ . *Quaternary Science Reviews* **25**, 2806-2809.
- Rowe, P. J., Atkinson, T. C., 1985.** Uranium-thorium dating results from Robin Hood's Cave. In: Briggs, D. J., Gilbertson, D. D., Jenkinson, R. D. S. (Eds.), Peak district and Northern Dukeries field guide. Quaternary Research Association, Cambridge, 196-203.

- Rowe, M. P., 2000.** Inferring the retinal anatomy and visual capacities of extinct vertebrates. *Palaeontologia Electronica* **3**(1), 43 pp. Accessible at [http://palaeo-electronica.org/2000\\_1/toc.htm](http://palaeo-electronica.org/2000_1/toc.htm)
- Rozanski, K., 1985.** Deuterium and oxygen-18 in European groundwaters – Links to atmospheric circulation in the past. *Chemical Geology* **52**, 349-363.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini, R., 1992.** Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science* **258**, 981-985.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini, R., 1993.** Isotope pattern in modern global precipitation. In: Swart, P. K., Longmann, K. C., McKenzie, J., Savin, S. (Eds.), *Continental Isotope Indicators of Climate*, AGU Geophysical Monograph. American Geophysical Union, Washington D.C., pp. 1-36.
- Rozanski, K., Froelich, K., Mook, W. G., 2001.** Environmental isotopes in the hydrological cycle: Principles and applications. Volume III: Surface waters. *Technical Documents in Hydrology* **39**. UNESCO, Paris, 117 pp.
- Ruben, J. A., Hillenius, W. J., Geist, N. R., Leitch, A., Jones, T. D., Currie, P. J., Horner, J. R., Espe, G., 1996.** The metabolic status of some Late Cretaceous dinosaurs. *Science* **273**, 1204-1207.
- Russell, L. S., 1931.** Fresh-water plesiosaurs. *Canadian Field Naturalist* **45**, 135-137.
- Sabaa, A. T., Sikes, E. L., Hayward, B. W., Howard, W. R., 2004.** Pliocene sea surface temperature changes in ODP Site 1125, Chatham Rise, east of New Zealand. *Marine Geology* **205**, 113-125.
- Sakae, T., Hirai, G., 1982.** Calcification and crystallization in bovine enamel. *Journal of Dental Research* **61**(1), 57-59.
- Salgado, L., Fernández, M., Talevi, M., 2007.** Observaciones histológicas en reptiles marinos (Elasmosauridae y Mosasauridae) del Cretácico Tardío de Patagonia y Antártida. *Ameghiniana* **44**(3), 513-523.
- Sánchez Chillón, B., Alberdi, M. T., Leone, G., Bonadonna, F. P., Stenni, B., Longinelli, A., 1994.** Oxygen isotopic composition of fossil equid tooth and bone phosphate: an archive of difficult interpretation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **107**, 317-328.
- Sander, P. M., 2000.** Ichthyosauria: Their diversity, distribution, and phylogeny. *Paläontologische Zeitschrift* **74**(1-2), 1-35.
- Sander, P. M., Klein, N., Buffetaut, E., Cuny, G., Suteethorn, V., Le Loeuff, J., 2004.** Adaptive radiation in sauropod dinosaurs: bone histology indicates rapid evolution of giant body size through acceleration. *Organisms Diversity & Evolution* **4**, 165-173.
- Sanders, F., Carpenter, K., Reed, B., Reed, J., 2004.** Plesiosaur swimming reconstructed from skeletal analysis and experimental results. *Journal of Vertebrate Paleontology* **24**, 108A-109A.
- Sandström, O., 2001.** Depositional environment of the Campanian (Upper Cretaceous) strata at Maltesholm, Scania, southern Sweden. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar* **123**, 51-54.
- Sasko, D. E., 2000.** The prey capture behavior of the Atlantic cownose ray, *Rhinoptera bonasus*. Master's thesis, University of South Florida, Tampa.
- Sasko, D. E., Dean, M. N., Motta, P. J., Hueter, R. E., 2006.** Prey capture behavior and kinematics of the Atlantic cownose ray, *Rhinoptera bonasus*. *Zoology* **109**, 171-181.
- Sato, T., Tanabe, K., 1998.** Cretaceous plesiosaurs ate ammonites. *Nature* **394**, 629-630.

- Sato, T., Li, C., Wu, X.-C., 2003.** Restudy of *Bishanopliosaurus youngi* Dong 1980, a freshwater plesiosaurian from the Jurassic of Chongqing. *Vertebrata Palasiatica* **41**, 17-33.
- Sato, T., Wu, X.-C., 2006.** Review of plesiosaurians (Reptilia: Sauropterygia) from the Upper Cretaceous Horseshoe Canyon Formation in Alberta, Canada. *Paludicola* **5**(4), 150-169.
- Sato, K., Oda, M., Chiyonobu, S., Kimoto, K., Domitsu, H., Ingle, J. C. Jr., 2008.** Establishment of the western Pacific warm pool during the Pliocene: Evidence from planktic foraminifera, oxygen isotopes, and Mg/Ca ratios. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **265**, 140-147.
- Scasso, R. A., Olivero, E. B., Buatois, L. A., 1991.** Lithofacies, biofacies and ichnoassemblage evolution of a shallow submarine volcanoclastic fan-shelf depositional system (Upper Cretaceous, James Ross Island, Antarctica). *Journal of South American Earth Sciences* **4**, 239-260.
- Schaefer, J. T., Summers, A. P., 2005.** Batoid wing skeletal structure: novel morphologies, mechanical implications, and phylogenetic patterns. *Journal of Morphology* **264**, 298-313.
- Scharold, J., Lai, N. C., Lowell, W. R., Graham, J. B., 1989.** Metabolic rate, heart rate, and tailbeat frequency during sustained swimming in the leopard shark *Triakis semifasciata*. *Experimental Biology* **48**, 223-230.
- Scharold, J., Gruber, S. H., 1991.** Telemetered heart rate as a measure of metabolic rate in the lemon shark, *Negaprion brevirostris*. *Copeia* **1991**, 942-953.
- Schiøler, P., Brinkhuis, H., Roncaglia, L., Wilson, G. J., 1997.** Dinoflagellate biostratigraphy and sequence stratigraphy of the Type Maastrichtian (Upper Cretaceous), ENCI Quarry, The Netherlands. *Marine Micropaleontology* **31**, 65-95.
- Schmidt, M., Botz, R., Stoffers, P., Anders, T., Bohrmann, G., 1997.** Oxygen isotopes in marine diatoms: A comparative study of analytical techniques and new results on the isotope composition of recent marine diatoms. *Geophys Chim Acta* **67**, 2275-2280.
- Schmidt, G. A., Bigg, G. R., Rohling, E. J., 1999.** *Global Seawater Oxygen-18 Database*. <http://data.giss.nasa.gov/o18data/>
- Schoeninger, M. J., Reeser, H., Hallin, K., 2003.** Paleoenvironment of *Australopithecus anamensis* at Allia Bay, East Turkana, Kenya: evidence from mammalian herbivore enamel stable isotopes. *Journal of Anthropological Archaeology* **22**(3), 200-207.
- Schrieber, G., Siegenthaler, U., Muller, F., 1974.**  $^{18}\text{O}$  and  $^3\text{He}$  results from the North Water.
- Schulp, A. S., 2005.** Feeding the mechanical mosasaur: what did *Carinodens* eat? *Netherlands Journal of Geosciences* **84**(3), 345-357.
- Schwartz, F. J., 1965.** Inter-American migrations and systematics of the western Atlantic cownose ray, *Rhinoptera bonasus*. *Association of Island Marine Laboratories of the Caribbean, Sixth Meeting*, pp. 1.
- Schwartz, F. J., 1967.** Embryology and feeding behavior of the Atlantic cownose ray *Rhinoptera bonasus*. *Association of Island Marine Laboratories of the Caribbean* **15**.
- Schwartz, F. J., 1989.** Feeding behavior of the cownose ray, *Rhinoptera bonasus* (family Myliobatidae). *Association of Southeastern Biologists Bulletin*, 36-66.
- Schwartz, F. J., 1990.** Mass migratory congregations and movements of several species of cownose rays, genus *Rhinoptera*: a world-wide review. *The Journal of the Elisha Mitchell Scientific Society* **106**, 10-13.

- Schweitzer, J., Notarbartolo-di-Sciara, G., 1986.** The rete mirabile cranica in the genus *Mobula*: a comparative study. *Journal of Morphology* **188**, 167-178.
- Ségalen, L., de Rafélis, M., Lee-Thorp, J. A., Maurer, A.-F., Renard, M., 2008.** Cathodoluminescence tools provide clues to depositional history in Miocene and Pliocene mammalian teeth. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **266**, 246-253.
- Sepkoski, J. J., 1982.** Mass extinctions in the Phanerozoic oceans: a review. *Geological Society of America, Special Papers* **190**, 283-289.
- Sepkoski, J. J., 1986.** Phanerozoic overview of mass extinction. *In*: Raup, D. M., Jablonski, D. (Eds.), *Patterns and Processes in the History of Life*. Springer Verlag, Berlin, pp. 277-295.
- Serrano, F., González-Donoso, J. M., Palmqvist, P., Guerra-Merchán, A., Linares, D., Pérez-Claros, J. A., 2007.** Estimating Pliocene sea-surface temperatures in the Mediterranean: an approach based on the modern analogs technique. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **243**, 174-188.
- Seymour, R. S., Bennett-Stamper, C. L., Johnston, S. D., Carrier, D. R., Grigg, G. C., 2004.** Evidence for endothermic ancestors of crocodiles at the stem of archosaur evolution. *Physiological and Biochemical Zoology* **77**(6), 1051-1067.
- Sharma, S., Joachimski, M. M., Tobschall, H. J., Singh, I. B., Tewari, D. P., Tewari, R., 2004.** Oxygen isotopes of bovid teeth as archives of paleoclimatic variations in archaeological deposits of the Ganga plain, India. *Quaternary Research* **62**, 19-28.
- Sharp, Z. D., Cerling, T. E., 1998.** Fossil isotope records of seasonal climate and ecology: Straight from the horse's mouth. *Geology* **26**(3), 219-222.
- Sharp, Z. D., Atudorei, V., Furrer, H., 2000.** The effect of diagenesis on oxygen isotope ratios of biogenic phosphates. *American Journal of Science* **300**, 222-237.
- Sher, A., 1997.** An early quaternary Bison population from Untermassfeld: *Bison menneri* sp. nov. *In*: Kahlke, R. D. (Ed.), *Das Pleistozän von Untermassfeld bei Meiningen (Thüringen), Teil 1. Römisch-Germanisches Zentralmuseum, Monogr. 40*, Mainz, pp. 101-180.
- Shi-Ying, W., 1991.** Oxygen isotope compositions of seawaters in the Huanghai (Yellow) Sea and the Bohai Sea. *Scientia Sinica Series B: Chemistry, Life Sciences, and Earth Sciences* **34**, 327-337.
- Shirai, S., 1996.** Phylogenetic interrelationships of neoselachians (Chondrichthyes, Euselachii). *In*: Stiassny, M. L. J., Parenti, L. R., Johnson, G. D. (Eds.), *Interrelationships of Fishes*. Academic Press, London, pp. 9-34.
- Shoshani, J., McKenna, M. C., 1998.** Higher taxonomic relationships among extant mammals based on morphology, with selected comparisons of results from molecular data. *Molecular Phylogenetics and Evolution* **9**, 572-584.
- Siegenthaler, U., Oeschger, H., 1980.** Correlation of  $^{18}\text{O}$  in precipitation with temperature and altitude. *Nature* **285**, 314-317.
- Sims, D. W., 1996.** The effect of body size on the metabolic rate of the lesser spotted dogfish. *Journal of Fish Biology* **48**, 542-544.
- Sims, D. W., 2000.** Can threshold foraging of basking shark be used to estimate their metabolic rate? *Marine Ecology Progress Series* **200**, 289-296.
- Skovgaard, N., Wang, T., 2007.** Low cost of ventilation in the vagotomised alligator (*Alligator mississippiensis*). *Respiratory Physiology & Neurobiology* **159**, 28-33.

- Smith, J. W., Merriner, J. V., 1985.** Food habits and feeding behavior of the cownose ray, *Rhinoptera bonasus*, in lower Chesapeake Bay. *Estuaries* **8**, 305-310.
- Smith, J. W., Merriner, J. V., 1987.** Age and growth, movements and distribution of the cownose ray, *Rhinoptera bonasus*, in Chesapeake Bay. *Estuaries* **10**, 153-164.
- Smith, J. B., Dodson, P., 2003.** A proposal for a standard terminology of anatomical notation and orientation in fossil vertebrate dentitions. *Journal of Vertebrate Paleontology* **23**, 1-12.
- Smith, A. S., 2007.** Anatomy and systematics of the Rhomaleosauridae (Sauropterygia: Plesiosauria). PhD. thesis, University College, Dublin, 278 pp.
- Smith, A. S., Dyke, G. J., 2008.** The skull of the giant predatory pliosaur *Rhomaleosaurus cramptoni*: implications for plesiosaur phylogenetics. *Naturwissenschaften* **95**(10), 975-980.
- Soler-Gijón, R., López-Martínez, N., 1998.** Sharks and rays (Chondrichthyes) from the Upper Cretaceous red beds of the south-central Pyrenees (Lleida, Spain): Indices of an India-Eurasia connection. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **141**, 1-12.
- Southwood, A. L., Darveau, C. A., Jones, D. R., 2003.** Metabolic and cardiovascular adjustments of juvenile green turtles to seasonal changes in temperature and photoperiod. *Journal of Experimental Biology* **206**, 4521-4531.
- Spötl, C., Mangini, A., Frank, N., Eichstädter, R., Burns, S. J., 2002.** Start of the last interglacial period at 135 ka: Evidence from a high Alpine speleothem. *Geology* **30**(9), 815-818.
- Springer, M. S., Stanhope, M. J., Madsen, O., de Jong, W. W., 2004.** Molecules consolidate the placental mammal tree. *Trends in Ecology and Evolution* **19**(8), 430-438.
- Srivastava, R., Ramesh, R., Prakash, S., Anilkumar, N., Sudhakar, M., 2007.** Spatial variation of oxygen isotopes and salinity in the Southern Indian Ocean. *Geophys Res Lett* **34**.
- Stahel, C. D., Nicol, S. C., 1982.** Temperature regulation in the little penguin *Eudyptula minor*, in air or water. *Journal of Comparative Physiology* **148**, 93-100.
- Stahl, W., Rinow, U., 1973.** Sauerstoffisotopenanalysen an Mittelmeerwässern: ein Beitrag zur Problematik von Palaeotemperaturbestimmungen. *Meteor-Forschungsergebnisse. Reihe C: Geologie und Geophysik* **14**, 55-59.
- Stanton Thomas, K. J., Carlson, S. J., 2004.** Microscale  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  isotopic analysis of an ontogenetic series of the hadrosaurid dinosaur *Edmontosaurus*: implications for physiology and ecology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **206**, 257-287.
- Stenni, B., Nichetto, D., Bregant, P., Scarazatto, P., Longinelli, A., 1995.** The  $\delta^{18}\text{O}$  signal of the northward flow of Mediterranean waters in the Adriatic Sea. *Oceanologica Acta* **18**, 319-328.
- Sternberg, L. O., DeNiro, M. J., Johnson, H. B., 1984.** Isotopes ratios of cellulose from plants having different photosynthetic pathways. *Plant Physiology* **74**, 557-561.
- Storrs, G. W., 1993.** Function and phylogeny in sauropterygian (Diapsida) evolution. *American Journal of Science* **293A**, 63-90.
- Storrs, G. W., 1994.** Fossil vertebrate faunas of the British Rhaetian (latest Triassic). *Zoological Journal of the Linnean Society* **112**(1), 217-259.

- Stoskopf, M. K., Barrick, R. E., Showers, W. J., 2001.** Oxygen isotope variability in bones of wild caught and constant temperature reared sub-adult American alligators. *Journal of Thermal Biology* **26**(3), 183-191.
- Straight, W. H., Barrick, R. E., Eberth, D. A., 2004.** Reflections of surface water, seasonality and climate in stable oxygen isotopes from tyrannosaurid tooth enamel. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **206**, 239-256.
- Stuart-Williams, H. L. Q., Schwarcz, H. P., 1997.** Oxygen isotopic determination of climatic variation using phosphate from beaver bone, tooth enamel, and dentine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(12), 2539-2550.
- Suga, S., Ohno, S., Misu, M., Kondo, K., 1979.** Progressive mineralization pattern of the bovine developing enamel. *Japanese Journal of Oral Biology* **21**, 117-139.
- Sumich, J. L., 1983.** Swimming velocities, breathing patterns and estimated costs of locomotion in migrating gray whales, *Eschrichtius robustus*. *Canadian Journal of Zoology* **61**, 647-652.
- Summers, A. P., 1995.** Is there really asymmetry in the muscle activation patterns of skates? (Abstract). *Copeia* **1995**.
- Summers, A. P., Koob, T. J., Brainerd, E. L., 1998.** Stingray jaws strut their stuff. *Nature* **395**, 450-451.
- Summers, A. P., 2000.** Stiffening the stingray skeleton – An investigation of durophagy in myliobatid stingrays (Chondrichthyes, Batoidea, Myliobatidae). *Journal of Morphology* **243**, 113-126.
- Summers, A. P., Koob-Emunds, M. M., Kajiura, S. M., Koob, T. J., 2003.** A novel fibrocartilaginous tendon from an elasmobranch fish (*Rhinoptera bonasus*). *Cell Tissue Research* **312**, 221-227.
- Summers, A. P., 2005.** Warm-hearted crocs. *Nature* **434**, 833-834.
- Sutherland, D. A., Pickart, R. S., Peter Jones, E., Azetsu-Scott, K., Jane Eert, A., Olafsson, J., 2009.** Freshwater composition waters off southeast Greenland and their link to the Arctic Ocean. *J Geophys Res* **114**.
- Taniuchi, T., Shimizu, M., 1993.** Dental sexual dimorphism and food habits in the stingray *Dasyatis akajei* from Tokyo Bay, Japan. *Nippon Suisan Gakkaishi* **59**, 53-60.
- Taylor, M. A., 1981.** Plesiosaurs – rigging and ballasting. *Nature* **290**, 628-629.
- Taylor, M. A., Benton, M. J., 1986.** Reptiles from the Upper Kimmeridge Clay (Kimmeridgian, Upper Jurassic) of the vicinity of Egmont Bight, Dorset. *Proceedings of the Dorset Natural History and Archaeology Society* **107**, 121-125.
- Taylor, M. A., 1987.** How tetrapods feed in water: a functional analysis by paradigm. *Zoological Journal of the Linnean Society* **91**(2), 171-195.
- Taylor, M. A., 1993.** Stomach stones for feeding of buoyancy? The occurrence and function of gastroliths in marine tetrapods. *Philosophical Transactions of the Royal Society London (B)* **341**, 163-175.
- Taylor, M. A., Norman, D. B., Cruickshank, A. R. I., 1993.** Remains of an ornithischian dinosaur in a pliosaur from the Kimmeridgian of England. *Palaeontology* **36**(2), 357-360.
- Taylor, S. P., Sellwood, B. W., 2002.** The context of lowstand events in the Kimmeridgian (Late Jurassic): Sequence stratigraphic evolution of the Wessex-Weald Basin, Southern England. *Sedimentary Geology* **151**, 89-106.



- Teed, R., 2000.** A >130,000-year-long pollen record from Pittsburg Basin, Illinois. *Quaternary Research* **54**, 264-274.
- Teilhard de Chardin, P., Piveteau, J., 1930.** Les mammifères fossiles de Nihowan (Chine). *Annales de Paléontologie* **19**, 1-134.
- Thierstein, H. R., 1982.** Terminal Cretaceous plankton extinctions: a critical assessment. *Geological Society of America, Special Papers* **190**, 385-399.
- Tongiorgi, E., 1970.** Isotope hydrology 1970. In: Moser, H., Stichler, W. (Eds.), Deuterium measurements on snow samples from the Alps. IAEA, Vienna, pp. 43-57.
- Tsujita, C. J., Westermann, G. E. G., 2001.** Were limpets or mosasaurs responsible for the perforations in the ammonite *Placentoceras*? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **169**, 245-270.
- Tucker, V. A., 1966.** Oxygen transport by the circulatory system of the green iguana (*Iguana iguana*) at different body temperatures. *Journal of Experimental Biology* **44**, 77-92.
- Tudge, A. P., 1960.** A method of analysis of oxygen isotopes in orthophosphate – its use in the measurement of paleotemperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **18**, 81-93.
- Tütken, T., Furrer, H., Vennemann, T. W., 2006.** Stable isotope compositions of mammoth teeth from Niederweningen, Switzerland: Implications for the Late Pleistocene climate, environment, and diet. *Quaternary International* **164-165**, 139-150.
- Tütken, T., Vennemann, T. W., Pfretzschner, H.-U., 2008.** Early diagenesis of bone and tooth apatite in fluvial and marine settings: Constraints from combined oxygen isotope, nitrogen and REE analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **266**, 254-268.
- Tzedakis, P. C., 1993.** Long-term tree populations in northwest Greece through multiple Quaternary climatic cycles. *Nature* **364**, 437-440.
- Underwood, C. J., 2006.** Diversification of the Neoselachii (Chondrichthyes) during the Jurassic and Cretaceous. *Paleobiology* **32**(2), 215-235.
- Unwin, D. M., 2001.** An overview of the pterosaur assemblage from the Cambridge Greensand (Cretaceous) of Eastern England. *Mitteilungen aus dem Museum für Naturkunde in Berlin, Geowissenschaft, Reihe* **4**, 189-221.
- Urey, H. C., 1947.** The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society (1947)*, 562-581.
- Van Andel, T. H., Tzedakis, P. C., 1996.** Palaeolithic landscapes of Europe and environs, 150,000-25,000 years ago: an overview. *Quaternary Science Reviews* **15**, 481-500.
- Van Andel, T. H., 2002.** The climate and landscape of the middle part of the Weichselian glaciation in Europe: The stage 3 project. *Quaternary Research* **57**, 2-8.
- Van Gelder, R. G., 1977.** Mammalian hybrids and generic limits. *American Museum Novitates* **2635**, 1-25.
- Van Vliet-Lanoë, B., 1989.** Dynamics and extent of the Weichselian permafrost in western Europe (Substage 5e to stage 1). *Quaternary International* **3-4**, 109-113.
- Van Vuren, D., 1984.** Summer diets of bison and cattle in southern Utah. *Journal of Range Management* **37**, 260-261.
- Van Zyll de Jong, C. G., 1986.** A systematic study of recent bison, with particular consideration of the wood bison (*Bison bison athabasca* Rhodes 1898). *Publications in Natural Sciences* **6**, National Museums of Canada, Ottawa, 69 pp.
- Vavra, M., Sneva, F., 1978.** Seasonal diets of five ungulates grazing the cold desert biome. *Proceedings of the International Rangelands Conference*.

- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G. A. F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O., Strauss, H., 1999.**  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology* **161**, 59-88. ([http://www.science.uottawa.ca/~veizer/isotope\\_data/](http://www.science.uottawa.ca/~veizer/isotope_data/))
- Vennemann, T. W., Hegner, E., 1998.** Oxygen, strontium, and neodymium isotope composition of fossil shark teeth as a proxy for the palaeoceanography and palaeoclimatology of the Miocene northern Alpine Paratethys. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **142**, 107-121.
- Vennemann, T. W., Hegner, E., Cliff, G., Benz, G. W., 2001.** Isotopic composition of recent shark teeth as a proxy for environmental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(10), 1583-1599.
- Vereshchagin, N. K., 1959.** *Mammals of the Caucasus: The history of the fauna*. Russian Academy of Sciences, Leningrad.
- Verkaar, E. L. C., Nijman, I. J., Beeke, M., Hanekamp, E., Lenstra, J. A., 2004.** Maternal and paternal lineages in cross-breeding bovine species – Has wisent a hybrid origin? *Molecular Biology and Evolution* **21**(7), 1165-1170.
- Vetshteyn, V. Y., Malyuk, G. A., Rusanov, V. P., 1974.** Oxygen-18 distribution in the central Arctic Basin. *Oceanography* **14**, 514-519.
- Von Graffenstein, U., Erlenkeuser, H., Müller, J., Trimborn, P., Alefs, J., 1996.** A 200 year mid-European air temperature record preserved in lake sediments: an extension of the  $\delta^{18}\text{O}$ -air temperature relation into the past. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(21), 4025-4036.
- Vonhof, H., Smit, J., 1996.** Strontium-isotope stratigraphy of the type Maastrichtian and the Cretaceous-Tertiary boundary in the Maastricht area (SE Netherlands). In: Brinkhuis, H., Smit, J. (Eds.), *The Geulhemmerberg Cretaceous/Tertiary boundary section (Maastrichtian type area, SE Netherlands)*. *Geologie en Mijnbouw* **75**, 275-282.
- Waddell, P. J., Shelley, S., 2003.** Evaluating placental inter-ordinal phylogenies with novel sequences including RAG1, g-fibrinogen, ND6 and mt-tRNA, plus MCMC-driven nucleotide, amino acid, and codon models. *Molecular Phylogenetics and Evolution* **28**, 197-224.
- Wadley, M. R., Bigg, G. R., Rohling, E. J., Payne, A. J., 2002.** On modeling present-day and last glacial maximum oceanic  $\delta^{18}\text{O}$  distributions. *Global and Planetary Change* **32**, 89-109.
- Waelbroeck, C., Jouzel, J., Labeyrie, L., Lorius, C., Labracherie, M., Stiévenard, M., Barkov, N. I., 1995.** A comparison of the Vostok ice deuterium record and series from Southern Ocean core MD 88-770 over the last two glacial-interglacial cycles. *Climate Dynamics* **12**(2), 113-123.
- Wall, D. A., Davis, S. K., Read, B. M., 1992.** Phylogenetic relationships in the subfamily Bovinae (Mammalia: Artiodactyla) based on ribosomal DNA. *Journal of Mammalogy* **73**(2), 262-275.
- Wallace, B. P., Williams, C. L., Paladino, F. V., Morreale, S. J., Lindstrom, R. T., Spotila, J. R., 2005.** Bioenergetics and diving activity of internesting leatherback turtles *Dermochelys coriacea* at Parque Nacional Marino Las Baulas, Costa Rica. *Journal of Experimental Biology* **208**, 3873-3884.
- Wallace, B. P., Jones, T. T., 2008.** What makes marine turtles go: A review of metabolic rates and their consequences. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **356**, 8-24.

- Wallman, K., 2001.** The geological water cycle and the evolution of marine  $\delta^{18}\text{O}$  values. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(15), 2469-2485.
- Ward, T. J., Bielawski, J. P., Davis, S. K., Templeton, J. W., Derr, J. N., 1999.** Identification of domestic cattle hybrids in wild cattle and bison species: a general approach using mtDNA markers and the parametric bootstrap. *Animal Conservation* **2**, 51-57.
- Watanabe, T., Winter, A., Oba, T., 2001.** Seasonal changes in sea surface temperature and salinity during the Little Ice Age in the Caribbean Sea deduced from Mg/Ca and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in corals. *Marine Geology* **173**, 21-35.
- Watson, D. M. S., 1924.** The elasmosaurid shoulder-girdle and fore-limb. *Proceedings of the Zoological Society of London* **1924**, 885-917.
- Wêgrzyn, M., Serwatkas, S., 1984.** Teeth eruption in the European bison. *Acta Theriologica* **29**, 111-121.
- Weiss, R. F., Ostlund, H. G., Craig, H., 1979.** Geochemical studies of the Weddell Sea. *Deep Sea Research* **26**, 1093-1120.
- Wellington, G. M., Dunbar, R. B., Merlen, G., 1996.** Calibration of stable oxygen isotope signatures in Galapagos corals. *Paleoceanography* **11**, 467-480.
- Wenzel, B., Lécuyer, C., Joachimski, M. M., 2000.** Comparing oxygen isotope records of Silurian calcite and phosphate  $\delta^{18}\text{O}$  compositions of brachiopods and conodonts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 1859-1872.
- Weppernig, R., Schlosser, P., Khatiwala, S., Fairbanks, R. G., 1996.** Isotope data from Ice Station Weddell: Implications for deep water formation in the Weddell Sea. *Journal of Geophysical Research* **101**(25), 733-739.
- Wheeler, A., 1985.** *World Encyclopedia of Fishes*. MacDonald and Co. Ltd., London.
- White, E. G., 1937.** Interrelationships of the elasmobranchs with a key to the order Galea. *Bulletin of the American Museum of Natural History* **74**, 25-138.
- Wiffen, J., Moisle, W. L., 1986.** Late Cretaceous reptiles (Families Elasmosauridae and Pliosauridae) from the Mangahouanga Stream, North Island, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* **29**, 205-252.
- Wiffen, J., de Buffrénil, V., de Ricqlès, A., Mazin, J.-M., 1995.** Ontogenetic evolution of bone structure in Late Cretaceous Plesiosauria from New Zealand. *Geobios* **28**(5), 625-640.
- Wilga, C. A. D., Lauder, G. V., 2004.** Biomechanics of locomotion in sharks, rays, and chimeras. In: Carrier, J. C., Musick, J. A., Heithaus, M. R. (Eds.), *Biology of Sharks and their Relatives*. CRC Press, Boca Raton, pp. 139-164.
- Williams, T. M., 1983.** Locomotion in the North American mink, a semi-aquatic mammal. I. Swimming energetics and body drag. *Journal of Experimental Biology* **103**, 155-168.
- Williams, T. M., 1989.** Swimming by sea otters: Adaptations for low energetic cost locomotion. *Journal of Comparative Physiology A* **164**, 815-824.
- Williams, T. M., Kooyman, G. L., Croll, D. A., 1991.** The effect of submergence on heart rate and oxygen consumption of swimming seals and sea lions. *Journal of Comparative Physiology B* **160**, 637-644.
- Williams, T. M., Friedl, W. A., Haun, J. E., 1993.** The physiology of bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*): Heart rate, metabolic rate and plasma lactate concentration during exercise. *Journal of Experimental Biology* **179**, 31-46.

- Williams, T. M., 1999.** The evolution of cost efficient swimming in marine mammals: Limits to energetic optimization. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London B* **354**, 193-201.
- Williams, T. M., Haun, J., Davis, R. W., Fuiman, L. A., Kohin, S., 2001.** A killer appetite: Metabolic consequences of carnivory in marine mammals. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A* **129**, 785-796.
- Williston, S. W., 1914.** *Water reptiles of the past and present*. University of Chicago Press, Chicago, 261 pp.
- Wilson, M., 1975.** Holocene fossil bison from Wyoming and adjacent areas. M.A. Thesis, University of Wyoming, Laramie.
- Wilson, M., 1978.** Archaeological kill site populations and the Holocene evolution of the genus *Bison*. In: Davis, L., Wilson, M. (Eds.), *Bison evolution and utilization*. Plains Anthropologist Memoir 14, pp. 9-23.
- Winchell, C. J., Martin, A. P., Mallatt, J., 2004.** Phylogeny of elasmobranchs based on LSU and SSU ribosomal RNA genes. *Molecular Phylogenetics and Evolution* **31**, 214-224.
- Winograd, I. J., Coplen, T. B., Landwehr, J. M., Riggs, A. C., Ludwig, K. R., Szabo, B. J., Kolesar, P. T., Revesz, K. M., 1992.** Continuous 500,000-year climate record from vein calcite in Devils Hole, Nevada. *Science* **258**, 255-260.
- Winston, J. E., 1999.** *Describing species*. Columbia University Press, New-York, 518 pp.
- Wolf, N. G., Swift, P. R., Carey, F. G., 1988.** Swimming muscle helps warm the brain of lamnid sharks. *Journal of Comparative Physiology (B)* **157**, 709-715.
- Worsley, D., Heintz, N., 1977.** The stratigraphical significance of a marine vertebrate faune of Rhaetian age, Kong Karls Land. *Norsk Polarinstitutt Årbok* **1976**, 69-81.
- Wright, J. C., 1986.** Effects of body temperature, mass, and activity on aerobic and anaerobic metabolism in juvenile *Crocodylus porosus*. *Physiological Zoology* **59**, 505-513.
- Wyneken, J., 1997.** Sea turtle locomotion: Mechanisms, behavior, and energetics. In: Lutz, P. L., Musick, J. A. (Eds.), *The Biology of Sea Turtles*, vol. 1. CRC Press, Boca Raton, 165-198.
- Xie, P., Arkin, P., 1997.** Global precipitation: A 17-year monthly analysis based on gauge observations, satellite estimates, and numerical model outputs. *Bulletin of the American Meteorological Society* **78**, 2539-2558.
- Yobbi, D. K., 1992.** Effects of tidal stage and ground-water levels on the discharge and water quality of springs in coastal Citrus and Hernando Counties, Florida. Water Resources Investigations Report 92-4096, USGS.
- Yoshida, N., Miyazaki, N., 1991.** Oxygen isotope correlation of cetacean bone phosphate with environmental water. *Journal of Geophysical Research* **96**(C1), 815-820.
- Yurtsever, Y., 1975.** *Worldwide survey of stable isotopes in precipitation*. Rep. Isotope Hydrology Section. Vienna. International Atomic Energy Agency, 40 pp.
- Zammit, M., Daniels, C. B., Kear, B. P., 2008.** Elasmobranch (Reptilia: Sauropterygia) neck flexibility: Implications for feeding strategies. *Comparative Biochemistry and Physiology (A)* **150**, 124-130.
- Zanon, R. T., 1987.** On the phylogenetic position of Sauropterygia within Diapsida. *American Zoologist* **27**(4), 309.

- Zazzo, A., Mariotti, A., Lécuyer, C., Heintz, E., 2002.** Intra-tooth isotope variations in Late Miocene bovid enamel from Afghanistan: paleobiological, taphonomic, and climatic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **186**, 145-161.
- Zazzo, A., Lécuyer, C., Mariotti, A., 2004a.** Experimentally-controlled carbon and oxygen isotope exchange between bioapatites and water under inorganic and microbially-mediated conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(1), 1-12.
- Zazzo, A., Lécuyer, C., Sheppard, S. M. F., Grandjean, P., Mariotti, A., 2004b.** Diagenesis and the reconstruction of paleoenvironments: A method to restore original  $\delta^{18}\text{O}$  values of carbonate and phosphate from fossil tooth enamel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(10), 2245-2258.
- Zazzo, A., Balasse, M., Patterson, W. P., 2005.** High-resolution  $\delta^{13}\text{C}$  intratooth profiles in bovine enamel: Implications for mineralization pattern and isotopic attenuation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(14), 3631-3642.
- Zazzo, A., Balasse, M., Patterson, W. P., 2006.** The reconstruction of mammal individual history: refining high-resolution isotope record in bovine tooth dentine. *Journal of Archaeological Science* **33**, 1177-1187.

### Sites Internet

Everhart, M., Ocean of Kansas - <http://www.oceansofkansas.com/>

Fishbase – <http://www.fishbase.org>

Forrest, R., The Plesiosaur site - <http://www.plesiosaur.com/>

IUCN - <http://www.iucn.org/>

Motani, R., Ichthyosaur page - <http://www.ucmp.berkeley.edu/people/motani/ichthyo/>

White, W. M., Cours – <http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/Chapters/>

## Crédits

- Fig. 1.2a : Department of Histology, Jagiellonian University Medical College  
[http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Enamel\\_and\\_dentine\\_-\\_ground\\_section.jpg](http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Enamel_and_dentine_-_ground_section.jpg)
- Fig. 2.1 : Photos M. Fabre, R. Amiot, K. Poure et A. Bernard
- Fig. 2.10 : Photo A. Bernard
- Fig. 3.1 : Fond de carte Online Map Creation (<http://www.aquarius.geomar.de/>)
- Fig. 3.2 : DAO M. Jarry / Dessin J. Jaubert
- Fig. 3.4 : Montage photographique V. Feruglio
- Fig. 3.6 : Dessin M. Jarry
- Fig. 3.8 : [http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Wisente\\_Bison\\_bonassus-cc.jpg](http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Wisente_Bison_bonassus-cc.jpg)  
Fond de carte Online Map Creation (<http://www.aquarius.geomar.de/>)
- Fig. 3.9 : <http://en.wikipedia.org/wiki/Bison>  
Fond de carte Online Map Creation (<http://www.aquarius.geomar.de/>)
- Fig. 3.12 : <http://www.collegenews.org/x7504.xml>  
Life  
<http://picasaweb.google.com/lh/photo/59D6WRJetb2P4uqdMnXI2w>  
[http://www.donsmaps.com/images11/frmalMG\\_1538bison.jpg](http://www.donsmaps.com/images11/frmalMG_1538bison.jpg)  
<http://www.harpea.org/Temas/RupestreBizkaia.HTML>  
<http://www.cosmovisions.com/peintureChrono.htm>  
<http://www.archaeometry.org/h01a.htm>
- Fig. 3.13 : Photos A. Bernard
- Fig. 3.15 : Photos K. Poure et A. Bernard
- Fig. 4.2 : <http://www.oceanario.pt/cms/457>  
©Ethan Daniels 2003  
(<http://www.deepseaimages.com/dsilibrary/showphoto.php?photo=4007&cat=all&limit=all>)  
©Cary Wien  
([http://animaldiversity.ummz.umich.edu/site/resources/cary\\_wien/IMG\\_5203.jpg/view\\_large.html](http://animaldiversity.ummz.umich.edu/site/resources/cary_wien/IMG_5203.jpg/view_large.html))  
©Doug Perrine  
<http://www.flmnh.ufl.edu/fish/gallery/Descript/ceagleray/ceagleray.html>  
Photos M. Taquet et A. Bernard  
<http://img.nundafoto.net/-/data/gallery/photos/3/3/3I-diable-de-mer-mobula-japonica.jpg>
- Fig. 4.4 : [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Mobula\\_mobular.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Mobula_mobular.jpg)
- Fig. 4.7 : <http://marinebio.org/species.asp?id=99>  
©Michael Albert  
<http://bigpicture.typepad.com/.shared/image.html?/photos/uncategorized/mobula3b.jpg>
- Fig. 4.10 à 13 : Photos N. Podevigne et A. Bernard
- Fig. 4.16 : Photo A. Bernard
- Fig. 5.12 : Adam Stuart Smith (2002) [http://www.geocities.com/sea\\_saur](http://www.geocities.com/sea_saur)
- Fig. 5.19 : Fond de carte Online Map Creation (<http://www.aquarius.geomar.de/>)
- Fig. 5.20 : Fond de carte Online Map Creation (<http://www.aquarius.geomar.de/>)
- Fig. 5.21 : Fond de carte Online Map Creation (<http://www.aquarius.geomar.de/>)
- Fig. 5.22 : Fond de carte Online Map Creation (<http://www.aquarius.geomar.de/>)
- Fig. 5.23 : Fond de carte Online Map Creation (<http://www.aquarius.geomar.de/>)
- Fig. 5.24 : Photos N. Podevigne et P. Vincent
- Fig. 5.25 : Photos D. Casenove, P. Vincent et A. Bernard
- Fig. 5.26 : Photos P. Vincent
- Fig. 5.27 : Photos P. Vincent

Fig. 5.28 : Photos A. Bernard

# Annexes

## Annexe A

**Bases de données du  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux  
météoriques et de l'eau de mer**



**ANNEXE A.1 – Base de données GNIP/ISOHIS de l'IAEA/WMO (2006) : moyennes annuelles de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$  et température de l'air des différentes stations.**

**APPENDIX A.1 – GNIP/ISOHIS database (IAEA/WMO, 2006) : mean weighted  $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$  and air temperature of each station.**

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
ADAK (ALASKA)	USA	51,88	-176,65	-8,91	0,91	5,1	0,4
ADANA	Turkey	36,98	35,30	-5,47	0,66	19,1	2,1
ADDIS ABABA	Ethiopia	9,00	38,73	-1,35	0,73	16,7	0,6
ADELAIDE	Australia	-34,93	138,58	-4,42	0,59	17,1	0,4
AGCO (MT. APO GEOTHERMAL F.)	Philippines	7,02	125,23	-8,35	1,17		
AGUALVA	Portugal	38,77	-27,19	-3,80	0,54	17,4	3,3
AHUACHAPAN GEOTHERMAL FIELD	El Salvador	13,57	-89,49	-7,48	0,79		
ALAGOA	Portugal	38,79	-27,19	-3,47	0,18	18,2	2,8
ALEPPO	Syria	36,11	37,13	-7,09		8,0	
ALERT (N.W.T.)	Canada	82,30	-62,20	-28,81	1,78	-17,9	0,8
ALEXANDRIA	Egypt	31,18	29,95	-4,16	1,03	20,2	0,4
ALGIERS UNIVERSITY	Algeria	36,72	3,18			16,3	
ALGIERS-CN	Algeria	36,78	3,05	-4,27	0,96		
ALICE SPRINGS	Australia	-23,80	133,88	-5,55	3,22	20,7	0,9
ALLAHABAD	India	25,27	81,44				
ALLURIQUIN	Ecuador	-0,20	-78,38	-4,45	2,48	22,4	
ALMERIA AEROPUERTO	Spain	36,85	-2,38	-4,01	1,17	19,3	0,1
ALTNABREAC	Great Britain	58,38	-3,70	-8,73	0,45		
ALTO PEAK (LEYTE GEOTHERMAL FIELD)	Philippines	11,10	124,74	-7,31			
AMALUZA	Ecuador	-2,23	-78,28	-7,61	1,44		
AMDERMA	Russia	69,46	61,41	-15,38	0,81	-6,6	1,7
AMMAN AIRPORT	Jordan	31,98	35,93	-6,52	0,12		
AMMAN-WAJ	Jordan	31,96	35,85	-6,68	1,21	15,7	0,7
ANCONA-MONTEGADO	Italy	43,58	13,52	-7,68			
ANGRA DO HEROISMO (AZORES ISL.)	Portugal	38,40	-27,13	-4,26	0,05	16,9	0,1
ANKARA (CENTRAL)	Turkey	39,95	32,88	-8,32	0,94	11,9	1,1
ANTALYA	Turkey	36,88	30,70	-5,69	0,65	18,2	1,1
ANTANANARIVO	Madagascar	-18,90	47,53	-7,91	3,31	17,4	0,3
APETLON	Austria	47,73	16,83				
APIA	Western Samoa	-13,80	-171,78	-4,56	0,75	26,3	0,3
ARKHANGELSK	Russia	64,58	40,50	-12,99	1,06	1,1	1,6
ARUP	Sweden	55,47	13,32				
ASCENSION ISLAND (ATLANTIC O.)	Great Britain	-7,92	-14,42	-0,46	0,66	26,0	0,2
ASELA	Ethiopia	7,57	39,08	-0,04			
ASSEKREM	Algeria	23,27	5,60	-3,58	2,28	17,6	
ASTRAKHAN	Russia	46,25	48,03	-7,83	1,82	10,5	1,6
ASUNCION	Paraguay	-25,27	-57,63	-6,51		23,9	

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
ATHENS (HELLINIKON AIRPORT)	Greece	37,90	23,73	-6,30	0,32	18,2	0,8
ATIKOKAN (ONTARIO)	Canada	48,75	-91,62	-12,75	0,70	1,0	1,9
AVIGNON	France	43,95	4,82	-5,64	0,91		
AWASA	Ethiopia	7,04	38,30				
AZRAQ	Jordan	31,85	36,82				
AZUL	Argentina	-36,80	-59,83	-6,18	0,69	13,9	0,5
BACIA MODELO	Brazil	-2,95	-60,20				
BAD SALZUFLEN	Germany	52,10	8,73	-8,04	0,64	9,5	0,7
BAEZA	Ecuador	-0,20	-77,50				
BAHIA BLANCA	Argentina	-38,47	-62,16	-5,38	1,12	16,1	3,5
BAHRAIN	Bahrain	26,27	50,62	-0,52	1,87	26,3	0,9
BALAS-BALAS (SOUTHERN NEGROS GEOTH. F.)	Philippines	9,29	123,17	-6,40	1,48		
BALASBAS (BACON MANITO G. F.)	Philippines	13,10	123,90	-3,88	1,10		
BAMAKO	Mali	12,32	-7,57	-4,36	1,76	27,6	0,4
BANDARAWELA	Sri Lanka	6,50	81,00				
BANGKOK	Thailand	13,73	100,50	-6,65	1,07	28,3	0,5
BAOTOU	China	40,67	109,85	-7,68	0,97	7,5	0,5
BARBADOS (SEAWELL AIRPORT)	Barbados	13,04	-59,29	-1,57	1,11	26,5	0,3
BARCELONA	Spain	41,38	2,12	-5,31	1,19	15,8	0,8
BARCELONA UNIVERSIDA	Spain	41,38	2,12	-6,29			
BARI	Italy	41,10	16,87	-5,90			
BARILOCHE	Argentina	-41,15	-71,33	-12,45	0,55	8,5	0,3
BAROGO	Burkina Faso	12,34	-0,57	-4,79	1,00	28,3	0,5
BARRANQUILLA	Colombia	10,88	-74,78	-5,03	0,81	27,2	0,3
BARRIO TONGONAN (LEYTE G. F.)	Philippines	11,11	124,65	-6,60	0,45		
BARROW (ALASKA)	USA	71,30	-156,78	-18,75	1,61	-13,2	1,2
BASE TTE. MARSH	Chile	-62,12	-58,56	-11,96	2,00	-3,2	
BASOVIZZA	Italy	45,38	13,45	-7,43	0,17	12,5	0,3
BATALAGODA	Sri Lanka	7,32	80,27	-6,18	1,65		
BATAN-CRDIRT	Indonesia	-6,29	106,67	-5,74			
BATTICALOA	Sri Lanka	7,42	81,43	-4,58			
BATUMI	Georgia	41,39	41,38	-9,04	0,71	14,6	2,6
BEEK	Netherlands	50,92	5,78	-7,31	0,90	9,5	0,6
BEER SHEVA	Israel	31,23	34,78	-4,93		20,0	
BEJA	Portugal	38,01	-7,52	-5,74	0,48	17,1	0,1
BELEM	Brazil	-1,43	-48,48	-2,58	1,47	26,0	0,3

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
BELLAVISTA (GALAPAGOS ISL.)	Ecuador	-0,42	-90,22	-2,49	1,41	22,2	1,4
BENJAMIN CONSTANT	Brazil	-4,38	-69,98	-5,37			
BERLIN	Germany	52,47	13,40	-8,22	0,83	9,7	1,0
BERLIN GEOTHERMAL FIELD	El Salvador	13,31	-88,30	-7,67	0,64		
BERMUDA ISLAND (ATLANTIC O.)	USA	32,37	-64,68	-3,49	0,40	21,5	0,2
BERN	Switzerland	46,92	7,50	-9,89	1,01	8,6	0,5
BET DAGAN	Israel	32,00	34,82	-5,08	0,60	19,3	0,9
BETHEL (ALASKA)	USA	60,78	-161,80	-11,94	1,35	-2,4	0,9
BHOPALPALLI	India	18,27	79,52	-4,46			
BLOUDAN	Syria	33,43	36,16	-8,67		4,7	2,1
BOA VISTA	Brasil	2,83	-60,70				
BOCONO AERO	Venezuela	9,28	-70,23	-6,42		18,2	
BOGOTA	Colombia	4,70	-74,13	-9,38	1,45	13,2	0,3
BOMBAY	India	18,90	72,82	-1,35	0,63	27,3	0,5
BONGA (BACON MANITO GEOTH. F.)	Philippines	13,03	123,92	-5,24	1,60		
BOTONG (BACON MANITO GEOTH. F.)	Philippines	13,05	123,97	-4,95	0,94		
BRAAKMAN	Netherlands	51,30	3,75	-6,91	0,50	10,6	
BRAGANCA	Portugal	41,48	-6,44				
BRAGANCA	Brazil	-22,95	-46,47	-6,71	1,75	13,4	0,2
BRASILIA (AIRPORT)	Brazil	-15,85	-47,93	-5,08	1,26	20,5	0,4
BRASIMONE	Italy	44,09	11,08	-8,71	1,83		
BRAUNSCHWEIG	Germany	52,30	10,45	-7,56	0,78	9,4	0,9
BREST	Belarus	52,07	23,41	-9,43	1,06	8,6	0,9
BREST PLOUZANE	France	48,36	-4,57	-5,07	0,48	11,5	0,5
BRISBANE	Australia	-27,43	153,08	-4,12	1,19	20,6	0,6
BUENOS AIRES	Argentina	-34,58	-58,48	-4,41	1,09	16,9	0,4
CABRITO	Portugal	38,71	-27,19	-4,04	0,53	15,5	2,9
CACERES TRUJILLO	Spain	39,47	-6,33	-6,50	0,09	16,2	0,1
CACHIMBO	Brazil	-6,00	-39,60	-4,42			
CAGBULACAO (LEYTE GEOTH. F.)	Philippines	11,12	124,62	-6,51			
CAGLIARI-ELMAS	Italy	39,25	9,07	-4,52		20,0	
CAIRO	Egypt	30,08	31,28			22,2	0,7
CAMBRIDGE BAY (N.W.T)	Canada	69,06	-105,07	-23,19	1,78	-14,3	1,0
CAMPINAS	Brazil	-23,00	-47,13	-4,19	0,98		
CAMPISTROUS	France	43,12	0,38	-6,95			
CAMPO GRANDE	Brazil	-20,47	-54,67	-6,32	1,32		
CAMPO STAFFI	Italy	41,90	13,32	-8,13	0,94		

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
CANTON ISLAND (PACIFIC O.)	USA	-2,77	-171,72	-3,69	2,01	28,3	0,3
CAPE GRIM (TASMANIA)	Australia	-40,68	144,69	-4,19	0,65	12,8	0,5
CAPO CACCIA	Italy	40,57	8,17			16,5	
CAROLINA	Brazil	-7,33	-47,47				
CARPENTRAS	France	44,95	5,78	-5,05	0,96		
CARTAGENA	Costa Rica	10,23	-85,41	-6,33			
CAWAYAN (BACON MANITO GEOTH. F.)	Philippines	13,03	123,94	-5,41	1,39		
CAYENNE (FRENCH GUIANA)	France	4,83	-52,37	-2,14	0,63	25,5	0,2
CAYENNE-SUZINI	France	4,83	-52,37	-4,62			
CEARA MIRIM	Brazil	-5,80	-35,20	-2,19	0,67	25,4	0,5
CERRO ANCASTI	Argentina	-28,58	-65,67			26,9	0,4
CHANGCHUN	China	43,90	125,22	-1,41	12,28	5,9	0,4
CHANGQING (CUNTAN JIANG)	China	29,62	106,60	-10,41			
CHANGSHA	China	28,12	113,04	-5,65	1,41	17,2	0,1
CHENGDU	China	30,67	104,02	-7,04	1,09	16,9	2,0
CHEONGJU	South Korea	36,62	127,46	-9,94	0,06	12,8	0,4
CHICAGO (MIDWAY ILLINOIS)	USA	41,78	-87,75	-6,22	1,45	10,1	0,7
CHIHUAHUA	Mexico	28,63	-106,07	-6,43	2,44	18,0	1,3
CHILLAN	Chile	-36,36	-72,26	-7,27	0,90	12,2	2,3
CHINPAK	India	18,28	79,44	-4,26			
CHRISTMAS ISLAND (PACIFIC O.)	Great Britain	1,98	-157,46	-2,41	0,44		
CHURCHILL (MANITOBA)	Canada	58,45	-94,00	-17,25	1,66	-7,6	0,5
CINCO PICAS	Portugal	38,69	-27,18	-3,50	1,04	16,9	3,2
CIUDAD REAL	Spain	38,98	-3,92	-7,43	1,73	16,0	0,4
CIUDAD UNIVERSITARIA	Argentina	-34,38	-58,28	-5,55	0,86	18,0	1,1
COBANO	Costa Rica	9,41	-85,06	-7,10			
COLOMBO	Sri Lanka	6,54	79,52	-3,26	0,69	27,6	
CONCEPCION	Chile	-36,46	-73,03	-3,34	0,74	12,1	1,1
CORRIENTES	Argentina	-27,47	-58,83	-6,19	1,89	21,0	0,7
COSHOCTON (OHIO)	USA	40,37	-81,80	-7,57	0,76		
COYHAIQUE	Chile	-45,35	-72,07	-11,54	0,94	8,3	0,7
CRUZEIRO DO SUL	Brazil	-7,66	-72,65	-5,27	0,55		
CUENCA	Ecuador	-2,53	-78,59	-9,86	2,42	16,4	0,5
CUIABA	Brazil	-15,60	-56,10	-5,51	1,73	25,7	0,5
CUXHAVEN	Germany	53,87	8,72	-7,10	0,54	9,4	0,9
CUYUJA	Ecuador	-0,43	-77,57	-6,55			

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
DALBAHCE (ERZURUM)	Turkey	39,31	41,49	-11,82	4,72		
DAMASCUS	Syria	33,42	36,52	-8,08		9,8	
DAMBOECKHAUS (SCHNEEBERG)	Austria	47,75	15,83			1,5	0,2
DANMARKSHAVN (GREENLAND)	Denmark	76,46	-18,40	-18,24	2,44	-10,3	4,4
DAR ES SALAAM	Tanzania	-6,88	39,20	-2,75	0,55	25,7	0,2
DARWIN	Australia	-12,43	130,87	-5,33	1,43	27,4	0,9
DAX	France	43,68	-1,07	-5,49	0,66		
DE BILT	Netherlands	52,10	5,18	-7,21	0,66	9,5	0,6
DE KOOY	Netherlands	52,93	4,78	-7,26	0,32	9,1	0,6
DESTRUCTION ISLAND (PACIFIC O.)	USA	47,67	-124,48	-7,42	1,01		
DIEGO GARCIA ISLAND (INDIAN O.)	USA	-7,32	72,40	-4,29	0,82	27,2	0,6
DILIMAN QUEZON CITY	Philippines	14,64	121,04	-7,28	0,38	27,4	0,2
DUDINKA	Russia	69,24	86,10	-18,14		-14,0	
EDMONTON INDUSTRIAL (ALBERTA)	Canada	53,57	-113,52	-17,12	0,91	3,1	0,8
EL ESCABEL	Argentina	-37,43	-65,17	-6,58			
EL KEF	Tunisia	36,13	8,00	-6,73		18,8	
EL-ARISH	Egypt	31,08	33,83	-2,79		21,0	
EMMERICH	Germany	51,83	6,60	-7,39	0,46	10,0	0,7
ENISEJSK	Russia	58,27	92,09	-13,29		0,5	
ENTEBBE (AIRPORT)	Uganda	0,05	32,45	-2,77	1,32	21,6	0,3
ERDEMLI (ICEL)	Turkey	36,36	34,22	-7,10	1,29		
ESMERALDAS	Ecuador	0,58	-79,38	-3,36	2,86	25,8	0,1
ESTRADA	Costa Rica	10,05	-83,14	-3,16			
EUREKA (N.W.T.)	Canada	80,00	-85,56	-26,44	2,19	-19,6	1,1
EZEIZA (BUENOS AIRES)	Argentina	-34,85	-58,53	-5,63	0,34	18,6	5,7
FARO	Portugal	37,01	-7,96	-4,67	0,67	18,2	1,5
FELDBERG-SCHWARZWALD	Germany	47,52	8,00	-10,55	0,66	2,9	
FELETTO UMBRETO	Italy	45,98	13,03	-7,80	0,33	12,3	0,3
FES SAIS	Morocco	33,58	-4,59	-5,31	0,79	17,1	0,5
FLAGSTAFF (ARIZONA)	USA	35,13	-111,67	-7,96	2,34	7,5	0,5
FLEAM DYKE	Great Britain	52,17	-0,25	-7,51	0,38		
FLORESTAL	Portugal	38,72	-27,33	-3,53	0,47	16,1	2,8
FORSHULT	Sweden	60,17	13,78				
FORT SMITH (ALBERTA)	Canada	60,02	-111,97	-18,12	0,48	-3,4	0,3
FORTALEZA	Brazil	-3,72	-38,55	-2,38	0,77	26,3	0,4
FUNCHAL (MADEIRA)	Portugal	32,38	-16,54	-3,26	0,56	19,3	0,5
FUZHOU	China	26,05	119,17	-6,60	0,73	20,0	1,1
GARDANNE	France	43,45	5,45	-5,11	0,84		

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
GARMISCH-PARTENKIRCHEN	Germany	47,48	11,07	-10,53	0,89	7,2	0,7
GENEINA	Sudan	13,48	22,45	-1,55	1,33	26,2	0,5
GENOA (SESTRI)	Italy	44,42	8,85	-5,50	0,85	14,2	1,2
GERONA AEROPUERTO	Spain	41,90	2,75	-5,33		15,0	0,3
GIBRALTAR	Great Britain	36,15	-5,35	-4,70	0,73	18,4	0,4
GILZE-RIJEN	Netherlands	51,57	4,93	-7,62	0,32	9,8	0,6
GIMLI (MANITOBA)	Canada	50,62	-96,98	-14,54	1,31	2,5	3,0
GOLFITO	Costa Rica	8,39	-83,11	-6,96			
GOOSE BAY (NEWFOUNDLAND)	Canada	53,32	-60,42	-14,91	1,12	-0,2	0,6
GOR'KIJ	Russia	56,13	43,49	-12,32	1,21	5,8	1,6
GOUGH ISLAND (ATLANTIC O.)	South Africa	-40,35	-9,88	-3,85	0,51	11,5	0,5
GRAZ UNIVERSITAT	Austria	47,07	15,45	-8,83	0,74		
GRIMSEL	Switzerland	46,57	8,33	-14,26	0,75	1,5	0,8
GROENNEDAL (GREENLAND)	Denmark	61,22	-48,12	-11,59	1,32	1,6	0,8
GRONINGEN	Netherlands	53,23	6,55	-7,65	0,52	9,4	1,3
GUANGZHOU	China	23,13	113,32	-5,83	1,09	22,2	0,4
GUILIN	China	25,07	110,08	-6,19	0,89	19,0	0,5
GUINLAJON (BACON MANITO GEOTH. F.)	Philippines	13,01	123,96	-4,82	1,16		
GUIYANG	China	26,35	106,43	-8,31	1,31	15,3	1,0
GUTTANNEN	Switzerland	46,65	8,30	-12,60	0,89	6,3	0,6
GUZELOLUK (ICEL)	Turkey	36,54	34,07	-8,41	1,30		
HABAROVSK	Russia	48,52	135,17	-14,29		1,3	
HACIENDA TEMPISQUE	Costa Rica	10,30	-85,32	-6,21	0,23		
HADIM	Turkey	37,98	32,47				
HAERBIN	China	45,68	126,62	-9,66	0,97	9,4	5,5
HAIKOU	China	20,02	110,21	-6,09	1,54	25,0	0,7
HALL BEACH (N.W.T.)	Canada	68,47	-81,15	-21,56	1,65	-14,3	0,8
HALLEY BAY	Great Britain	-75,58	-20,57	-20,61	1,93	-18,6	1,2
HAR KNA'AN (TIRAT YAEL)	Israel	32,97	35,50	-6,71	0,77	16,2	0,6
HARARE	Zimbabwe	-17,83	31,02	-5,86	1,44	18,6	1,4
HATTERAS (NORTH CAROLINA)	USA	35,27	-75,55	-4,19	0,73	16,7	0,8
HAUT DE ST ROSE (REUNION)	France	-21,15	55,75	-3,70	1,72		
HAVANA	Cuba	23,10	-82,20	-3,02			
HAWAII (HILO PACIFIC O.)	USA	19,72	-155,07	-2,22	0,64	23,3	0,6
HERAKLION (CRETE)	Greece	35,33	25,18	-5,74		18,7	
HERRADURA	Costa Rica	9,39	-84,39	-7,33			

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
HETIAN	China	37,08	79,56	-5,74	0,82	10,0	2,0
HOF-HOHENSAAS	Germany	50,32	11,88	-9,03	0,52	7,1	0,9
HOHENPEISSENBERG	Germany	47,80	11,02	-11,07	0,86	6,8	0,7
HOMS	Syria	34,45	36,43	-6,33		9,1	1,1
HONG KONG (KING'S PARK)	China	22,32	114,17	-6,63	1,15	23,0	0,5
HOWARD AFB (PANAMA CANAL ZONE)	Panama	8,92	-79,60	-5,39	1,46	27,4	0,8
HYDERABAD	India	17,45	78,47	-4,04	1,98	26,9	0,5
IAUARETE	Brazil	0,62	-69,20	-7,06			
ILOMAVIS (MT. APO GEOTHERMAL FIELD)	Philippines	7,04	125,19	-7,95	0,78		
INANG MAHARANG (BACON MANITO G. F.)	Philippines	13,07	123,91	-3,81	0,67		
INUVIK (N.W.T.)	Canada	68,18	-133,29	-24,15		-16,4	7,1
INVERCARGILL	New Zealand	-46,42	168,32	-7,15	0,47	10,2	0,9
IRBID	Jordan	32,53	35,85	-6,77			
IRKUTSK	Russia	52,27	104,35	-12,44		2,5	
ISFJORD RADIO	Norway	78,07	13,63	-9,36	1,17	-5,3	1,3
ISLA DE PASCUA (PACIFIC O.)	Chile	-27,17	-109,43	-2,03	1,37	20,5	0,4
IZOBAMBA	Ecuador	-0,37	-78,55	-11,44	1,54	11,9	1,2
IZRAA	Syria	32,52	36,15	-6,47		10,0	
JAKARTA	Indonesia	-6,18	106,83	-5,64	0,72	27,2	0,4
JAYAPURA	Indonesia	-2,53	140,72	-5,57	1,38	27,4	0,5
JINZHOU	China	41,13	121,10	-8,54		9,3	0,6
JOHNSTON ISLAND (PACIFIC O.)	USA	16,73	-169,52	-2,49	0,79	25,8	0,3
JUAN FERNANDEZ ISLAND (PACIFIC O.)	Chile	-33,62	-78,83	-3,42	0,28	15,2	0,7
KABUL (KARIZIMIR)	Afghanistan	34,67	69,08	-6,97	1,14	12,3	1,8
KAITAIA	New Zealand	-35,07	173,28	-5,02	0,39	15,4	0,4
KALININ	Russia	56,54	35,54	-11,19	1,09	4,7	1,6
KAMALAPUR	India	18,29	79,54	-4,23			
KANLAS (MT. APO GEOTHERMAL FIELD)	Philippines	6,99	125,24	-9,73	0,08		
KANO	Nigeria	12,05	8,53	-4,28	1,95	26,0	0,3
KANTALE	Sri Lanka	8,21	81,01				
KARACHI	Pakistan	24,90	67,13	-4,06	1,97	25,8	0,7
KARLSRUHE	Germany	49,02	8,38	-8,09	0,62	10,9	0,8
KERICHO	Kenya	-0,37	35,35	-3,56	1,11		
KEYWORTH	Great Britain	52,88	-1,08	-7,76	0,75	10,2	0,8
KHARTOUM	Sudan	15,60	32,55	-0,73	2,16	28,9	0,5
KINSHASA (BINZA)	Congo	-4,37	15,25	-4,74	0,97	24,2	0,4



Localité	Pays	Latitude (°N)	Longitude (°E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
KIROV	Russia	58,39	49,37	-12,73	0,46	4,1	1,7
KLAGENFURT FLUGPLATZ	Austria	46,63	14,32	-9,96	0,80		
KO SAMUI	Thailand	9,28	100,03	-5,79	1,77	27,8	0,1
KO SICHANG	Thailand	13,17	100,80	-6,19	0,74	28,4	0,3
KOBLENZ	Germany	50,35	7,58	-7,11	0,75	11,0	0,6
KOCBEYLI (ISPARTA)	Turkey	37,45	30,33	-9,39	1,91	8,4	3,6
KONSTANZ	Germany	47,68	9,18	-9,69	0,83	9,7	0,8
KOUNIETRA	Syria	33,05	35,57	-7,60		7,7	0,4
KOZAGAC (AYDIN)	Turkey	37,03	29,39	-5,80	0,08		
KOZHIKODE (CALICUT)	India	11,25	75,78	-2,40	0,34	28,2	1,6
KRAKOW (WOLA JUSTOWSKA)	Poland	50,07	19,88	-9,22	0,81	8,1	0,9
KUNMING	China	25,01	102,41	-10,32	1,02	15,3	0,6
LA CONCORDIA	Ecuador	-0,25	-79,15	-3,96	2,98	24,5	0,3
LA CORUNA	Spain	43,37	-8,42	-6,06	0,11	14,9	0,1
LA PAZ	Bolivia	-16,29	-68,08	-14,29	1,36	12,5	0,4
LA SUELA	Argentina	-30,58	-64,58	-5,12	1,08	18,2	0,8
LAGES	Portugal	38,75	-27,08	-3,36	0,77	20,9	
LAGO AGRIO	Ecuador	0,05	-76,52	-5,20	2,18	26,6	0,8
LANZHOU	China	36,05	103,88	-5,47	1,70	10,4	0,8
LEIPZIG	Germany	51,35	12,43	-8,60	0,72	9,0	1,0
LEON/VIRGEN DEL CAMINO	Spain	42,58	-5,65	-9,30	0,06	11,0	
LHASA	China	29,42	91,08	-16,48	1,72	7,8	0,5
LIEGE	Belgium	50,70	5,47	-6,89	0,38		
LIPTOVSKY MIKULAS-ONDRASOVA	Slovakia	49,12	19,73	-9,63	0,85	7,4	0,7
LISTA	Norway	58,10	6,57	-6,92	0,66	7,5	0,8
LIUZHOU	China	24,35	109,40	-6,47	0,66	20,9	0,3
LJUBLJANA	Slovenia	46,04	14,31	-8,56	0,72	10,6	0,8
LOCARNO	Switzerland	46,17	8,78	-8,36	0,90	11,8	0,5
LOS MOLINOS	Argentina	-24,11	-65,19	-5,56	2,07	19,3	2,3
LUANG-PRABANG	Laos	19,88	102,13	-7,83	1,69	25,6	0,6
L'VOV	Ukraine	49,49	23,57	-9,84	0,29	8,0	0,9
MACADAC (MT. APO GEOTHERMAL FIELD)	Philippines	6,98	125,26	-9,34			
MACAPA	Brazil	0,05	-51,07				
MACHALA	Ecuador	-3,15	-79,58	-2,56	0,35	24,9	1,3
MADANG	Papua New Guinea	-5,22	145,80	-8,02	0,95	26,9	0,4
MADRID-RETIRO	Spain	40,41	-3,68	-6,90	1,41	15,2	0,5
MAHA ILLUPPALLAMA	Sri Lanka	8,07	80,28	-4,95		27,3	

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
MAHANAGDONG (LEYTE GEOTH. F.)	Philippines	11,18	124,66	-6,56			
MAHE (INDIAN O.)	Seychelles	-4,62	55,45	-4,67		27,1	
MALAN (CAPE TOWN)	South Africa	-33,97	18,60	-3,45	0,73	16,3	0,4
MALAUSSENE	France	43,92	7,13	-6,49	0,54		
MANAUS	Brazil	-3,12	-60,02	-5,41	1,51	26,8	0,3
MANICORE	Brazil	-5,80	-61,27	-6,23	3,55		
MANILA	Philippines	14,52	121,00	-6,56	0,39	26,9	0,4
MAR CHIQUITA	Argentina	-30,92	-62,67	-3,95	1,85	18,4	
MARABA	Brazil	-5,33	-49,82	-5,11	0,65		
MARACAY	Venezuela	10,25	-67,65	-3,41	2,32	24,5	0,3
MARION ISLAND (INDIAN O.)	South Africa	-46,88	37,87	-4,64	0,90	5,7	0,5
MAYO (YUKON)	Canada	63,37	-135,52	-20,61	0,99	-5,3	7,6
MEIRINGEN	Switzerland	46,73	8,20	-11,33	1,14	8,1	0,6
MELBOURNE	Australia	-37,82	144,97	-5,00	0,71	15,3	0,4
MENDEZ	Ecuador	-2,30	-77,57	-6,54	0,98		
MENDOZA	Argentina	-32,88	-68,85	-5,38	0,90	17,0	2,0
MENONGUE	Angola	-14,67	17,70	-5,91	1,56	19,7	0,4
MIDWAY IS. (PACIFIC O.)	USA	28,22	-177,37	-2,77	0,83	22,3	0,8
MINSK	Belarus	52,52	27,32	-10,86	1,28	7,2	1,1
MONACO	Monaco	43,70	7,50	-3,72	0,98	21,2	0,1
MONTE GALAN	Costa Rica	10,38	-85,34	-5,99			
MONTPELLIER	France	43,57	3,95	-4,41	0,25		
MOOSBRUNN	Austria	47,98	16,45				
MORON BASE SEVILLA	Spain	37,15	-5,62	-4,68	0,21	18,2	0,2
MOSCOW	Russia	55,75	37,57	-10,94	0,57	5,6	1,6
MOULD BAY (N.W.T.)	Canada	76,14	-119,20	-24,92	0,26	-16,8	0,6
MURCIA	Spain	38,00	-1,17	-6,09	0,35	18,9	0,1
MURMANSK	Russia	68,58	33,03	-12,56	0,73	0,8	1,7
NAIMAKKA	Sweden	68,41	22,21	-15,91	0,29	-1,6	0,8
NANCUNAN	Argentina	-34,03	-67,97	-5,36	2,69	15,9	2,3
NANJING	China	32,18	118,18	-8,28	0,77	14,5	0,9
NASARAM	India	18,26	79,47	-4,09			
NASUJI (SOUTHERN NEGROS GEOTH. F.)	Philippines	9,28	123,15	-6,25	0,91		
N'DJAMENA	Chad	12,13	15,03	-3,97	1,53	27,8	0,6
NDOLA	Zambia	-13,00	28,65	-6,09	1,94	20,6	0,8
NEFTA	Tunisia	33,88	7,86				
NEUHERBERG	Germany	48,15	11,33	-9,89	0,78	8,9	0,6
NEW DELHI	India	28,58	77,20	-5,42	2,23	25,4	2,1
NIAMEY (ORSTOM)	Niger	13,52	2,09	-4,08	1,21		

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
NORD (GREENLAND)	Denmark	81,60	-16,67	-25,02	2,14	-17,9	2,5
NOSARA	Costa Rica	9,58	-85,40	-6,29	0,74		
NOVOSIBIRSK	Russia	55,03	82,90	-14,64		2,5	
NUWARA ELIYA	Sri Lanka	6,58	80,46	-5,74			
NY ALESUND	Norway	78,15	11,56	-11,38	1,50	-6,6	2,6
ODESSA	Ukraine	46,48	30,63	-9,44	1,69	7,6	7,0
OMSK	Russia	54,56	73,24	-13,46		4,6	
ORLEANS-LA-SOURCE	France	47,90	1,90	-6,88	0,41		
OTTAWA (ONTARIO)	Canada	45,32	-75,67	-11,13	0,98	6,1	1,0
PABUN SARAN (MT. APO GEOTHERMAL F.)	Philippines	7,00	125,25	-9,71			
PACAYAS	Costa Rica	9,55	-83,49	-7,85			
PADRE BUODO	Argentina	-37,32	-64,33	-6,79	1,18		
PALAYANG BAYAN (BACON MANITO G. F.)	Philippines	13,06	123,93	-5,10	2,02		
PALERMO	Italy	38,06	13,18	-5,34	0,96	17,2	3,0
PALMA DE MALLORCA	Spain	39,55	2,62	-5,56	0,33	18,9	0,3
PALMAR SUR	Costa Rica	8,57	-83,28	-7,86			
PALMYRA	Syria	34,33	38,18				
PAPALLACTA	Ecuador	-0,28	-78,07	-8,33	3,36	10,1	0,7
PATRAS	Greece	38,28	21,79	-7,29		18,6	0,8
PECHORA	Russia	56,07	57,06	-14,76	1,24	-1,4	2,2
PENHAS DOURADAS	Portugal	40,25	-7,33	-7,60	0,49	9,9	0,6
PERADENIYA	Sri Lanka	7,15	80,36				
PERM	Russia	58,01	56,18	-12,53	0,91	2,2	1,3
PERTH	Australia	-31,95	115,97	-3,83	0,29	18,6	0,5
PERTH CSIRO	Australia	31,95	115,78	-4,19	0,50		
PETZENKIRCHEN	Austria	48,15	15,15	-8,94	0,75		
PIAN DELL'ELMO	Italy	43,32	13,12	-9,23			
PIANO BATTAGLIA	Italy	37,54	14,03	-8,62			
PICO ALTO	Portugal	38,73	-27,22	-4,12	0,47	14,7	2,9
PISA (CENTRAL)	Italy	43,71	10,40	-5,39	0,26	14,9	0,7
PODERSDORF	Austria	47,85	16,85				
POHANG	South Korea	36,03	129,38	-7,77	0,88	13,3	0,6
POND INLET (N.W.T.)	Canada	72,40	-78,00	-23,86	0,05	-16,4	1,9
PONTA DELGADA (AZORES ISL.)	Portugal	37,77	-25,65	-4,07	0,80	17,2	0,9
PONTE LECCIA	France	42,48	9,20	-8,26			
PORANO	Italy	42,72	12,12	-6,63	0,35		
PORTALEGRE	Portugal	39,17	-7,25	-5,85	0,63	15,9	0,6
PORTO	Portugal	41,08	-8,36	-4,63	0,72	15,2	0,4
PORTO ALEGRE	Brazil	-30,08	-51,18	-4,73	0,61	19,4	0,4

Localité	Pays	Latitude (°N)	Longitude (°E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
PORTO VELHO	Brazil	-8,77	-63,92	-6,83	1,01	24,9	0,6
PRETORIA	South Africa	-25,73	28,18	-3,64	1,16	17,7	0,6
PRINS CHRISTIANS SUND (GREENLAND)	Denmark	60,02	-43,07	-11,17		0,8	
PRODHROMOS	Cyprus	34,95	32,83	-6,55		13,4	
PUERTO HUMO	Costa Rica	10,18	-85,21	-6,45			
PUERTO MADRYN	Argentina	-42,48	-65,05	-8,04	0,80	13,2	0,8
PUERTO MONTT (LA CHAMIZA)	Chile	-41,47	-72,93	-6,91	0,84	9,6	1,0
PUHAGAN (SOUTHERN NEGROS G. F.)	Philippines	9,29	123,17	-6,36	1,16		
PUNTA ARENAS	Chile	-53,00	-70,51	-9,31	1,10	6,0	0,4
PUNTARENAS	Costa Rica	9,58	-84,50	-8,39		27,6	
PURMAMARCA	Argentina	-23,75	-65,50	-7,91	4,24	18,0	0,1
PUSCHINO	Russia	54,18	158,02	-17,02	1,58		
PUTTALAM	Sri Lanka	8,02	79,50	-4,80		27,9	
QIQIHAR	China	47,23	123,55	-10,60	0,67	4,5	0,9
RACKSUND	Sweden	66,03	17,38				
RAFAH	Egypt	31,18	20,87	-3,85		20,6	
RAROTONGA - COOK ISL.	New Zealand	-21,20	-159,80	-4,40	0,69	24,3	0,4
RAS MUNEEF	Jordan	32,37	35,75	-6,65	0,60		
REGENSBURG	Germany	49,02	12,07	-9,34	1,10	8,7	0,8
RESOLUTE BAY (CANADIAN ARCTIC)	Canada	74,72	-94,98	-24,11	0,84	-16,1	1,4
REYKJAVIK	Island	64,13	-21,93	-8,10	0,73	4,6	0,5
RHODES (MARITSAI)	Greece	36,38	28,10	-4,66	0,19	18,9	0,6
RIGA	Latvia	56,97	24,07	-9,72	1,05	6,4	1,2
RIO BRANCO	Brazil	-9,98	-67,82	-7,14	1,51		
RIO DE JANEIRO	Brazil	-22,90	-43,17	-4,35	1,15	23,7	0,5
RIVO	Italy	46,05	13,03	-8,72	0,05		
RJAZAN	Russia	54,37	39,43	-10,51	1,04	6,3	2,5
ROMA UNIVERSITA	Italy	41,90	12,50	-5,51	0,23		
ROSTOV-NA-DONU	Russia	47,25	39,82	-9,07	2,61	9,8	1,0
ROTHERA POINT	Great Britain	-67,57	-68,13	-13,47	0,64	-3,8	1,0
RYORI	Japan	39,02	141,50	-8,60	1,08	9,5	2,2
S. PETERSBURG	Russia	59,58	30,18	-11,15	0,92	5,6	1,6
SACRAMENTO	Costa Rica	10,06	-84,07	-8,56			
SALAGIRI	India	18,19	79,44	-5,04			
SALTA	Argentina	-24,78	-65,40	-6,07	1,33	17,3	1,9
SALUGGIA	Italy	45,23	8,03				
SALVADOR (ONDINA)	Brazil	-13,00	-38,52	-1,64	0,42	25,2	0,4
SAMBALORAN (LEYTE GEOTHERM. F.)	Philippines	11,15	124,64	-7,39			

Localité	Pays	Latitude (°N)	Longitude (°E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
SAN ANDRES	Argentina	-34,57	-58,55	-3,46	0,23		
SAN JUAN (PUERTO RICO)	USA	18,43	-66,00	-1,98	0,45	26,7	0,5
SAN LUIS	Argentina	-33,30	-66,35	-5,16		18,1	1,0
SAN PELLEGRINO IN ALPI	Italy	44,18	10,42	-7,67	0,38		
SAN SALVADOR (ILOPANGO)	El Salvador	13,70	-89,12	-6,68	1,36	23,2	0,4
SANTA BARBARE IGREJA	Portugal	38,70	-27,34	-3,49	0,35	17,5	2,9
SANTA CRUZ DE TENERIFE	Spain	28,45	-16,25	-1,94		21,9	
SANTA FE	Argentina	-31,75	-60,73	-5,73	0,69	18,8	
SANTA MARIA	Costa Rica	10,20	-85,15	-5,83	0,62		
SANTA MARIA (CALIFORNIA)	USA	34,90	-120,45	-5,88	1,48	13,5	0,6
SANTA MARIA DI LEUCA	Italy	39,82	18,47	-4,92			
SANTA ROSA	Costa Rica	10,19	-85,47	-8,62			
SANTANA	Dominican Rep.	18,47	-70,02	-4,01	0,29	26,3	
SANTANDER	Spain	43,48	-3,80	-6,07		14,8	0,1
SANTAREM	Brazil	-2,43	-54,72	-5,41			
SANTIAGO	Chile	-33,45	-70,70	-7,71	2,36	11,3	1,3
SANTIAGO DEL ESTERO	Argentina	-27,78	-64,27	-5,53	2,06	19,5	0,4
SAO GABRIEL	Brazil	-0,13	-67,08	-4,45	0,93	25,5	0,2
SAO LUIZ	Brazil	-2,60	-44,23	-2,69			
SAO PAULO	Brazil	-23,67	-46,63				
SAO TOME (ATLANTIC O.)	Sao Tome	0,38	6,72	-3,48	1,04	25,2	0,3
SARATOV	Russia	51,34	46,02	-11,52	1,82	6,6	1,5
SCILLATO	Italy	37,53	14,00	-7,19		13,4	2,4
SCORESBYSUND (GREENLAND)	Denmark	70,50	-22,00	-13,35	0,95	-7,8	0,7
SENYURT (ERZURUM)	Turkey	39,38	41,01	-9,86	0,75		
SERRA CUME	Portugal	38,71	-27,11	-3,73	0,83	15,4	2,9
SERRA DE SANTA BARBARA	Portugal	38,73	-27,31	-4,05	0,36	11,8	2,5
SERRETINHA	Portugal	38,65	-27,15	-3,86	0,45	18,5	3,3
SFAX	Tunisia	34,43	10,41	-4,13	1,15	20,4	1,8
SHIJIAZHANG	China	38,02	114,25	-8,17	1,41	14,2	1,6
SHILLONG	India	25,57	91,88	-6,05	2,15	16,8	0,4
SHOUBAK	Jordan	30,27	35,58	-6,15	0,08		
SIDI BARRANI	Egypt	31,62	25,95	-3,71	0,94	19,5	0,3
SIMCOE (ONTARIO)	Canada	42,85	-80,27	-9,23	1,01	9,3	2,7
SINGAPORE (AIRPORT)	Singapore	1,35	103,90	-7,26	0,49	26,3	0,2
ST. HELENA (ATLANTIC O.)	Great Britain	-15,97	-5,70	-1,40	0,14	17,1	0,7

Localité	Pays	Latitude (°N)	Longitude (°E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
STA MARIA DA SERRA	Brazil	-22,66	-48,06	-4,46	1,09		
STANLEY FALKLAND ISLAND	Great Britain	-51,70	-57,87	-8,09	0,58	5,7	0,3
STE. AGATHE (QUEBEC)	Canada	46,05	-74,28	-12,45	1,09	4,4	3,1
STOCKHOLM	Sweden	59,19	18,02				
STUTT GART (CANNSTATT)	Germany	48,83	9,20	-8,04	0,84	9,9	1,1
SUWIEDA	Syria	32,49	36,44	-7,20		8,6	0,2
TAASTRUP	Denmark	55,67	12,30	-9,88	0,39		
TAGUAC GUAM IS. (PACIFIC O.)	USA	13,55	144,83	-5,04	0,91	25,9	0,2
TAIYUAN	China	37,78	112,55	-8,89	0,35	10,4	0,6
TAMBOV	Russia	52,44	41,28	-10,28	0,78	7,8	1,7
TARANTO	Italy	40,52	17,23	-5,27			
TARAWA (PACIFIC O.)	Kiribati	1,35	172,92	-6,26		28,3	
TARTOUS	Syria	34,88	35,88	-5,10		13,9	0,1
TASHKENT	Uzbekistan	41,27	69,27	-7,00		14,8	
TAUS	Costa Rica	9,46	-83,43	-7,16			
TEHERAN	Iran	35,68	51,32	-5,87	2,45	16,7	0,9
TEMUCO	Chile	-38,46	-72,38	-7,25	1,00	10,8	0,3
THE PAS (MANITOBA)	Canada	53,97	-101,10	-16,43	1,48	0,8	2,4
THESSALONIKI	Greece	40,67	22,96	-7,53		16,9	
THISSION	Greece	37,97	23,72	-6,09		18,5	
THONON-LES-BAINS	France	46,22	6,28	-9,50	0,85	10,6	0,7
THULE (GREENLAND)	Denmark	76,52	-68,83	-22,91	0,98	-11,3	0,9
TIANJIN	China	39,06	117,10	-7,68	0,48	14,8	1,8
TICALA (SOUTHERN NEGROS G. F.)	Philippines	9,31	123,20	-6,79	1,63		
TOKYO	Japan	35,68	139,77	-7,28	0,78	15,5	0,5
TONGKOL	Indonesia	-6,15	106,80	-6,43			
TORSO	Sweden	58,43	14,08				
TORTOSA	Spain		40,82	-0,48	-5,05	0,8	18,1
TRIER	Germany	49,75	6,70	-7,45	0,69	9,7	0,8
TRIESTE	Italy	45,39	13,45	-6,84	0,09	14,2	0,2
TRUK (EASTERN CAROLINE ISL. PACIFIC O.)	USA	7,47	151,85	-5,30	0,69	27,4	0,2
TRURO (NOVA SCOTIA)	Canada	45,37	-63,27	-9,42	0,82	7,0	3,4
TUCUMAN	Argentina	-26,82	-65,22	-3,32			
TUNDLA BUZURG	India	18,32	79,47	-4,34			
TUNIS (CARTHAGE)	Tunisia	36,83	10,23	-4,38	0,91	18,3	0,7
UAUPES	Brazil	-0,20	-67,10	-4,13	1,18		
ULAN BATOR	Mongolia	47,56	106,59	-10,01	2,27	0,1	1,5
UNIVERSITA CALABRIA	Italy	39,40	16,23	-6,86			

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
UPPER MAHIAO (LEYTE GEOTHERMAL F.)	Philippines	11,13	124,66	-6,90			
USHUAIA	Argentina	-54,78	-68,28	-11,01	0,70	6,2	0,8
UZHCURRUMI	Ecuador	-3,25	-79,23	-3,76	0,93		
VALENCIA	Spain	39,47	-0,38	-5,08	0,42	18,9	0,4
VALENTIA (OBSERVATORY)	Ireland	51,93	-10,25	-5,53	0,61	11,1	2,4
VALLADOLID	Spain	41,63	-4,77	-7,82	0,59	12,8	0,1
VALPARAISO	Chile	-33,01	-71,38	-5,64		12,9	0,9
VERACRUZ	Mexico	19,20	-96,13	-3,80	1,79	24,9	1,1
VERNADSKY	Ukraine	-65,25	-64,27	-10,55	1,34	-3,6	1,3
VICTORIA (B.C.)	Canada	48,65	-123,43	-10,65	1,06	11,2	1,9
VIENNA (HOHE WARTE)	Austria	48,25	16,37	-9,80	1,12	10,2	0,8
VILA REAL	Portugal	41,19	-7,44	-6,56	0,38	14,3	0,3
VILLACHER ALPE	Austria	46,60	13,67	-10,77	0,85		
VOLOGDA	Russia	59,17	39,52	-12,69	1,52	4,0	1,4
WACO (TEXAS)	USA	31,62	-97,22	-4,03	0,76	19,4	0,6
WAKE ISLAND (PACIFIC O.)	USA	19,28	166,65	-1,96	0,94	26,7	0,4
WALLA	Jordan	31,72	35,78				
WALLINGFORD	Great Britain	51,60	-1,10	-7,27	0,55	10,1	0,7
WASSERKUPPE RHOEN	Germany	50,50	9,95	-9,59	0,50	5,3	0,9
WEATHERSHIP E (ATLANTIC O.)	USA	35,00	-48,00	-3,36	1,07	20,2	0,6
WEATHERSHIP V (PACIFIC O.)	USA	31,00	164,00	-4,26	0,60	19,0	0,4
WEIL AM RHEIN	Germany	47,30	7,40	-8,42	0,56	10,6	0,9
WHITEHORSE (YUKON)	Canada	60,72	-135,07	-21,34	0,96	-0,3	1,1
WIERINGERWERF	Netherlands	52,80	5,05	-7,07	0,52	9,9	
WINDHOEK	Namibia	-22,57	17,10	-4,57	2,39	19,2	0,7
WUERZBURG	Germany	49,80	9,90	-8,24	0,77	9,6	0,9
WUHAN	China	30,62	114,13	-6,36	2,14	17,6	3,3
WULUMUQI	China	43,78	87,62	-10,72	1,71	8,0	2,0
WYNYARD (SASK.)	Canada	51,77	-104,20	-15,73	1,63	2,9	2,5
XIAN	China	34,30	108,93	-7,05	1,89	13,0	1,2
YANGOON	Myanmar	16,77	96,17	-4,34	0,33	27,2	0,1
YANTAI	China	37,53	121,40	-7,00	0,68	12,9	0,4
YAP (WESTERN CAROLINE ISL. PACIFIC O.)	USA	9,49	138,09	-5,56	0,68	27,1	0,2
YARMOUK UNI	Jordan	32,55	35,85				
YELLOWKNIFE (N.W.T.)	Canada	62,28	-114,27	-20,54	1,07	-5,1	0,9
YINCHUAN	China	38,29	106,13	-6,62	1,73	8,7	0,2
ZAGREB	Croatia	45,49	15,59	-8,51	0,87	12,0	1,0

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	SD	Température (°C)	SD
ZANNONE ISLAND	Italy	40,97	13,05	-5,29	0,21		
ZARAGOZA AEROPUERTO	Spain	41,65	-1,65	-6,06	0,28	15,8	
ZHANGYE	China	38,93	100,43	-6,01	1,46	9,0	2,4
ZHENGZHOU	China	34,72	113,65	-7,21	1,44	13,6	1,5
ZUNYI	China	27,70	106,88	-8,35	1,04	15,5	0,4



**ANNEXE A.2 –  $\delta^{18}\text{O}$  et température des eaux de surface océaniques d'après des données de :**

**APPENDIX A.2 –  $\delta^{18}\text{O}$  and temperature of oceanic surface waters after data from :**

Aharon & Chappell (1986); Anders & Sarnthein (2000); Andrie & Merlivat (1989); Archambeau *et al.* (1998); Ashi *et al.* (1994 ; 1997); Benway & Mix (2004); Boiseau *et al.* (1998); Cole (1992); Craig & Gordon (1965); Delaygue *et al.* (2001); Duplessy (1970); Duplessy *et al.* (1981); Eicken (1998); Ekwurzel *et al.* (2001); Fairbanks *et al.* (1982); Frew *et al.* (1995); Ganssen & Kroon (1991); Gillikin (2005); Grossman (1984); Hillaire-Marcel & Rochon (1991); Horibe & Ogura (1968); Jacobs *et al.* (1996 ; 2005); Kallel (1985); Kang *et al.* (1992 ; 1994); Khatiwala *et al.* (1999); Kohfeld *et al.* (1996); Laube-L'Enfant (1996); Mackensen *et al.* (1996); Mackensen (2001); Meredith *et al.* (1999 ; 2001); Oba (1988); Ostlund & Hut (1984); Ostlund *et al.* (1987a ; 1987b); Ostlund & Grall (1993); Pierre *et al.* (1986 ; 1991 ; 1994); Pierre (1999); Polyak *et al.* (2003); Potter & Paren (1985); Risebrobakken *et al.* (2003); Schmidt *et al.* (1997 ; 1999); Schriber *et al.* (1974); Shi-Ying (1991); Srivastava *et al.* (2007); Stahl & Rinow (1973); Stenni *et al.* (1995); Sutherland *et al.* (2009); Vetshteyn *et al.* (1974); Watanabe *et al.* (2001); Weiss *et al.* (1979); Wellington *et al.* (1996); Weppernig *et al.* (1996); Yobbi (1992)

Latitude	SST (°C)	SD	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (V-SMOW ‰)	SD
85 à 90°S				
80 à 85°S				
75 à 80°S	-1.81	0.08	-0.4	0.1
70 à 75°S	-1.60	0.55	-0.4	0.1
65 à 70°S	-1.04	0.73	-0.3	0.1
60 à 65°S	0.50	1.12	-0.3	0.1
55 à 60°S	2.92	1.64	-0.3	0.1
50 à 55°S	4.07	2.60	-0.2	0.2
45 à 50°S	7.55	2.43	-0.2	0.2
40 à 45°S	13.28	3.08	0.1	0.3
35 à 40°S	18.91	2.74	0.5	0.2
30 à 35°S	20.68	3.02	0.6	0.2
25 à 30°S	24.96	0.21	0.7	0.2
20 à 25°S	26.06	1.25	0.7	0.3
15 à 20°S	27.04	1.64	0.9	0.3
10 à 15°S	27.57	1.57	0.6	0.2
5 à 10°S	27.27	0.72	0.3	0.2
0 à 5°S	26.30	2.08	0.4	0.2
0 à 5°N	26.66	1.90	0.4	0.2
5 à 10°N	27.53	0.73	0.1	0.4
10 à 15°N	27.06	1.41	0.3	0.4
15 à 20°N	26.88	2.39	0.7	0.4
20 à 25°N	24.05	4.53	0.7	0.8
25 à 30°N	25.03	3.30	1.1	0.7
30 à 35°N	21.06	4.42	0.3	0.7
35 à 40°N	19.48	4.70	1.1	0.7
40 à 45°N	15.62	5.56	1.1	0.4
45 à 50°N	11.82	1.55	-0.7	0.1
50 à 55°N	10.99	6.25	-0.8	0.6
55 à 60°N	5.75	3.40	-0.1	0.4
60 à 65°N	4.05	4.29	-0.6	0.7
65 à 70°N	3.72	3.78	-0.9	0.9
70 à 75°N	3.25	4.00	-0.5	1.4
75 à 80°N	1.39	2.40	-0.5	0.9
80 à 85°N	-1.14	1.03	-1.8	1.5
85 à 90°N	-1.72	0.08	-3.0	0.7

**ANNEXE A.3 – Valeurs mensuelles hivernales de  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations et de température de l'air de 72 stations d'Europe et d'Amérique du Nord du réseau GNIP/ISOHIS (IAEA/WMO, 2006).**

**APPENDIX A.3 – Winter monthly mean  $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$  and air temperature from 72 European and North American stations of the GNIP/ISOHIS network (IAEA/WMO, 2006).**

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	Altitude (m)	Mois	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	Température (°C)
ALERT (N.W.T.)	Canada	82,30	-62,20	62	12	-36,67	-31,1
					1	-33,94	-33,3
					2	-35,73	-32,3
AMDERMA	Russia	69,46	61,41	53	12	-19,71	-15,6
					1	-18,93	-21,0
					2	-18,14	-20,5
ARKHANGELSK	Russia	64,58	40,50	13	12	-19,56	-9,7
					1	-18,95	-14,1
					2	-17,24	-11,9
ATIKOKAN (ONTARIO)	Canada	48,75	-91,62	393	12	-22,52	-14,9
					1	-26,09	-19,8
					2	-23,24	-14,4
BAD SALZUFLEN	Germany	52,10	8,73	100	12	-9,68	3,3
					1	-8,93	1,7
					2	-9,70	2,3
BEEK	Netherlands	50,92	5,78	111	12	-8,42	3,9
					1	-8,56	1,4
					2	-8,48	1,2
BERLIN	Germany	52,47	13,40	50	12	-10,24	1,6
					1	-10,01	0,6
					2	-9,26	1,0
BERN	Switzerland	46,92	7,50	511	12	-12,39	0,5
					1	-12,86	-0,5
					2	-11,79	1,0
BRAUNSCHWEIG	Germany	52,30	10,45	88	12	-8,94	2,4
					1	-8,64	1,4
					2	-7,61	1,8
BREST	Belarus	52,07	23,41	142	12	-13,21	-0,5
					1	-14,26	-3,1
					2	-13,93	-2,7
BREST PLOUZANE	France	48,36	-4,57	80	12	-5,60	7,7
					1	-5,22	6,7
					2	-3,83	7,6
CHICAGO (MIDWAY ILLINOIS)	USA	41,78	-87,75	189	12	-10,27	-2,0
					1	-13,83	-5,8
					2	-11,10	-3,2
CUXHAVEN	Germany	53,87	8,72	12	12	-8,39	3,2
					1	-8,36	2,2
					2	-7,69	2,4
DANMARKSHAVN (GREENLAND)	Denmark	76,46	-18,40	12	12	-19,92	-22,9
					1	-22,00	-22,9
					2	-16,73	-23,1
DE BILT	Netherlands	52,10	5,18	2	12	-8,12	3,9
					1	-8,19	2,2
					2	-8,35	2,3
DE KOOY	Netherlands	52,93	4,78	1	12	-7,70	4,4
					1	-7,85	1,3
					2	-7,97	0,8

## Annexes

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	Altitude (m)	Mois	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	Température (°C)
EMMERICH	Germany	51,83	6,60	43	12	-8,91	3,8
					1	-7,96	2,8
					2	-8,01	3,0
EUREKA (N.W.T.)	Canada	80,00	-85,56	10	12	-39,30	-34,5
					1	-38,02	-39,8
					2	-35,66	-38,0
GARMISCH-PARTENKIRCH	Germany	47,48	11,07	720	12	-14,59	-1,5
					1	-14,21	-2,3
					2	-13,55	-0,8
GILZE-RIJEN	Netherlands	51,57	4,93	11	12	-8,63	5,3
					1	-8,29	1,7
					2	-8,52	0,4
GOOSE BAY (NEWFOUNDLAND)	Canada	53,32	-60,42	46	12	-17,77	-10,9
					1	-20,62	-15,8
					2	-22,24	-13,6
GOR'KIJ	Russia	56,13	43,49	82	12	-15,43	-6,4
					1	-17,27	-9,7
					2	-13,88	-8,6
GRIMSEL	Switzerland	46,57	8,33	1950	12	-15,99	-4,1
					1	-16,67	-5,5
					2	-16,27	-5,5
GROENNEDAL (GREENLAND)	Denmark	61,22	-48,12	27	12	-11,97	-4,0
					1	-13,13	-4,4
					2	-12,84	-4,5
GRONINGEN	Netherlands	53,23	6,55	1	12	-8,80	3,7
					1	-8,93	2,2
					2	-9,35	2,7
GUTTANNEN	Switzerland	46,65	8,30	1055	12	-15,79	-0,6
					1	-16,50	-1,5
					2	-14,93	-1,0
HALL BEACH (N.W.T.)	Canada	68,47	-81,15	8	12	-33,16	-28,4
					1	-36,01	-32,5
					2	-33,34	-34,3
HOF-HOHENSAAS	Germany	50,32	11,88	567	12	-10,90	-0,2
					1	-10,81	-1,7
					2	-10,76	-0,5
HOHENPEISSENBERG	Germany	47,80	11,02	977	12	-14,21	0,2
					1	-14,01	-0,9
					2	-14,70	-0,7
KALININ	Russia	56,54	35,54	31	12	-16,73	-6,4
					1	-16,17	-8,8
					2	-17,16	-9,1
KARLSRUHE	Germany	49,02	8,38	120	12	-10,23	3,3
					1	-9,63	2,2
					2	-9,46	2,9
KEYWORTH	Great-Britain	52,88	-1,08	60	12	-9,16	4,3
					1	-9,00	4,7
					2	-9,23	4,6

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	Altitude (m)	Mois	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	Température (°C)
KIROV	Russia	58,39	49,37	164	12	-15,60	-9,5
					1	-17,65	-12,8
					2	-16,46	-10,3
KOBLENZ	Germany	50,35	7,58	97	12	-10,26	3,6
					1	-8,41	3,1
					2	-8,81	3,2
KONSTANZ	Germany	47,68	9,18	447	12	-12,61	2,0
					1	-12,34	0,3
					2	-12,61	1,5
KRAKOW (WOLA JUSTOWSKA)	Poland	50,07	19,88	205	12	-13,00	-0,6
					1	-12,57	-2,0
					2	-13,03	-1,0
LEIPZIG	Germany	51,35	12,43	125	12	-11,43	1,6
					1	-10,69	0,6
					2	-10,57	1,1
LIPTOVSKY MIKULAS-ONDRASOVA	Slovakia	49,12	19,73	570	12	-14,66	-2,6
					1	-13,59	-2,6
					2	-14,37	-1,9
LISTA	Norway	58,10	6,57	13	12	-8,13	2,5
					1	-7,46	0,8
					2	-7,00	0,2
LOCARNO	Switzerland	46,17	8,78	379	12	-11,75	4,2
					1	-13,57	3,1
					2	-13,14	4,3
L'VOV	Ukraine	49,49	23,57	329	12	-13,47	-0,6
					1	-13,77	-3,5
					2	-15,27	-3,1
MEIRINGEN	Switzerland	46,73	8,20	632	12	-14,96	0,2
					1	-15,36	-0,4
					2	-14,77	0,8
MINSK	Belarus	52,52	27,32	225	12	-15,01	-3,4
					1	-15,18	-5,8
					2	-13,22	-7,1
MOSCOW	Russia	55,75	37,57	157	12	-16,71	-4,7
					1	-16,01	-10,6
					2	-15,22	-6,9
MURMANSK	Russia	68,58	33,03	46	12	-16,39	-10,6
					1	-16,70	-12,3
					2	-15,08	-9,0
NAIMAKKA	Sweden	68,41	22,21	403	12	-20,40	-8,9
					1	-21,46	-14,5
					2	-19,06	-11,6
NEUHERBERG	Germany	48,15	11,33	489	12	-12,97	0,3
					1	-12,30	-0,4
					2	-12,74	1,4
NORD (GREENLAND)	Denmark	81,60	-16,67	35	12	-29,23	-28,1
					1	-28,93	-30,5
					2	-30,90	-31,0

## Annexes

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	Altitude (m)	Mois	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	Température (°C)
ODESSA	Ukraine	46,48	30,63	64	12	-10,54	2,5
					1	-10,80	-2,0
					2	-13,80	-1,2
OTTAWA (ONTARIO)	Canada	45,32	-75,67	114	12	-16,10	-7,1
					1	-16,63	-10,8
					2	-15,90	-8,9
PECHORA	Russia	56,07	57,06	56	12	-21,06	-15,8
					1	-20,62	-19,0
					2	-19,55	-16,8
PERM	Russia	58,01	56,18	161	12	-16,73	-10,3
					1	-19,52	-14,4
					2	-18,03	-12,3
PETZENKIRCHEN	Austria	48,15	15,15	252	12	-13,61	-0,8
					1	-13,97	-0,6
					2	-12,07	1,4
REGENSBURG	Germany	49,02	12,07	377	12	-11,49	0,0
					1	-11,96	-0,7
					2	-11,78	-0,2
RESOLUTE BAY (CANADIAN ARCTIC)	Canada	74,72	-94,98	67	12	-33,03	-24,5
					1	-35,07	-34,0
					2	-34,98	-33,0
RIGA	Latvia	56,97	24,07	3	12	-11,85	-2,9
					1	-12,32	-5,3
					2	-10,30	-5,5
RJAZAN	Russia	54,37	39,43	135	12	-14,28	-6,2
					1	-15,36	-8,1
					2	-15,05	-8,0
S. PETERSBURG	Russia	59,58	30,18	4	12	-14,35	-4,7
					1	-14,43	-7,0
					2	-13,28	-5,9
SIMCOE (ONTARIO)	Canada	42,85	-80,27	240	12	-13,10	-2,4
					1	-17,07	-7,4
					2	-14,19	-5,6
STE. AGATHE (QUEBEC)	Canada	46,05	-74,28	395	12	-17,89	-9,6
					1	-18,67	-14,2
					2	-15,69	-10,6
STUTTGART (CANNSTATT)	Germany	48,83	9,20	315	12	-10,49	1,6
					1	-10,17	1,0
					2	-10,12	2,0
THONON-LES-BAINS	France	46,22	6,28	385	12	-12,12	3,0
					1	-12,28	1,8
					2	-11,79	3,0
THULE (GREENLAND)	Denmark	76,52	-68,83	77	12	-28,42	-23,2
					1	-31,17	-24,2
					2	-28,63	-23,7
TRIER	Germany	49,75	6,70	273	12	-9,32	2,6
					1	-8,08	1,8
					2	-8,22	2,1

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	Altitude (m)	Mois	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	Température (°C)
TRURO (NOVA SCOTIA)	Canada	45,37	-63,27	40	12	-11,55	-2,4
					1	-12,17	-6,2
					2	-12,07	-5,5
VALENTIA (OBSERVATORY)	Ireland	51,93	-10,25	9	12	-6,10	9,2
					1	-6,46	6,9
					2	-6,10	6,9
VIENNA (HOHE WARTE)	Austria	48,25	16,37	203	12	-14,22	1,0
					1	-13,89	-0,4
					2	-13,25	1,5
VOLOGDA	Russia	59,17	39,52	118	12	-16,34	-8,7
					1	-18,73	-13,4
					2	-17,49	-10,2
WALLINGFORD	Great-Britain	51,60	-1,10	48	12	-8,48	5,4
					1	-8,34	4,5
					2	-8,14	4,8
WASSERKUPPE RHOEN	Germany	50,50	9,95	921	12	-10,76	-1,4
					1	-10,49	-2,2
					2	-10,61	-2,3
WEIL AM RHEIN	Germany	47,30	7,40	249	12	-11,09	2,0
					1	-10,33	2,3
					2	-10,90	2,9
WUERZBURG	Germany	49,80	9,90	259	12	-10,72	1,5
					1	-9,65	0,8
					2	-10,14	1,4



**ANNEXE A.4 – Valeurs mensuelles estivales de  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations et de température de l'air de 72 stations d'Europe et d'Amérique du Nord du réseau GNIP/ISOHIS (IAEA/WMO, 2006).**

**APPENDIX A.4 – Summer monthly mean  $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$  and air temperature from 72 European and North American stations of the GNIP/ISOHIS network (IAEA/WMO, 2006).**

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	Altitude (m)	Mois	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	Température (°C)
ALERT (N.W.T.)	Canada	82,30	-62,20	62	6	-23,97	0,0
					7	-22,70	4,0
					8	-23,91	0,2
AMDERMA	Russia	69,46	61,41	53	6	-12,85	2,1
					7	-12,13	7,0
					8	-11,72	6,3
ARKHANGELSK	Russia	64,58	40,50	13	6	-10,08	12,7
					7	-7,62	15,8
					8	-10,73	12,9
ATIKOKAN (ONTARIO)	Canada	48,75	-91,62	393	6	-9,68	14,1
					7	-8,63	17,6
					8	-9,30	15,7
BAD SALZUFLEN	Germany	52,10	8,73	100	6	-6,84	15,4
					7	-6,20	17,6
					8	-6,92	17,6
BEEK	Netherlands	50,92	5,78	111	6	-6,51	15,3
					7	-5,69	17,7
					8	-5,49	17,0
BERLIN	Germany	52,47	13,40	50	6	-7,78	16,9
					7	-6,85	18,7
					8	-7,07	18,1
BERN	Switzerland	46,92	7,50	511	6	-8,25	15,3
					7	-6,92	18,1
					8	-6,12	17,5
BRAUNSCHWEIG	Germany	52,30	10,45	88	6	-6,98	15,6
					7	-5,97	17,7
					8	-6,74	17,3
BREST	Belarus	52,07	23,41	142	6	-7,55	16,4
					7	-8,87	17,9
					8	-5,97	17,6
BREST PLOUZANE	France	48,36	-4,57	80	6	-4,25	14,8
					7	-2,91	16,3
					8	-4,37	17,0
CHICAGO (MIDWAY ILLINOIS)	USA	41,78	-87,75	189	6	-3,12	21,3
					7	-3,20	23,6
					8	-3,36	22,9
CUXHAVEN	Germany	53,87	8,72	12	6	-6,35	14,9
					7	-6,24	17,0
					8	-6,59	16,9
DANMARKSHAVN (GREENLAND)	Denmark	76,46	-18,40	12	6	-15,81	0,9
					7	-14,23	4,0
					8	-14,21	2,4
DE BILT	Netherlands	52,10	5,18	2	6	-6,22	15,2
					7	-6,75	17,3
					8	-5,64	16,8
DE KOOY	Netherlands	52,93	4,78	1	6	-6,58	13,9
					7	-7,12	16,6
					8	-5,78	16,4

## Annexes

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	Altitude (m)	Mois	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	Température (°C)
EMMERICH	Germany	51,83	6,60	43	6	-6,67	15,6
					7	-5,86	17,8
					8	-5,95	17,1
EUREKA (N.W.T.)	Canada	80,00	-85,56	10	6	-24,24	2,7
					7	-17,83	5,7
					8	-21,81	2,8
GARMISCH-PARTENKIRCH	Germany	47,48	11,07	720	6	-8,06	14,1
					7	-7,10	16,2
					8	-7,72	15,7
GILZE-RIJEN	Netherlands	51,57	4,93	11	6	-6,51	14,8
					7	-7,07	17,2
					8	-5,62	16,7
GOOSE BAY (NEWFOUNDLAND)	Canada	53,32	-60,42	46	6	-13,07	11,1
					7	-12,74	15,1
					8	-11,69	14,4
GOR'KIJ	Russia	56,13	43,49	82	6	-9,59	17,1
					7	-9,35	18,9
					8	-11,01	16,3
GRIMSEL	Switzerland	46,57	8,33	1950	6	-12,15	6,2
					7	-10,11	9,4
					8	-9,68	9,6
GROENNEDAL (GREENLAND)	Denmark	61,22	-48,12	27	6	-10,68	6,4
					7	-10,37	7,9
					8	-12,80	7,6
GRONINGEN	Netherlands	53,23	6,55	1	6	-6,50	15,3
					7	-6,22	17,0
					8	-6,64	17,5
GUTTANNEN	Switzerland	46,65	8,30	1055	6	-10,50	12,2
					7	-8,16	14,8
					8	-8,14	14,5
HALL BEACH (N.W.T.)	Canada	68,47	-81,15	8	6	-19,61	1,0
					7	-14,57	6,7
					8	-17,67	4,9
HOF-HOHENSAAS	Germany	50,32	11,88	567	6	-7,96	13,6
					7	-7,11	16,0
					8	-7,01	16,1
HOHENPEISSENBERG	Germany	47,80	11,02	977	6	-9,61	12,8
					7	-8,09	15,4
					8	-7,96	15,2
KALININ	Russia	56,54	35,54	31	6	-9,20	16,4
					7	-9,37	17,2
					8	-8,18	15,6
KARLSRUHE	Germany	49,02	8,38	120	6	-6,48	17,7
					7	-5,57	20,2
					8	-5,31	20,3

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	Altitude (m)	Mois	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	Température (°C)
KEYWORTH	Great-Britain	52,88	-1,08	60	6	-6,63	14,4
					7	-6,01	17,2
					8	-5,96	16,8
KIROV	Russia	58,39	49,37	164	6	-10,45	16,6
					7	-9,71	18,5
					8	-11,47	15,3
KOBLENZ	Germany	50,35	7,58	97	6	-5,40	17,9
					7	-4,56	19,4
					8	-5,14	18,9
KONSTANZ	Germany	47,68	9,18	447	6	-7,88	16,6
					7	-6,66	19,0
					8	-6,79	18,6
KRAKOW (WOLA JUSTOWSKA)	Poland	50,07	19,88	205	6	-6,92	16,6
					7	-7,78	18,1
					8	-7,08	17,4
LEIPZIG	Germany	51,35	12,43	125	6	-7,99	15,8
					7	-6,84	17,9
					8	-6,53	18,0
LIPTOVSKY MIKULAS-ONDRASOVA	Slovakia	49,12	19,73	570	6	-6,79	15,9
					7	-6,91	17,4
					8	-7,43	17,2
LISTA	Norway	58,10	6,57	13	6	-5,20	12,5
					7	-5,85	13,8
					8	-6,49	14,7
LOCARNO	Switzerland	46,17	8,78	379	6	-6,76	18,4
					7	-5,25	21,3
					8	-5,55	20,6
L'VOV	Ukraine	49,49	23,57	329	6	-7,90	15,5
					7	-7,83	17,7
					8	-7,59	16,5
MEIRINGEN	Switzerland	46,73	8,20	632	6	-9,51	14,1
					7	-7,38	16,7
					8	-7,13	16,3
MINSK	Belarus	52,52	27,32	225	7	-8,42	17,3
					8	-9,64	16,3
MOSCOW	Russia	55,75	37,57	157	6	-8,51	17,1
					7	-7,15	19,6
					8	-8,12	17,0
MURMANSK	Russia	68,58	33,03	46	6	-11,17	9,5
					7	-9,57	12,7
					8	-10,45	10,8
NAIMAKKA	Sweden	68,41	22,21	403	6	-13,23	8,4
					7	-11,44	12,4
					8	-11,69	10,7
NEUHERBERG	Germany	48,15	11,33	489	6	-8,26	15,9
					7	-7,42	18,2
					8	-6,78	18,2

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	Altitude (m)	Mois	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	Température (°C)
NORD (GREENLAND)	Denmark	81,60	-16,67	35	6	-18,10	-1,2
					7	-18,58	3,1
					8	-15,25	1,8
ODESSA	Ukraine	46,48	30,63	64	6	-6,35	18,5
					7	-6,98	20,6
					8	-8,28	20,6
OTTAWA (ONTARIO)	Canada	45,32	-75,67	114	6	-8,13	18,1
					7	-7,70	20,7
					8	-7,73	18,9
PECHORA	Russia	56,07	57,06	56	6	-10,14	12,6
					7	-10,40	16,0
					8	-12,27	11,8
PERM	Russia	58,01	56,18	161	6	-9,44	16,2
					7	-9,97	18,0
					8	-11,51	15,1
PETZENKIRCHEN	Austria	48,15	15,15	252	6	-7,22	17,1
					7	-5,66	17,9
					8	-7,10	17,3
REGENSBURG	Germany	49,02	12,07	377	6	-7,91	16,1
					7	-7,13	18,2
					8	-6,98	17,9
RESOLUTE BAY (CANADIAN ARCTIC)	Canada	74,72	-94,98	67	6	-23,08	-0,1
					7	-18,69	4,4
					8	-17,93	1,4
RIGA	Latvia	56,97	24,07	3	6	-7,63	14,7
					7	-8,73	16,9
					8	-8,58	15,7
RJAZAN	Russia	54,37	39,43	135	7	-8,66	18,5
S. PETERSBURG	Russia	59,58	30,18	4	6	-9,88	15,8
					7	-10,26	18,0
					8	-9,90	15,4
SIMCOE (ONTARIO)	Canada	42,85	-80,27	240	6	-7,47	18,2
					7	-5,52	21,3
					8	-6,40	21,3
STE. AGATHE (QUEBEC)	Canada	46,05	-74,28	395	6	-8,91	15,7
					7	-7,66	18,3
					8	-8,18	18,1
STUTTGART (CANNSTATT)	Germany	48,83	9,20	315	6	-6,73	16,7
					7	-5,77	18,7
					8	-5,73	18,3
THONON-LES-BAINS	France	46,22	6,28	385	6	-7,59	17,0
					7	-6,68	19,8
					8	-6,20	19,3
THULE (GREENLAND)	Denmark	76,52	-68,83	77	6	-20,59	1,6
					7	-17,70	4,0
					8	-18,32	3,8

Localité	Pays	Latitude (N)	Longitude (E)	Altitude (m)	Mois	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ (V-SMOW ‰)	Température (°C)
TRIER	Germany	49,75	6,70	273	6	-6,19	16,1
					7	-6,06	18,0
					8	-5,60	17,7
TRURO (NOVA SCOTIA)	Canada	45,37	-63,27	40	6	-7,34	15,2
					7	-7,16	18,3
					8	-5,86	19,5
VALENTIA (OBSERVATORY)	Ireland	51,93	-10,25	9	6	-4,64	13,5
					7	-4,02	15,0
					8	-4,67	15,1
VIENNA (HOHE WARTE)	Austria	48,25	16,37	203	6	-7,72	18,3
					7	-6,68	20,0
					8	-6,72	19,6
VOLOGDA	Russia	59,17	39,52	118	6	-10,08	14,8
					7	-9,59	17,1
					8	-9,79	14,3
WALLINGFORD	Great-Britain	51,60	-1,10	48	6	-5,79	15,0
					7	-5,07	17,5
					8	-5,93	17,4
WASSERKUPPE RHOEN	Germany	50,50	9,95	921	6	-8,82	11,4
					7	-8,20	13,5
					8	-7,51	12,8
WEIL AM RHEIN	Germany	47,30	7,40	249	6	-6,30	17,1
					7	-6,47	19,1
					8	-5,25	18,8
WUERZBURG	Germany	49,80	9,90	259	6	-7,18	16,5
					7	-6,18	18,5
					8	-5,89	18,3

## **Annexe B**

### **Métabolisme : conversion des différentes unités**

→ **Conversion mL $O_2$  ↔ g $O_2$  :**

$$m[gO_2] = \mu \cdot V[mLO_2]$$

Où  $\mu$  est la masse volumique du dioxygène ( $\mu = 1,429$  g/L à 1 atm et 0°C)

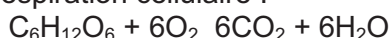
→ **Conversion g $O_2$  ↔ mol $O_2$  :**

$$n[molO_2] = \frac{m[gO_2]}{M}$$

Où M est la masse molaire du dioxygène ( $M = 32$  g/mol)

→ **Conversion en kJ :**

Equation bilan simplifiée de la respiration cellulaire :



Il faut donc 6 moles de dioxygène pour oxyder une mole de glucose. De plus, cette réaction est exergonique (variation d'enthalpie libre :  $\Delta G = -2871$  kJ/mol). On peut donc estimer  $E_{resp}$  l'énergie libérée par la respiration :

$$E_{resp} = n[molO_2] \cdot \Delta G$$

→ **Conversion J ↔ W :**

$$P[W] = \frac{E[J]}{t}$$

Où t est le temps en secondes.

Il existe cependant plusieurs incertitudes dans ce calcul. Tout d'abord, la valeur de la masse volumique du dioxygène dépend de la température. Or la température corporelle des différentes espèces et du milieu dans lequel elles vivent est variable. Il n'est donc pas possible d'utiliser la valeur exacte de  $\mu$ . Une même valeur a donc été prise pour les différents calculs.

Une deuxième incertitude est due au rendement de la respiration qui n'est pas de 100%. En effet, l'oxydation d'une molécule de glucose permet de former 6 ATP, 10 NADH et 2 FADH<sub>2</sub>, ce qui est équivalent, du point de vue énergétique, à 36 ATP (30,5 kJ/mol). Le rendement théorique de la respiration est donc de l'ordre de 63%. Cependant, le rendement réel observé semble être de l'ordre de 40%. Là encore, le choix d'une valeur exacte est problématique.

Les calculs effectués avec une valeur de  $\mu = 1.429$  g/L et un rendement de 100 % donnent des résultats proches de ceux obtenus dans différentes publications. Cependant, le calcul effectué dans ces travaux n'est pas détaillé.



## **Annexe C**

**Article : OXYGEN ISOTOPE FRACTIONATION BETWEEN  
APATITE CARBONATE AND WATER FROM  
EXPERIMENTALLY-PRECIPITATED INORGANIC APATITES  
IN THE RANGE 10°C-37°C.**

Publié dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 2072-2081



## Oxygen isotope fractionation between apatite-bound carbonate and water determined from controlled experiments with synthetic apatites precipitated at 10–37 °C

Christophe Lécuyer<sup>a,\*</sup>, Vincent Balter<sup>b</sup>, François Martineau<sup>a</sup>, François Fourel<sup>a</sup>, Aurélien Bernard<sup>a</sup>, Romain Amiot<sup>a</sup>, Véronique Gardien<sup>a</sup>, Olga Otero<sup>c</sup>, Serge Legendre<sup>a</sup>, Gérard Panczer<sup>d</sup>, Laurent Simon<sup>e</sup>, Rossana Martini<sup>f</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Paléoenvironnements & Paléobiosphère, CNRS UMR 5125, Université Lyon 1, Lyon 69622, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Sciences de la Terre, CNRS UMR 5570, Université Lyon 1 et Ecole Normale Supérieure de Lyon, Lyon 69007, France

<sup>c</sup> IPHEP (Institut international de Paléoprimatologie, Paléontologie humaine: Evolution et Paléoenvironnements), UMR CNRS 6046, Université Poitiers, SFA, 40 avenue du recteur Pineau, F-86022 Poitiers Cedex, France

<sup>d</sup> Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, CNRS UMR 5620, Université Lyon 1, Lyon 69300, France

<sup>e</sup> Laboratoire d'Ecologie des Hydrosystèmes Fluviaux, UMR CNRS 5023, Université Lyon 1, Lyon, Bât. Forel, 69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>f</sup> Département de Géologie et Paléontologie, 13 rue des Maraîchers, CH-1205 Genève, Switzerland

Received 5 June 2009; accepted in revised form 18 December 2009; available online 4 January 2010

### Abstract

The oxygen isotope fractionation between the structural carbonate of inorganically precipitated hydroxyapatite (HAP) and water was determined in the range 10–37 °C. Values of  $1000 \ln \alpha(\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O})$  are linearly correlated with inverse temperature (K) according to the following equation:  $1000 \ln \alpha(\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}) = 25.19 (\pm 0.53) \cdot T^{-1} - 56.47 (\pm 1.81)$  ( $R^2 = 0.998$ ). This fractionation equation has a slightly steeper slope than those already established between calcite and water (O'Neil et al., 1969; Kim and O'Neil, 1997) even though measured fractionations are of comparable amplitude in the temperature range of these experimental studies. It is consequently observed that the oxygen isotope fractionation between apatite carbonate and phosphate increases from about 7.5‰ up to 9.1‰ with decreasing temperature from 37 °C to 10 °C. A compilation of  $\delta^{18}\text{O}$  values of both phosphate and carbonate from modern mammal teeth and bones confirms that both variables are linearly correlated, despite a significant scattering up to 3.5‰, with a slope close to 1 and an intercept corresponding to a  $1000 \ln \alpha(\text{CO}_3^{2-}-\text{PO}_4^{3-})$  value of 8.1‰. This apparent fractionation factor is slightly higher or close to the fractionation factor expected to be in the range 7–8‰ at the body temperature of mammals.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. INTRODUCTION

Stable isotope compositions of biogenic apatites are now widely used to reconstruct terrestrial and marine environments. Since the pioneering studies of Longinelli (1965,

1966), Longinelli and Nuti (1968, 1973) and Kolodny et al. (1983), several oxygen isotope fractionation equations between apatite phosphate and water have been established (e.g. Longinelli, 1984; Luz and Kolodny, 1985; Kohn, 1996; Lécuyer et al., 1996; Amiot et al., 2007) to quantify marine and air temperatures over the Phanerozoic (Kolodny and Luz, 1991; Fricke et al., 1998; Vennemann and Hegner, 1998; Joachimski and Buggisch, 2002; Pucéat et al., 2003; Daux et al., 2005; Kocsis et al., 2007; Trotter et al., 2008). Minor amounts of carbonate (3–6 wt%) occur natu-

\* Corresponding author. Tel.: +33 4 72 44 83 76; fax: +33 4 72 43 16 88.

E-mail address: clecuyer@univ-lyon1.fr (C. Lécuyer).

rally in substitution of phosphate in the crystal lattice of apatites (LeGeros, 1981; Okazaki et al., 1982; Schuffert et al., 1990; LeGeros et al., 1996). Decreasing amounts of structural carbonate are correlated with increasing apatite crystallinity, thus improving the stability of apatite crystals by reducing its solubility (Shemesh, 1990; Kohn et al., 1999). These carbonate contents have been used as indicators of bone or enamel diagenesis (Shemesh, 1990; Bryant et al., 1994). In the apatite of living vertebrates, oxygen from phosphate and carbonate exchanges isotopes with body water, and co-existing  $\delta^{18}\text{O}_c$  and  $\delta^{18}\text{O}_p$  values are linearly correlated (Bryant et al., 1996; Iacumin et al., 1996). This property was used as a test for identifying diagenetic alteration in fossil teeth and bones (Iacumin et al., 1996; Tütken et al., 2006). Because different rates of oxygen isotope exchange in the phosphate-water and carbonate-water systems are expected in the case of inorganic or microbially mediated interactions, the  $\delta^{18}\text{O}$  values of altered fossils should deviate from equilibrium values (Zazzo et al., 2004). For samples which escaped diagenetic alteration, both carbon and oxygen isotope ratios of carbonate from apatites constitute valuable proxies of the diet, ecology and environments of many terrestrial vertebrates since the Mesozoic (e.g. Wright and Schwarz, 1998; Kohn and Cerling, 2002; Smith et al., 2002; Zazzo et al., 2002; Jim et al., 2004; Hoppe, 2006). The record of seasonal temperature variations has been proposed on the basis of measured sinusoidal-like isotopic time series obtained from the intra-tooth sampling of hypsodont vertebrates (e.g. Feranec and MacFadden, 2000; Gadbury et al., 2000; Bocherens et al., 2001; Balasse, 2002; Stanton Thomas and Carlson, 2004; Arppe and Karhu, 2006). However, the quantification of temperatures is still lacking in the absence of any experimental determination of the oxygen isotope fractionation between hydroxyapatite (HAP) carbonate and water. Such an isotopic fractionation equation would be very useful for understanding the meaning of  $\delta^{18}\text{O}$  values of apatite carbonate that are now commonly measured along those of apatite phosphate in the same tooth or bone samples (Zazzo et al., 2002; Lécuyer et al., 2003; Stanton Thomas and Carlson, 2004; Tütken et al., 2004). Oxygen isotope ratios of phosphate and carbonate are roughly linearly correlated (Bryant et al., 1996; Iacumin et al., 1996; Zazzo et al., 2004). However, the isotopic difference between carbonate and phosphate recorded in terrestrial mammals samples is not a constant ( $\Delta^{18}\text{O}_{(\text{CO}_3/\text{PO}_4)}$  differences range from about 8‰ to 11‰) despite near constant body temperatures ( $T = 37 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Therefore, we propose to determine the oxygen isotope fractionation between the carbonate ions of inorganically precipitated HAP and water in the range ( $10^\circ\text{C} < T < 37^\circ\text{C}$ ) of Earth's surface and terrestrial vertebrate body temperatures.

## 2. EXPERIMENTAL PROTOCOL AND ANALYTICAL TECHNIQUES

### 2.1. Precipitation of inorganic hydroxyapatites

In this study, carbonate-bearing hydroxyapatite was synthesized by adapting the protocol given by Balter and

Lécuyer (2004). A first aqueous solution ("PC") was prepared by adding 0.5 ml of  $\text{KNaCO}_3$  ( $10^{-1}\text{ M}$ ) to 500 ml of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-2}\text{ M}$ ). pH was then adjusted to 7.4 by adding 0.3%  $\text{HNO}_3$ . A second solution was made by adding  $\text{NaOH}$  ( $10^{-1}\text{ M}$ ) to 500 ml of  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-2}\text{ M}$ ) until a pH of 7.4 was reached (solution "CA"). Aqueous solutions were held at constant temperatures of  $10^\circ\text{C}$ ,  $15^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  and  $37^\circ\text{C}$ , respectively, for 48 h to ensure oxygen isotope equilibrium in the carbonate-water system for the "PC" solutions according to kinetic data determined by Zeebe and Wolf-Gladrow (2001). Equal volumes of "PC" and "CA" solutions were mixed at a given temperature. Concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  in the resulting solution are the same order of magnitude as in blood plasma ( $[\text{Ca}^{2+}] = 2.5\text{ mM}$  and  $[\text{PO}_4^{3-}] = 1\text{ mM}$ ) and seawater ( $[\text{Ca}^{2+}] = 10\text{ mM}$ ), but P in seawater typically has a concentration of  $1\ \mu\text{M}$  (Broecker and Peng, 1982; Kaim and Schewderski, 1994) compared to our solutions having a  $[\text{PO}_4^{3-}]$  of  $5.3 \times 10^{-3}\text{ M}$ . According to Balter and Lécuyer (2004), at least 96 h of maturation of the solid phase is required to obtain well-crystallized HAP crystals in the temperature range of this study. During the maturation of the solid phase, the Erlenmeyer flasks, covered with watch glasses to prevent evaporation of the solution, were gently shaken at regular intervals in order to avoid extensive sedimentation as well as the development of a concentration gradient in the solution. At the end of the experiment, the solid phase was separated from the supernatant by centrifugation, washed with distilled water and dried at room temperature whereas the aqueous solutions were filtered through a  $0.22\ \mu\text{m}$  filter and sealed in a glass tube.

### 2.2. Scanning Electron Microscopy and Infrared Spectroscopy

HAP samples were mounted on the conductive support (i.e., aluminium stub) with double-sided conductive carbon tape. An ultra-thin coating (ca 20 nm) of gold was then deposited on the samples by low vacuum sputter coating prior to imaging with a Jeol JSM 6400 SEM (University of Geneva, Geneva, Switzerland). Transmission IR spectra were recorded using a Perkin-Elmer GX II FTIR spectrometer. Disks containing 1 mg of sample in 150 mg of KBr were employed. The spectra were collected after 40 accumulations with a spectral resolution of  $0.4\text{ cm}^{-1}$  in the  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  range.

### 2.3. Oxygen isotope analysis of HAP-bound carbonate

Oxygen isotope ratios were determined by using a MultiPrep™ automated preparation system coupled to a dual-inlet Elementar™ Isoprime™ isotope ratio mass spectrometer (IRMS). For each sample, an aliquot of about 1200  $\mu\text{g}$  of carbonate-bearing HAP was reacted with anhydrous supersaturated phosphoric acid at  $90^\circ\text{C}$  for 90 min. An acid fractionation factor value of 1.0080 was used to calculate the oxygen isotope composition of carbonate, the same as that used for calcite reacted with anhydrous phosphoric acid at  $90^\circ\text{C}$  (Swart et al., 1991), which is also the value

recommended by Passey et al. (2007) for F-poor apatite (modern tooth enamel). Isotopic compositions are reported in the delta notation in ‰ relative to V-SMOW. All sample measurements were adjusted to the international reference NIST NBS19 according to the method developed by Werner and Brand (2001). Reproducibility of oxygen isotope measurement was  $\pm 0.1\text{‰}$  ( $1\sigma$ ).

#### 2.4. Oxygen isotope analysis of water

Oxygen isotope measurements of water from HAP synthesis experiments were also performed by using a Multi-Prep™ automated preparation system coupled to a dual-inlet Elementar™ Isoprime™ isotope ratio mass spectrometer. The method used was the water–carbon dioxide equilibration technique (Cohn and Urey, 1938). Aliquots of 200  $\mu\text{l}$  of water were automatically reacted at 40 °C with

$\text{CO}_2$ . Reproducibility of oxygen isotope measurements was  $\pm 0.05\text{‰}$ . Oxygen isotope ratios are reported relative to V-SMOW in ‰  $\delta$  units after scaling the raw data to the “true” isotopic ratios of SMOW, SLAP and GISP international standards.

### 3. RESULTS

#### 3.1. Mineralogy of the chemical precipitates

IR-spectroscopy (Fig. 1) spectra show that the mineral phases that were precipitated in the temperature range 10–37 °C are well-crystallized HAP. According to previous IR-spectroscopy studies of apatite (e.g. Pucéat et al., 2004), the three intense absorbance peaks of the phosphate group occur at 1035, 603 and 565  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 1A) whereas the three peaks representing the B-type carbonate substitution

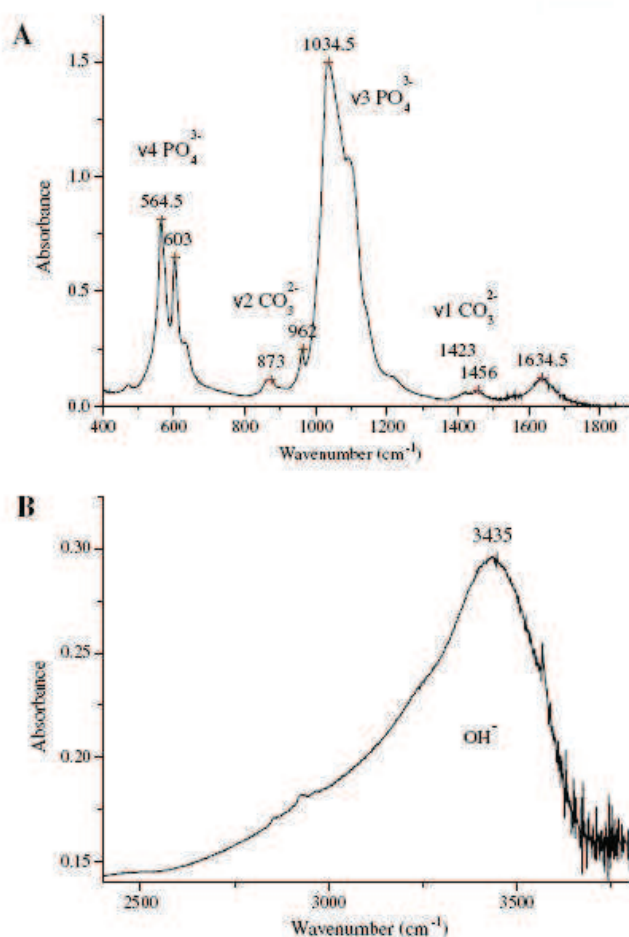


Fig. 1. Infrared spectrum of a carbonate-bearing hydroxyapatite precipitated at a temperature of 37 °C. (A) Three intense peaks of the phosphate group occur at 1035, 603 and 565  $\text{cm}^{-1}$ . Three small peaks are observed at 1456, 1423 (stretching modes) and 873  $\text{cm}^{-1}$  (deformational modes) and correspond to the B-type carbonate substitution with the replacement of  $\text{PO}_4^{3-}$  by  $\text{CO}_3^{2-}$  along with the substitution of  $\text{Ca}^{2+}$  by  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  to preserve the crystal electroneutrality. (B) The large peaks observed at 3435  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to the  $\text{OH}^-$  groups.

are observed at 1456, 1423 (stretching modes) and 873  $\text{cm}^{-1}$  (deformational modes). The peaks observed at 3435  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to the  $\text{OH}^-$  groups (Fig. 1B). Scanning Electron Microscope (SEM) photomicrographs show that HAP precipitates form subhedral to euhedral hexagonal crystals with a tabular habit (5–10  $\mu\text{m}$  in size) co-existing with smaller (<1  $\mu\text{m}$ ) poorly crystallized HAP (Fig. 2). Carbonate-bearing HAP is the only solid phase that was identified during these experiments. It is noteworthy that below

10 °C, brushite was precipitated instead of HAP as was previously observed by Balter and Lécuyer (2004). The amount of structural carbonate has been roughly estimated by measuring the  $\text{CO}_2$  pressure generated from the carbonate reactions with phosphoric acid using the calibrated transducer readings from the dual inlet of the IRMS. Carbonate content ranges from 0.05 to  $0.23 \pm 0.05$  wt% (Table 1).

### 3.2. Oxygen isotope fractionation between HAP-bound carbonate and water

Carbonate-bearing HAP was precipitated in waters with  $\delta^{18}\text{O}$  ranging from  $-10.46\text{‰}$  to  $-6.89\text{‰}$  V-SMOW (Table 1). Experiments were performed in a restricted range of low temperatures from 10 °C to 37 °C, therefore resulting values of  $1000 \ln \alpha(\text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O})$  were reported as a function of the inverse of the temperature (K) according to the recommendation given by O'Neil (1986). Both variables are linearly correlated according to the following equation (Fig. 3):

$$1000 \ln \alpha(\text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}) = 25.19 (\pm 0.53) \cdot T^{-1} - 56.47 (\pm 1.81) \quad (R^2 = 0.998) \quad (1)$$

This fractionation equation has a slightly steeper slope than those already established between calcite and water (O'Neil et al., 1969; Kim and O'Neil, 1997) even though measured fractionations are comparable within analytical uncertainties in the temperature range 20–37 °C (Fig. 4). Blake et al. (1997), Lécuyer et al. (1999) and O'Neil et al. (2003) have shown that oxygen isotope exchange between dissolved phosphate and water is extremely slow. Indeed, according to the temperature dependence of the rate constant ' $k$ ' as determined by Lécuyer et al. (1999), the fraction of exchanged oxygen isotopes between phosphate and water is negligible for reaction times of 96 h and temperatures ranging from 10 °C to 37 °C. Consequently, comparison of oxygen isotope fractionation between HAP-bound carbonate and water with that of phosphate–water can only be made with oxygen isotope fractionation equations that were established empirically with apatites of biogenic origin. It is then observed that the oxygen isotope fractionation between apatite carbonate and phosphate (Kolodny et al., 1983) increases from about 7.5‰ up to 9.1‰ with the temperature decreasing from 37 °C to 10 °C (Fig. 5).

## 4. DISCUSSION

### 4.1. Did HAP-bound carbonate reach isotopic equilibrium during precipitation?

Podlesak et al. (2008) performed diet-controlled experiments on woodrats and measured oxygen isotopic fractionations between enamel carbonate and body water in the range 24.4–29.4‰. These values bracket the fractionation value determined during our experiments performed at 37 °C. Oxygen isotope fractionations that were measured between HAP carbonate and water are also close to those determined between calcite and water (O'Neil et al., 1969;

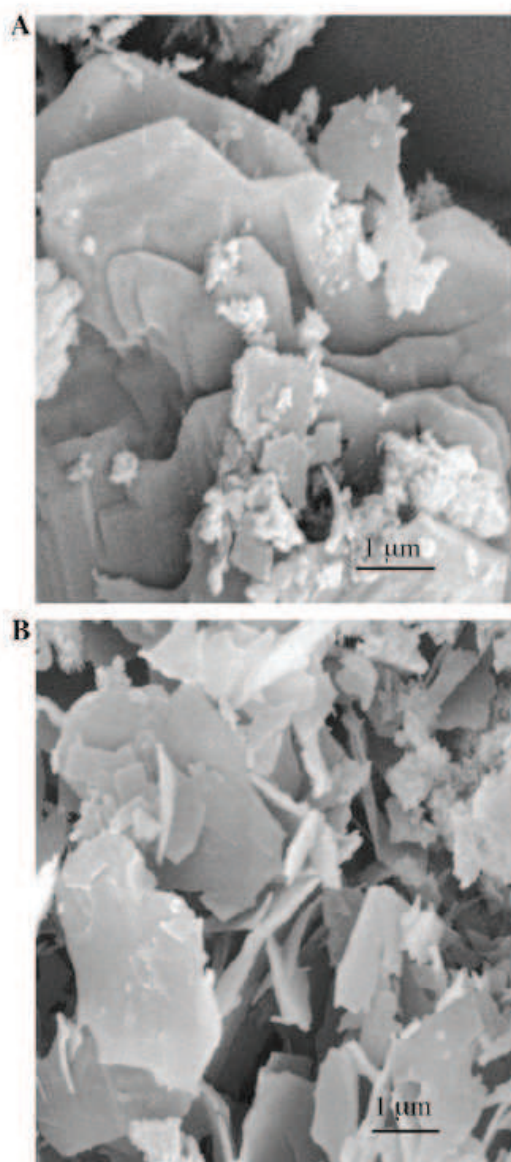


Fig. 2. Photomicrograph by Scanning Electron Microscopy of inorganically precipitated crystals of carbonate-bearing hydroxyapatite. (A) HAP crystals precipitated at 10 °C (magnification of 9000 $\times$ ). (B) HAP crystals precipitated at 37 °C (magnification of 5000 $\times$ ).

Table 1

Oxygen isotope compositions of carbonate ions in hydroxyapatites that were inorganically precipitated in waters of known isotopic compositions in the range 10–37 °C. Samples correspond to HAP precipitates obtained from distinct aqueous solutions, each HAP sample has been duplicated or triplicated (*n*) for the  $\delta^{18}\text{O}$  analysis of apatite carbonate.

Sample	<i>n</i>	$\text{CO}_3^{2-}$ (wt%)	$\delta^{18}\text{O}$ ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (‰ V-SMOW)	$\delta^{18}\text{O}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (‰ V-SMOW)	1000 ln $\alpha$	<i>T</i> (°C)
HAP10-1	2	0.1	22.57	−10.09	32.46	10
HAP10-2	2	0.12	22.92	−10.09	32.80	10
HAP10-3	2	0.15	22.79	−10.09	32.68	10
HAP15-1	3	0.11	21.23	−10.07	31.13	15
HAP15-2	3	0.21	21.03	−10.04	30.90	15
HAP20-1	3	0.05	19.99	−9.96	29.80	20
HAP20-2	3	0.06	19.37	−9.94	29.17	20
HAP25-1	3	0.21	17.50	−10.46	27.86	25
HAP30-1	3	0.19	17.33	−9.81	27.04	30
HAP30-2	3	0.17	16.85	−9.77	26.53	30
HAP37-1	2	0.23	16.02	−9.30	25.24	37
HAP37-2	2	0.18	17.74	−6.89	24.50	37

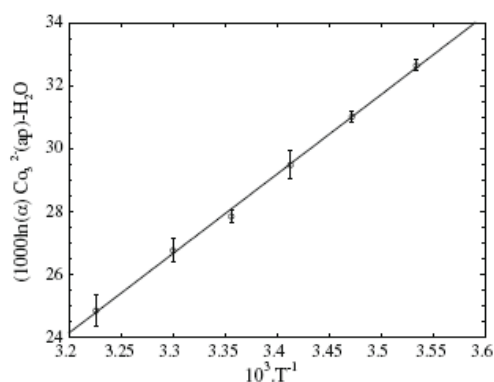


Fig. 3. Oxygen isotope fractionation equation between inorganic hydroxyapatite carbonate and water in the range 10–37 °C.  $1000 \ln \alpha (\text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}) = 25.19 (\pm 0.53) \cdot T^{-1} - 56.47 (\pm 1.81)$  with  $R^2 = 0.998$ .

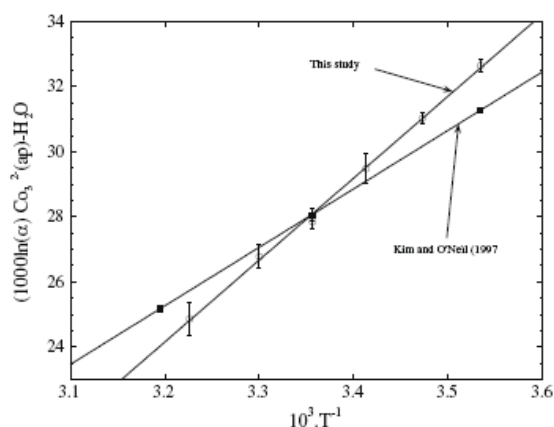


Fig. 4. Oxygen isotope fractionation equation between inorganic hydroxyapatite carbonate and water compared to the inorganic calcite–water equation (Kim and O'Neil, 1997).

Kim and O'Neil, 1997) for temperatures between 20 °C and 37 °C (isotopic differences do not exceed 0.5‰). However, the steeper slope observed for the fractionation equation between HAP carbonate and water is rather surprising (Fig. 3) when considering that equations determined for calcite, aragonite and HAP phosphate have similar slopes (O'Neil et al., 1969; Kolodny et al., 1983; Grossman and Ku, 1986). It must be also kept in mind that oxygen isotope fractionation between HAP-bound carbonate and water can be distinct from the fractionation between calcite and water considering the differences in chemistry and crystal lattice between the two minerals. However, we must question whether or not our experimental data reflect the oxygen isotope composition of natural carbonate-bearing HAP, taking into account that the amount of carbonate in experimental HAP is much lower than that of most biogenic apatites. Indeed, Koch et al. (1997) and Zazzo et al. (2004) reported  $\text{CO}_3^{2-}$  amounts ranging from 3.4 to 4.0 wt% for untreated enamel and enamel treated with acetic acid or sodium hypochlorite solutions. Experimental HAP crystals precipitated in this study contain only 0.05–0.23 wt% of  $\text{CO}_3^{2-}$ , which is

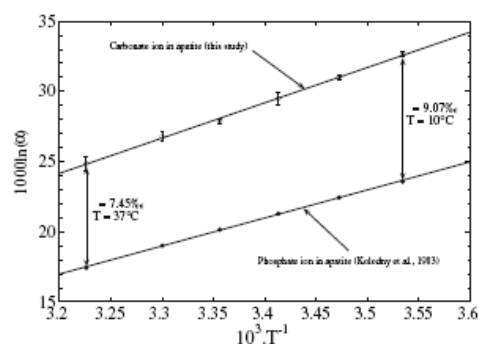


Fig. 5. Oxygen isotope fractionation equation between inorganic hydroxyapatite carbonate and water compared to the biogenic phosphate–water equation (Kolodny et al., 1983).

most likely the result of a high degree of crystallization in the absence of organic matrix. It has been documented that collagen-rich biogenic apatites such as bone and dentine have a poor crystallinity and a high carbonate content (LeGeros et al., 1967; Daculsi et al., 1997), thus at least partly explaining this difference in chemical composition. As observed in the case of divalent carbonates by Kim and O'Neil (1997), highly concentrated solutions or high rates of precipitation can generate 'non-equilibrium' minerals that are characterized by larger fractionation factors by as much as 2–3‰ associated with a poorer reproducibility. Similarly, Liang and Blake (2006, 2007) observed that apatite precipitates may be enriched in  $P^{16}O_4$  relative to residual dissolved phosphate. Consequently, fractionation equations have a steeper slope than those attributed to 'equilibrium minerals'. However, several observations argue in favour of HAP precipitated near oxygen isotope equilibrium with the aqueous solution, which are (1) most crystals are well-crystallized as shown by XRD and IR-spectroscopy data, (2) the low solubility of HAP precludes the use of highly concentrated aqueous solutions, (3) fractionation values are independent of the water  $\delta^{18}O$  at 37 °C (Table 1). Oxygen isotope equilibrium between precipitated HAP carbonate and water cannot be demonstrated, however, these first experimental data suggest that measured fractionations are close to those established between calcite and water in the range of temperature of most living ectothermic and endothermic animals.

#### 4.2. Oxygen isotope compositions of carbonate and phosphate in biogenic apatites

The dependence on temperature of the oxygen isotope fractionation between biogenic phosphate and water has been empirically determined several times and according to the Longinelli and Nuti (1973), Kolodny et al. (1983) and Lécuyer et al. (1996):  $1000 \ln \alpha(PO_4^{3-}-H_2O)$  equals  $17.4 \pm 0.5\text{‰}$  at 37 °C. Consequently, when using the fractionation equations experimentally determined for calcite by O'Neil et al. (1969) and Kim and O'Neil (1997), the oxygen isotope fractionation factor between carbonate (approximated by that of calcite-water) and phosphate in apatite from vertebrate bones and teeth lies between 7‰ and 8‰ over the studied range of temperatures (10–37 °C) because the slopes of these curves are close to each other. This estimate is in agreement with the result of calculations made by Bryant et al. (1996) who combined fractionation equations proposed by both Shemesh et al. (1988) and Zheng (1996) and which were based on measurements of natural samples and theoretical calculations, respectively. Measured oxygen isotope fractionation between HAP-bound carbonate (this study) and phosphate (Kolodny et al., 1983) is close to 7.5 at 37 °C (Fig. 5) and is in agreement with previous estimates presented above. However, an increasing oxygen isotope fractionation with decreasing temperature remains to be confirmed (Fig. 5).

A compilation of  $\delta^{18}O$  values of both phosphate and carbonate (Fig. 6) from teeth and bones (Bryant et al., 1996; Iacumin et al., 1996; Zazzo et al., 2004) from modern mammals—which regulate body temperature close to

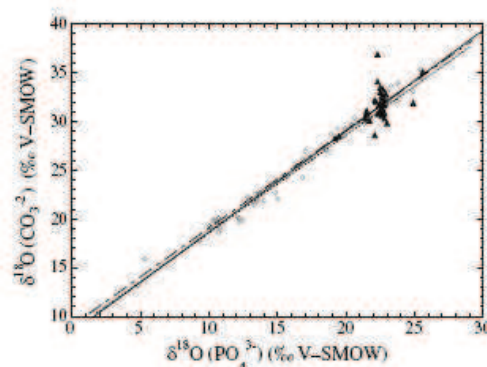


Fig. 6.  $\delta^{18}O$  of apatite carbonate reported against  $\delta^{18}O$  of apatite phosphate from teeth and bones of modern terrestrial mammals (open circles) and fish (filled triangles) that were compiled from Bryant et al. (1996), Iacumin et al. (1996), Shahack-Gross et al. (1999), Vennemann et al. (2001), Zazzo et al. (2004) and Martin et al. (2008). The intercept value of the regression line for modern mammals is an indicator of the  $1000 \ln \alpha(CO_3^{2-}-PO_4^{3-})$  value recorded in these biogenic apatites for a temperature close to 37 °C.  $\delta^{18}O(CO_3^{2-}) = 1.035(\pm 0.017) \delta^{18}O(PO_4^{3-}) + 8.33 (\pm 0.30)$  with  $R^2 = 0.983$ . Dashed line:  $1000 \ln \alpha(CO_3^{2-}-PO_4^{3-})$  by combining calcite and phosphate fractionation equations from Kim and O'Neil (1997) and Kolodny et al. (1983). Dotted line:  $1000 \ln \alpha(CO_3^{2-}-PO_4^{3-})$  by combining fractionation equations from this study and the phosphate equation from Kolodny et al. (1983).

37 °C—confirms that both variables are linearly correlated with a slope close to 1 ( $1.03 \pm 0.02$ ) and an intercept of 8.3‰ that corresponds to a  $1000 \ln \alpha(CO_3^{2-}-PO_4^{3-})$  value of 8.1‰. This fractionation factor is slightly higher or close to the fractionation factor expected to be in the range 7–8‰. It is noteworthy that the observed apparent oxygen isotope fractionation between carbonate and phosphate in apatite is more scattered in fish than in mammals (Fig. 6) as reported by Vennemann et al. (2001). These authors consider that the mean  $A_{\text{carbonate-phosphate}}$  value of 9.1‰ associated with a large standard deviation of 1.5‰ ( $n = 44$ ) could reflect temperature of carbonate formation either higher or lower than that of phosphate, most of the analyzed fish having evolved in waters for which the temperature was in the range 12–23 °C (Vennemann et al., 2001).

Several mechanisms may be involved to explain the slight difference of oxygen isotope composition between carbonates from mammal apatite and inorganic HAP relative to the composition of the co-existing biogenic phosphate. Bryant et al. (1996) proposed that a difference in mineral stoichiometry could partly account for the observed relative slight  $^{18}O$ -enrichment of carbonate in mammal apatite. Acid fractionation factors are indeed sensitive to mineral composition as reported by Friedman and O'Neil (1977). However, chemical compositions and crystallinity of HAP from mammal tooth or bone and from our low-temperature precipitates are close enough to exclude a significant influence on oxygen isotope fractionation factors. A second explanation could be a diachronism in the closure of oxygen isotope exchange between the carbonate-

water and phosphate–water systems with a diet-dependent body water of varying  $\delta^{18}\text{O}$  value. However such a diachronism seems unlikely because of the large residence time of water in the studied mammals (Nagy and Peterson, 1988) which precludes short-time variations in the  $\delta^{18}\text{O}$  of body water. Moreover, such a process should be responsible for a scattering of data but without modifying the mean value of  $1000 \ln \alpha(\text{CO}_3^{2-}\text{--PO}_4^{3-})$ . Scattering of data in Fig. 6 is high relative to the possible cumulative analytical uncertainties associated with the measurement of  $\delta^{18}\text{O}$  values in both carbonate and phosphate components. Indeed,  $1000 \ln \alpha(\text{CO}_3^{2-}\text{--PO}_4^{3-})$  values range from 7‰ to 10.5‰, independently of the methods used to analyze oxygen isotope compositions of apatite phosphate and carbonate. Such a data scattering could result from HAP carbonate precipitation out of isotopic equilibrium with body water. Precipitation of biogenic carbonate out of oxygen isotope equilibrium with ambient water (the so-called “vital effect”) has been for example widely documented in brachiopods (Auclair et al., 2003), corals (Swart, 1983; McConnaughey, 1989a,b) and foraminifera (Zeebe, 1999). These isotopic disequilibria can result from high growth rates of the skeleton, varying amounts of metabolic  $\text{CO}_2$  available during crystallization and variations in the extracellular pH at the site of mineralization.

Mineralization of bone and enamel from extracellular fluids is promoted by specialized cells (osteoblasts for bones, ameloblasts for enamel). Osteoblasts and ameloblasts are requisite for the synthesis of bone and enamel extracellular matrix production and of mineralized tissues (Robinson et al., 1979; Arnett, 2003). Bone extracellular matrix is composed of nearly 90% collagen (Lian, 2006), while non-collagen proteins comprise enamel extracellular matrix. Mineral accounts for up to 70% of bone weight and 95% of enamel. Since no predictable difference of  $1000 \ln \alpha(\text{CO}_3^{2-}\text{--PO}_4^{3-})$  is observed between bone and enamel samples, it is unlikely that the composition of extracellular matrix or bonds between HAP and extracellular matrix will significantly affect the  $\delta^{18}\text{O}$  value of HAP-bound carbonate. Regulation of pH and ionic conditions is essential to normal enamel growth and mineralization. The pH of extracellular fluid varies at different stages of the amelogenesis between 5.8 and 7.4 (Aoba and Moreno, 1987; Sasaki et al., 1991). Little is known about bone interstitial fluid composition, however, large pH variations of the extracellular fluid around neutral to acidic values are likely during bone turn-over. Bone mineralization occurs at pH around 7.1–7.4, however, acidification by osteoclasts is required for bone resorption (Fallon, 1984; Arnett and Spowage, 1996). These pH variations could be responsible for the 0–1‰ difference between the oxygen isotope composition of carbonate from inorganic apatite and carbonate from biogenic apatite formed under identical conditions.

## 5. CONCLUSIONS

Our experimental study demonstrates the temperature dependence of the oxygen isotope fractionation between HAP-bound carbonate and water, in contrast with previous studies in which no significant temperature dependence was

reported. This result suggests the existence of a carbonate–phosphate temperature proxy in ectotherms or endotherms. Values of  $1000 \ln \alpha(\text{CO}_3^{2-}\text{--PO}_4^{3-})$  at 37 °C are estimated to be in the range 7–8‰ by combining experimental fractionation equations for calcite–water and HAP-bound carbonate–water with empirical fractionations based on phosphate in biogenic apatites. This value is close to but slightly lower than the value of 8.1‰ deduced from a compilation of data obtained from modern mammals. This data set also shows a significant scattering independent of the analytical methods that were used. These isotopic differences could result either from out-of-equilibrium oxygen isotope fractionation or changes in pH of the extracellular fluid, both processes operating during the incorporation of the minor amounts of carbonate ions in the crystal lattice of the apatite. Despite the sensitive dependence on temperature of the isotopic fractionation between the carbonate component of biogenic apatite and water, the oxygen isotope composition of phosphate remains the most robust proxy of temperatures or water compositions considering the better knowledge of fractionation equations that were determined for aquatic ectotherms and terrestrial mammals.

However, the carbon isotope composition of the carbonate component of apatites is very useful for discussing diet and ecology of past vertebrates while oxygen isotope compositions may help to identify a diagenetic alteration as already shown by Iacumin et al. (1996) and Zazzo et al. (2004). A better understanding of the mechanisms that are responsible for the observed variations in the apparent fractionation factor between carbonate and phosphate could improve the interpretations of data obtained in the fossil record, especially if this isotopic fractionation is sensitive to changes in an animal’s physiology such as growth rate or any metabolic perturbation. Future research should allow evaluating whether oxygen fractionation between synthetic HAP-bound carbonate and water differs or not from the fractionation between biogenic HAP-bound carbonate and water.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Editor Boaz Luz, K.T. Uno and one anonymous reviewer for their constructive comments that contributed to improve the scientific content of this study. This study received grants from French CNRS and IUF.

## REFERENCES

- Amiot R., Lécuyer C., Escarguel G., Billon-Bruyat J.-P., Buffetaut E., Langlois C., Martin S., Martineau F. and Mazin J.-M. (2007) Oxygen isotope fractionation between crocodilian phosphate and water. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **243**, 412–420.
- Aoba T. and Moreno E. C. (1987) The enamel fluid in the early secretory stage of porcine amelogenesis: chemical composition and saturation with respect to enamel mineral. *Calcif. Tissue Int.* **41**, 86–94.
- Arnett T. (2003) Regulation of bone cell function by acid–base balance. *Proc. Nutr. Soc.* **62**, 511–520.



- Arnett T. and Spowage M. (1996) Modulation of the resorptive activity of rat osteoclasts by small changes in extracellular pH near the physiological range. *Bone* 18, 277–279.
- Arppe L. L. and Karhu J. A. (2006) Implications for the late Pleistocene climate in Finland and adjacent areas from the isotopic composition of mammoth skeletal remains. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 231, 322–330.
- Auclair A.-C., Joachimski M. M. and Lécuyer C. (2003) Deciphering kinetic, metabolic, and environmental controls on stable isotope fractionations between seawater and the shell of *Terebratalia transversa* (Brachiopoda). *Chem. Geol.* 202, 59–78.
- Balasse M. (2002) Reconstructing dietary and environmental history from enamel isotopic analysis: time resolution of intra-tooth sequential sampling. *Int. J. Osteoarchaeol.* 12, 155–165.
- Balter V. and Lécuyer C. (2004) Determination of Sr and Ba partition coefficients between apatite and water from 5 °C to 60 °C: a potential new thermometer for aquatic paleoenvironments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 423–432.
- Blake R. E., O'Neil J. R. and Garcia G. A. (1997) Oxygen isotope systematics of biologically mediated reactions of phosphate: I. Microbial degradation of organophosphorus compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4411–4422.
- Bocherens H., Mashkourb M., Billiou D., Pelléc E. and Mariotti A. (2001) A new approach for studying prehistoric herd management in arid areas: intra-tooth isotopic analyses of archaeological caprine from Iran. *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 332, 67–74.
- Broecker W. S. and Peng T. H. (1982) *Tracers in the Sea*. Eldigio Press Lamont Doherty Geological Observatory, New York, 690p.
- Bryant J. D., Luz B. and Froelich P. N. (1994) Oxygen isotopic composition of fossil horse tooth phosphate as a record of continental paleoclimate. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 107, 303–313.
- Bryant J. D., Koch P. L., Froelich P. N., Showers W. J. and Genna B. J. (1996) Oxygen isotope partitioning between phosphate and carbonate in mammalian apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 5145–5148.
- Cohn M. and Urey H. C. (1938) Oxygen exchange reactions of organic compounds and water. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 679–682.
- Daculsi G., Bouler J. M. and LeGeros R. Z. (1997) Adaptive crystal formation in normal and pathological calcifications in synthetic calcium phosphate and related biomaterials. *Int. Rev. Cytol.* 172, 129–191.
- Daux V., Lécuyer C., Adam F., Martineau F. and Vimeux F. (2005) Oxygen isotope composition of human teeth and the record of climate changes in France (Lorraine) during the last 1700 years. *Clim. Change* 70, 445–464.
- Fallon M. D. (1984) Bone resorbing fluid from osteoclasts is acidic: an *in vitro* micropuncture study. In *Endocrine Control of Bone and Calcium Metabolism*, vol. 8A (eds. D. V. Cohn, T. Fujita, J. T. Potts Jr. and R. V. Talmage). Elsevier Science Publishers, Amsterdam, pp. 144–146.
- Feranec R. S. and MacFadden B. J. (2000) Evolution of the grazing niche in Pleistocene mammals from Florida: evidence from stable isotopes. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 162, 155–169.
- Fricke H. C., Clyde W. C., O'Neil J. R. and Gingerich P. D. (1998) Evidence for rapid climate change in North America during the latest Paleocene thermal maximum: oxygen isotope compositions of biogenic phosphate from the Bighorn Basin (Wyoming). *Earth Planet. Sci. Lett.* 160, 193–208.
- Friedman I. and O'Neil J. R. (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In *Data of Geochemistry*, 6th ed. (ed. M. Fleischer). US Geological Survey Professional Paper 440 KK.
- Gadbury C., Todd L., Jahren A. H. and Amundson R. (2000) Spatial and temporal variations in the isotopic composition of bison tooth enamel from the Early Holocene Hudson-Meng Bone Bed, Nebraska. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 157, 79–93.
- Grossman E. L. and Ku T.-L. (1986) Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects. *Chem. Geol., Isot. Geosci. Sect.* 59, 59–74.
- Hoppe K. A. (2006) Correlation between the oxygen isotope ratio of North American bison teeth and local waters: implication for paleoclimatic reconstructions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 244, 408–417.
- Iacumin P., Cominotto D. and Longinelli A. (1996) A stable isotope study of mammal skeletal remains of mid-Pleistocene age, Arago cave, eastern Pyrenees, France. Evidence of taphonomic and diagenetic effects. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 126, 151–160.
- Jim S., Ambrose S. H. and Evershed R. P. (2004) Stable carbon isotopic evidence for differences in the dietary origin of bone cholesterol, collagen and apatite: implications for their use in palaeodietary reconstruction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 61–72.
- Joachimski M. M. and Buggisch W. (2002) Conodont apatite  $\delta^{18}\text{O}$  signatures indicate climatic cooling as a trigger of the Late Devonian mass extinction. *Geology* 30, 711–714.
- Kaim W. and Schewderski B. (1994) *Biinorganic chemistry: inorganic elements in the chemistry of life. An introduction and guide*. John Wiley and Sons, Chichester, 414p.
- Kim S.-T. and O'Neil J. R. (1997) Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3461–3475.
- Koch P. L., Tuross N. and Fogel M. L. (1997) The effects of sample treatment and diagenesis on the isotopic integrity of carbonate in biogenic hydroxyapatite. *J. Archaeol. Sci.* 24, 417–429.
- Kocsis L., Vennemann T. W. and Fontignie D. (2007) Migration of sharks into freshwater systems during the Miocene and implications for Alpine paleoelevation. *Geology* 35, 451–454.
- Kohn M. J. (1996) Predicting animal  $\delta^{18}\text{O}$ : accounting for diet and physiological adaptation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4811–4829.
- Kohn M. J. and Cerling T. E. (2002) Stable isotope compositions of biological apatite. In *Phosphates, Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 48 (eds. M. J. Kohn, J. Rakovan and J. M. Hughes). Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 455–488.
- Kohn M. J., Schoeninger M. J. and Barker W. W. (1999) Altered states: effect of diagenesis on fossil tooth chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2737–2747.
- Kolodny Y. and Luz B. (1991) Oxygen isotopes in phosphates of fossil fish—Devonian to recent. In *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein* (eds. H. P. Taylor, J. R. O'Neil and I. R. Kaplan). The Geochemical Society, San Antonio, pp. 105–119.
- Kolodny Y., Luz B. and Navon O. (1983) Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites: I. Fish bone apatite—rechecking the rules of the game. *Earth Planet. Sci. Lett.* 64, 398–404.
- Lécuyer C., Grandjean P. and Emig C. C. (1996) Determination of oxygen isotope fractionation between water and phosphate from living lingulids: potential application to palaeoenvironmental studies. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 126, 101–108.
- Lécuyer C., Grandjean P. and Sheppard S. M. F. (1999) Oxygen isotope exchange between dissolved phosphate and water at

- temperatures  $\leq 135^\circ\text{C}$ : inorganic versus biological fractionations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 855–862.
- Lécuyer C., Bøgey C., Garcia J.-P., Grandjean P., Barrat J.-A., Floquet M., Bardet N. and Pereda-Superbiola X. (2003) Stable isotope composition and rare earth element content of vertebrate remains from the Late Cretaceous of northern Spain (Laño): did the environmental record survive? *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 193, 457–471.
- LeGeros R. Z. (1981) Apatites in biological systems. *Prog. Cryst. Growth Charact.* 4, 1–45.
- LeGeros R. Z., Trautz O. R., Legeros J. P., Klein E. and Shirra W. P. (1967) Apatite crystallites: effects of carbonate on morphology. *Science* 155, 1409–1411.
- LeGeros R. Z., Sakae T., Bautista C., Retino M. and LeGeros J. P. (1996) Magnesium and carbonate in enamel and synthetic apatites. *Adv. Dent. Res.* 10, 225–231.
- Lian J. B. (2006) Biology of bone mineralization. *Curr. Opin. Endocrinol. Diab.* 13, 1–9.
- Liang Y. and Blake R. E. (2006) Oxygen isotope composition of phosphate in organic compounds: isotope effects of extraction methods. *Org. Geochem.* 37, 1263–1277.
- Liang Y. and Blake R. E. (2007) Oxygen isotope fractionation between apatite and aqueous-phase phosphate: 20–45  $^\circ\text{C}$ . *Chem. Geol.* 238, 121–133.
- Longinelli A. (1965) Oxygen isotopic composition of orthophosphate from shells of living marine organisms. *Nature* 207, 716–719.
- Longinelli A. (1966) Ratios of oxygen-18:oxygen-16 in phosphate and carbonate from living and fossil marine organisms. *Nature* 211, 923–927.
- Longinelli A. (1984) Oxygen isotopes in mammal bone phosphate: a new tool for paleohydrological and paleoclimatological research? *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 385–390.
- Longinelli A. and Nuti S. (1968) Oxygen-isotope ratios in phosphate from marine organisms. *Science* 160, 879–882.
- Longinelli A. and Nuti S. (1973) Revised phosphate–water isotopic temperature scale. *Earth Planet. Sci. Lett.* 19, 373–376.
- Luz B. and Kolodny Y. (1985) Oxygen isotope variation in phosphate of biogenic apatites: IV. Mammal teeth and bones. *Earth Planet. Sci. Lett.* 75, 29–36.
- Martin C., Bentalab I., Kaandorp R., Iacumin P. and Chatri K. (2008) Intra-tooth study of modern rhinoceros enamel  $\delta^{18}\text{O}$ : is the difference between phosphate and carbonate  $\delta^{18}\text{O}$  a sound diagenetic test? *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 266, 183–189.
- McConnaughey T. A. (1989a)  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 151–162.
- McConnaughey T. A. (1989b)  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. In vitro simulation of kinetic isotope effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 163–171.
- Nagy K. A. and Peterson C. C. (1988) Scaling of water flux rate in animals. *Univ. Calif. Publ. Zool.* 120, 1–172.
- Okazaki M., Moriwaki Y., Aoba T., Doi Y., Takahasi J. and Kimura H. (1982) Crystallinity changes of  $\text{CO}_3$ -apatites in solutions at physiological pH. *Caries Res.* 16, 308–314.
- O'Neil J. R. (1986) Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. In *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Reviews in Mineralogy*, vol. 16 (eds. J. W. Valley, H. P. Taylor Jr. and J. R. O'Neil). Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 1–40.
- O'Neil J. R., Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51, 5547–5558.
- O'Neil J. R., Vennemann T. W. and McKenzie W. F. (2003) Effects of speciation on equilibrium fractionations and rates of oxygen isotope exchange between  $(\text{PO}_4)_{\text{aq}}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3135–3144.
- Passey B. H., Cerling T. E. and Levin N. E. (2007) Temperature dependence of oxygen isotope acid fractionation for modern and fossil tooth enamels. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21, 2853–2859.
- Podlesak D. W., Torregrossa A.-M., Ehleringer J. R., Dearing M. D., Passey B. H. and Cerling T. E. (2008) Turnover of oxygen and hydrogen isotopes in the body water,  $\text{CO}_2$ , hair, and enamel of a small mammal. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 19–35.
- Pucéat E., Lécuyer C., Sheppard S. M. F., Dromart G., Reboulet S. and Grandjean P. (2003) Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. *Paleoceanography* 18(2), 1029. doi:10.1029/2002PA000823.
- Pucéat E., Reynard B. and Lécuyer C. (2004) Can crystallinity be used to determine the degree of chemical alteration of biogenic apatites? *Chem. Geol.* 205, 83–97.
- Robinson C., Briggs H. D., Atkinson P. J. and Weatherell J. A. (1979) Matrix and mineral changes in developing enamel. *J. Dent. Res.* 58, 871–882.
- Sasaki S., Takagi T. and Suzuki M. (1991) Cyclical changes in pH in bovine developing enamel as sequential bands. *Arch. Oral Biol.* 36, 227–231.
- Schuffert J. D., Kastner M., Emanuele G. and Jahnke R. A. (1990) Carbonate-ion substitution in francolite: a new equation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2323–2328.
- Shahack-Gross R., Tchernov E. and Luz B. (1999) Oxygen isotopic composition of mammalian skeletal phosphate from the Natufian Period, Hayonim Cave, Israel: diagenesis and paleoclimate. *Geoarchaeology* 14, 1–13.
- Shemesh A. (1990) Crystallinity and diagenesis of sedimentary apatites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2433–2438.
- Shemesh A., Kolodny Y. and Luz B. (1988) Isotope geochemistry of oxygen and carbon in phosphate and carbonate of phosphorite francolite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2565–2572.
- Smith K. F., Sharp Z. D. and Brown J. H. (2002) Isotopic composition of carbon and oxygen in desert fauna: investigations into the effects of diet, physiology, and seasonality. *J. Arid Environ.* 52, 419–430.
- Stanton Thomas K. J. and Carlson S. J. (2004) Microscale  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  isotopic analysis of an ontogenetic series of the hadrosaurid dinosaur *Edmontosaurus*: implications for physiology and ecology. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 20, 257–287.
- Swart P. K. (1983) Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: a review. *Earth Sci. Rev.* 19, 51–80.
- Swart P. K., Burns S. J. and Leder J. J. (1991) Fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon in carbon dioxide during the reaction of calcite with phosphoric acid as a function of temperature and technique. *Chem. Geol.* 86, 89–96.
- Trotter J. A., Williams I. S., Barnes C. R., Lécuyer C. and Nicoll R. S. (2008) Did cooling oceans trigger Ordovician biodiversification? Evidence from conodont thermometry. *Science* 321, 550–554.
- Tütken T., Pfretzschner H.-U., Vennemann T. W., Sunc G. and Wang Y. D. (2004) Paleobiology and skeletochronology of Jurassic dinosaurs: implications from the histology and oxygen isotope compositions of bones. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 206, 217–238.
- Tütken T., Vennemann T. W., Janz H. and Heizmann E. P. J. (2006) Palaeoenvironment and palaeoclimate of the Middle Miocene lake in the Steinheim basin, SW Germany: a reconstruction from C, O, and Sr isotopes of fossil remains. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 241, 457–491.

- Vennemann T. W. and Hegner E. (1998) Oxygen, strontium, and neodymium isotope composition of fossil shark teeth as a proxy for the palaeoceanography and palaeoclimatology of the Miocene northern Alpine Paratethys. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **142**, 107–121.
- Vennemann T. W., Hegner E., Cliff G. and Benz G. W. (2001) Isotopic composition of recent shark teeth as a proxy for environmental conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1583–1599.
- Werner R. A. and Brand W. A. (2001) Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15**, 501–519.
- Wright L. E. and Schwarcz H. P. (1998) Stable carbon and oxygen isotopes in Human tooth enamel: identifying breastfeeding and weaning in prehistory. *Am. J. Phys. Anthropol.* **106**, 1–18.
- Zazzo A., Mariotti A., Lécuyer C. and Heintz E. (2002) Intra-tooth isotope variations in late Miocene bovid enamel from Afghanistan: paleobiological, taphonomical, and climatic implications. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **186**, 145–161.
- Zazzo A., Lécuyer C., Sheppard S. M. F., Grandjean P. and Mariotti A. (2004) Diagenesis and the reconstruction of paleoenvironments: a method to restore original  $\delta^{18}\text{O}$  values of carbonate and phosphate from fossil tooth enamel. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2245–2258.
- Zeebe R. E. (1999) An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2001–2007.
- Zeebe R. E. and Wolf-Gladrow D. (2001)  $\text{CO}_2$  in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. In *Elsevier Oceanographic Series*, vol. 65 (ed. D. Halpern). Elsevier, Amsterdam, p. 346.
- Zheng Y.-F. (1996) Oxygen isotope fractionations involving apatites: application to paleotemperature determination. *Chem. Geol.* **127**, 177–187.

Associate editor: Boaz Luz