



**HAL**  
open science

# Enregistrement des variations climatiques par les éléments traces dans les spéléothèmes

Clément Bourdin

► **To cite this version:**

Clément Bourdin. Enregistrement des variations climatiques par les éléments traces dans les spéléothèmes. Sciences de la Terre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112178 . tel-00863089

**HAL Id: tel-00863089**

**<https://theses.hal.science/tel-00863089>**

Submitted on 18 Sep 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 de doctorat de l'Université Paris XI

Ecole doctorale 534 MIPEGE

Spécialité: **Géochimie - Paléoclimatologie**

par **Clément Bourdin**

# **Enregistrement des variations climatiques par les éléments traces dans les stalagmites**

Réalisée au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE)

sous la direction de Dominique Genty et Eric Douville

qui sera soutenue le 17 septembre 2012 devant le jury composé de:

Pr. Christelle Marlin, président

Pr. Ian Fairchild, examinateur

Dr. Sophie Verheyden, rapporteur

Dr. Jean-Luc Seidel, rapporteur

Dr. Dominique Genty, directeur de thèse

Dr. Eric Douville, co-directeur de thèse



# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>6</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>8</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>9</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>10</b>
<b>I. Etat des connaissances</b> .....	<b>13</b>
I. 1. Présentation du contexte climatique .....	14
I. 1. 1. Les alternances glaciaire-interglaciaire depuis 800 ka .....	14
I. 1. 2. La variabilité millénaire rapide: des réchauffements brutaux au sein d'une période glaciaire - exemple du stade 3.....	17
I. 1. 2. 1. Mise en évidence de la variabilité rapide et processus impliqués dans les événements de Dansgaard-Oeschger .....	17
I. 1. 2. 2. Manifestations de la variabilité millénaire en Europe occidentale au stade isotopique 3 (MIS 3).....	20
I. 1. 3. La dernière terminaison glaciaire : calage temporel et amplitude .....	23
I. 1. 3. 1. Contexte général de la dernière terminaison .....	23
I. 1. 3.2. Enregistrements de la dernière terminaison .....	24
I. 2. Les spéléothèmes comme archives paléo-climatiques .....	28
I. 2.1. Généralités sur la formation et la préservation des spéléothèmes.....	28
I. 2. 1. 1. Le karst: un environnement de dépôt répandu dans les zones continentales .....	28
I. 2. 1. 2. Formation et structure interne des spéléothèmes .....	30
I. 2. 2. Intérêt des stalagmites en tant qu'archives environnementales .....	33
I. 2. 3. Méthodes de datation des stalagmites.....	35
I. 2. 3. 1. La datation au carbone 14 .....	35
I. 2. 3. 2. La datation par les séries de l'uranium .....	36
I. 2. 3. 3. La datation par comptage des lamines .....	38
I. 2. 4. Traceurs et indices paléo-climatiques développés dans les stalagmites .....	39
I. 2. 4. 1. Composition isotopique de la calcite: $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ .....	39
I. 2. 4. 2. Autres proxies appliqués aux stalagmites .....	44
I. 2. 5. Analyse et interprétations paléoenvironnementales et paléohydrologiques des éléments traces dans les spéléothèmes .....	48
I. 2. 5. 1. Méthodes analytiques .....	48
I. 2. 5. 2. Les sources en éléments traces .....	49
I. 2. 5. 3. Transport des éléments traces: ions libres, complexes, colloïdes et particules .....	53
I. 2. 5. 4. Incorporation des éléments traces dans les carbonates (calcite et aragonite).....	55
I. 2. 5. 5. Etudes paléoclimatiques .....	61
I. 2. 5. 6. Etudes à haute résolution des éléments traces.....	66
I. 2. 6. Interprétations paléoenvironnementales des signatures isotopiques des éléments traces dans les spéléothèmes.....	72
I. 2. 6. 1. Isotopie du strontium .....	72
I. 2. 6. 2. Isotopie de l'uranium .....	74
I. 2. 6. 3. Isotopie des autres éléments.....	75
<b>II. Présentation des sites étudiés</b> .....	<b>79</b>
II. 1. Présentation de la grotte Chauvet.....	80
II. 1. 1. Géographie du site.....	80
II. 1. 2. Géologie du site.....	81
II. 1. 3. Végétation et sol associé .....	81
II. 1. 4. Contexte climatique et météorologique.....	83
II. 1. 5. Conditions atmosphériques et hydrologiques internes .....	84
II. 1. 6. Concrétionnement .....	84
II. 2. Présentation de la grotte de Villars .....	86

II. 2. 1. Géographie du site.....	86
II. 2. 2. Géologie du site.....	87
II. 2. 3. Végétation et sol associé .....	87
II. 2. 4. Contexte climatique et météorologique.....	88
II. 2. 5. Conditions atmosphériques et hydrologiques internes .....	89
II. 2. 6. Concrétionnement .....	90
II. 3. Expérience de précipitation contrôlée de calcite.....	91
II. 3. 1. Principe et schéma de fonctionnement.....	91
II. 3. 2. Synthèse des paramètres analytiques .....	94
<b>III. Etude expérimentale de l'incorporation des éléments traces .....</b>	<b>95</b>
III. 1. Analyses des dépôts et des eaux d'infiltration – Grotte de Villars .....	96
III. 1. 1. Variabilité temporelle des données hydrologiques: discussion du cycle saisonnier .....	96
III. 1. 2. Variabilité spatiale .....	100
III. 1. 3. Relations entre les données hydrogéochimiques.....	101
III. 1. 3. 1. Corrélation entre Ca et la conductivité.....	101
III. 1. 3. 2. Corrélation entre Ca et la vitesse d'écoulement .....	102
III. 1. 3. 3. Relations entre les rapports Tr/Ca et Ca.....	103
III. 1. 4. Analyses des dépôts de la grotte de Villars - Etude in situ de l'incorporation des éléments traces.....	105
III. 1. 4. 1. Détermination des coefficients de partition actuels à Villars .....	106
III. 1. 4. 1. Variabilité latérale au sein des dépôts modernes à Villars .....	108
III. 2. Analogue expérimental .....	114
III. 2. 1. Chimie des eaux de dissolution.....	114
III. 2. 2. Analyses des dépôts de l'expérimentation - Etude <i>in vitro</i> de l'incorporation des éléments traces.....	118
III. 2. 2. 1. Détermination des coefficients de partition pour les dépôts expérimentaux .....	118
III. 2. 2. 2. Variabilité latérale dans les dépôts expérimentaux .....	121
III. 2. 3. Comparaison avec les dépôts de la grotte de Villars.....	123
<b>IV. L'enregistrement des événements climatiques par les éléments traces .....</b>	<b>127</b>
IV. 1. L'enregistrement de la dernière déglaciation .....	128
IV. 1.1. Enregistrement de la stalagmite Chau-stm6 .....	128
IV. 1. 1. 1. Description du site de prélèvement et de la stalagmite .....	128
IV. 1. 1. 2. Modèle d'âge .....	128
IV. 1. 1. 3. Enregistrement des éléments traces .....	131
IV. 1. 1. 4. Traçage du Sr par son isotopie: modèle de mélange entre l'encaissant et une source exogène .....	134
IV. 1. 2. Enregistrement de la stalagmite Vil-stm11 .....	140
IV. 1. 2. 1. Description du site de prélèvement et de la stalagmite .....	140
IV. 1. 2. 2. Modèle d'âge .....	140
IV. 1. 2. 3. Profil des éléments traces dans Vil-stm11 .....	142
IV. 1. 2. 4. Interprétation paléoenvironnementale des profils en éléments traces et des isotopes stables ( $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta^{234}\text{U}$ ) pour Vil-stm11.....	147
IV. 1. 2. 5. Tentative d'interprétation des profils de terres rares et de leur fractionnement.....	150
IV. 1. 3. Bilan de l'enregistrement de la dernière déglaciation à Chauvet et Villars .....	156
IV. 2. Enregistrements à Villars de la variabilité climatique au stade isotopique MIS3.....	161
IV. 2. 1. Description des stalagmites Vil-stm9 et Vil-stm27 et modèles d'âge .....	161
IV. 2. 1. 1. Description des stalagmites Vil-stm9 et Vil-stm27.....	161
IV. 2. 1. 2. Datations U-Th et modèles d'âge.....	162
IV. 2. 2. Enregistrement des teneurs en éléments traces .....	163
IV. 2. 2. 1. Evolution générale des éléments traces (ET) à Villars de 50 à 31 ka .....	164
IV. 2. 3. Etude de la variabilité des sources en Sr par l'analyse de ses isotopes.....	176
IV. 2. 4. Interprétation paléo-climatique et paléo-environnementale des profils en éléments traces et isotopes stables pour les stalagmites du stade MIS 3 à Villars - comparaison avec d'autres enregistrements paléo-climatiques régionaux et mondiaux. ....	186
IV. 2. 5. Comparaison des données en éléments traces obtenues au stade MIS3 pour la grotte de Villars avec d'autres enregistrements paléo-climatiques régionaux et mondiaux .....	189
IV. 2. 5. 1. Comparaison avec les sites les plus proches .....	189
IV. 2. 5. 2. Comparaison avec les sites lointains.....	194
IV. 3. L'enregistrement haute résolution des 2000 dernières années à Villars .....	198

IV. 3. 1. Présentation de la stalagmite Vil-stm1 .....	198
IV. 3. 1. 1. Description du site de prélèvement et de la stalagmite .....	198
IV. 3. 1. 2. Modèle d'âge .....	198
IV. 3. 1. 3. Enregistrement des éléments traces (ET) et des isotopes stables (IS).....	200
IV. 3. 1. 4. Enregistrement des REY .....	205
IV. 3. 1. 5. Interprétation des profils en éléments traces et en isotopes stables.....	207
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>211</b>
Conclusion.....	212
Perspectives .....	215
<b>Articles .....</b>	<b>222</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>247</b>
<b>References.....</b>	<b>256</b>

# Remerciements

Tout d'abord, ma gratitude va à mes deux co-directeurs de thèse, Dominique Genty et Eric Douville, qui m'ont accueilli au LSCE, m'ont donné envie de travailler sur ce projet, puis m'ont permis d'approcher concrètement la paléoclimatologie et la géochimie. Merci à leur soutien continu pendant ces dernières années.

Je voudrais ensuite remercier mes deux équipes d'accueil, GLACCIOS et GEOTRACES, pour leur accueil. Ce fut un plaisir de profiter des structures analytiques de pointe déjà présentes, ou qui sont arrivées au cours de ma thèse.

Un grand merci est adressé à toutes celles et ceux qui m'ont aidé dans l'accomplissement de cette thèse, que ce soit scientifiquement, au niveau des logiciels ou des conseils sur le monde de la recherche: ma tutrice Myriam Khodri, Françoise Vimeux, Norbert Frank, Philippe Naveau, Ian Fairchild. Un grand merci à Karine Wainer d'avoir donné de son temps alors qu'elle finissait sa thèse; son expérience sur les spéléothèmes et sur la grotte de Villars m'a été précieuse.

Les analyses n'auraient pas pu se faire à ce rythme sans eux: Louise Bordier aux commandes de l'ICP-MS, François Thil avec le MC-ICP-MS. Merci également à Caroline Gauthier d'avoir trouvé le temps de me montrer méticuleusement comment effectuer les chimies Sr. Merci à Jean Riottes du LMTG pour les analyses isotopiques du Sr effectuées avant que le MC-ICP-MS ne soit opérant au LSCE et pour ses conseils en matière d'analyse isotopique et de chimie Sr.

Je suis reconnaissant envers la famille Versaveaud de m'avoir permis d'accéder à de multiples reprises à la grotte de Villars, et ce même pendant la période d'ouverture aux touristes du site. De même, je remercie l'équipe scientifique de la grotte Chauvet ainsi que la

DRAC Rhône-Alpes de m'avoir autorisé à pénétrer dans ce lieu protégé et extraordinaire et à collecter de l'eau d'infiltration.

A tous mes collègues de bureaux, thésards ou post-doc: Inga, Katy, Chun-Ming, Ryu, Hans-Christiaan, Marie-Noelle pour les pauses café au soleil et les discussions à bâtons rompus sur le climat entre autres, les basketteurs du CEA, les spéléologues rencontrés au gré des missions souterraines.

# Résumé

Les spéléothèmes (concrétions carbonatées se formant dans les zones karstiques) sont des archives paleo-climatiques reconnues, dont l'intérêt majeur est de pouvoir être datées précisément par la méthode Uranium-Thorium. En revanche, les traceurs traditionnellement utilisés pour reconstruire les climats passés à partir de ces objets géologiques ne sont pas directement quantifiables en termes de paramètres climatiques comme la température moyenne, ou la quantité de précipitation. Les variations des concentrations en éléments traces contenus dans les spéléothèmes ont pu être relié dans certains sites aux changements climatiques passés, mais des doutes existent sur la robustesse de leur signal au sein d'une même grotte et entre différents sites.

Nous nous sommes appliqués à déterminer les variations au cours des 50 000 dernières années de plusieurs catégories d'éléments (alcalino-terreux, uranium, et terres rares) dans des stalagmites de deux grottes situées dans le sud de la France (les grottes de Villars en Dordogne et de Chauvet en Ardèche), par spectrométrie ICP-MS. Les spéléothèmes sélectionnés ont déjà été datés et ont enregistré les variations paleo-environnementales à travers les isotopes stables de la calcite. Trois périodes d'étude caractérisées par des changements particuliers sont étudiées: le stade isotopique 3 de la dernière période glaciaire (~50-30 ka), la dernière déglaciation (~20-10 ka) et la fin de l'Holocène (~2-0 ka).

Le signal des variations des alcalino-terreux à Villars pendant le stade isotopique 3 est significatif et robuste. La variabilité du strontium notamment, qui provient de processus hydrologiques intra-karst, suit les événements climatiques rapides enregistrés dans l'hémisphère Nord. D'autre part, le comportement de nombreux éléments traces pendant la déglaciation est similaire entre les grottes de Villars et de Chauvet. Enfin, des changements du couvert végétal sont probablement à l'origine des changements synchrones enregistrés par les éléments traces et les isotopes stables de la calcite au cours des deux derniers millénaires à Villars.

Par ailleurs, l'étude des coefficients de partition des alcalino-terreux, de l'uranium et des terres rares dans des conditions variées montre l'importante de la variabilité inter-site de leur partitionnement.

# Abstract

Calcareous deposits forming within caves, also known as speleothems, have become acknowledged paleoclimatic archives. One of their main interests is that they can be absolutely dated by Uranium-Thorium methods. However, traditionally used speleothem climatic proxies cannot be directly translated into environmental variables such as the mean annual temperature or the amount of annual rainfall. In some contexts, the variations of trace element concentrations in speleothem calcite could be linked to past climatic changes, but the robustness of trace element signals between speleothems of the same or nearby caves is still questionable.

We determined by ICP-MS the concentrations of several families of chemical elements (alkaline-earth metals, uranium, rare-earth elements) in stalagmites from two caves located in Southern France (Villars cave in Dordogne and Chauvet Cave in Ardèche) spanning the past 50,000 years. The selected speleothems had already been dated and their stable isotope profiles had proven to record paleoenvironmental fluctuations occurring during three separate periods: the Marine Isotopic Stage 3 or MIS 3 (~50-30 ka), the Last Deglaciation (~20-10 ka), and the end of the Holocene (~2-0 ka).

Variations of alkaline-earth metals recorded in two stalagmites from Villars Cave during MIS 3 are significant and robust. Notably, Sr concentrations follow the rapid climatic changes recorded in the Northern Hemisphere. Furthermore, several trace elements behave similarly during the Last Deglaciation in the Villars and the Chauvet Cave. Finally, changes of the vegetation cover above the cave are likely to have caused the synchronous fluctuations of the trace element and stable isotope contents that happened during the last two thousand years in Villars speleothems.

Lastly, the partition coefficients of alkaline-earth metals, uranium and rare-earth elements were measured in different sites and conditions and proved to be very site-dependent.

# Introduction

Reconstituer le climat passé est l'objet d'un intérêt de premier plan depuis que notre société moderne a pris conscience de l'évolution prochaine du climat et de l'impact de ces changements climatiques futurs sur l'Homme. Les fluctuations naturelles du système climatique ont amené la surface terrestre à subir des extrêmes climatiques (un extrême de chaleur à l'optimum Paléocène-Eocène, et plus proche de nous un extrême de froid lors des glaciations Pléistocène) et les perturbations anthropiques du cycle du carbone vont sans doute nous faire rejoindre une période climatique inédite depuis des centaines de milliers d'années d'ici quelques décennies à quelques siècles. La connaissance précise des climats passés permet de perfectionner les simulations effectuées par les modèles en climatologie, mais aussi de mieux comprendre, en association avec les études préhistoriques et archéologiques, l'histoire de l'homme moderne, ses migrations et l'étendue de ses vagues de peuplement.

Bien que le système climatique soit global à cause de la redistribution de la chaleur par les cellules de circulation atmosphérique et la circulation thermohaline, les variations climatiques sont hétérogènes spatialement et les variables climatiques principales comme la température ou la pluviométrie doivent donc être reconstituées localement. Sur les continents en particulier les changements climatiques peuvent être amplifiés par rapport à l'océan et varier selon des gradients très importants. La reconstitution des paléoclimats nécessite donc une haute résolution pour être représentative.

La répartition spatiale des archives climatiques continentales est de nos jours encore très limitée et clairsemée. De plus, la diversité des types d'archives continentales et les difficultés pour les dater précisément et de manière absolue rend leur comparaison complexe. L'étude des spéléothèmes permet de couvrir potentiellement toutes les zones karstiques qui sont assez bien réparties à la surface du globe, mais aussi de donner des âges absolus précis

aux événements climatiques qu'ils enregistrent. L'information climatique contenue dans la calcite de ces archives est portée par un certain nombre de traceurs pétrologiques, optiques ou géochimiques dont la signification climatique est généralement indirecte, et dépend de facteurs climatiques mondiaux, régionaux, locaux ainsi que de particularités locales du réseau.

L'approche géochimique traditionnellement utilisée dans les spéléothèmes porte sur les isotopes stables de l'oxygène dont les fractionnements sont thermo-dépendants et les isotopes stables du carbone dont les proportions sont reliées au type et à l'intensité de la production végétale surplombant la grotte. Dans ce travail, nous allons explorer et tester la sensibilité et la robustesse d'autres traceurs potentiels que constituent les éléments traces incorporés dans la calcite. Il a été montré que leurs variations élémentaires peuvent être synchrones de changements climatiques, et qu'elles peuvent refléter les changements de production et de mobilisation de ces éléments, ou bien être les témoins de variations hydrologiques intrakarst.

Dans cette perspective, cinq stalagmites qui ont crû de 50 ka à nos jours dans les grottes de Chauvet (Ardèche) et de Villars (Dordogne) situées dans le Sud de la France ont été sélectionnées et analysées pour déterminer leur contenu en éléments traces. Trois périodes de temps distinctes ont été étudiées :

- la variabilité climatique rapide du stade MIS 3 de 50 à 30 ka;
- la dernière déglaciation et l'entrée dans l'Holocène;
- les deux derniers millénaires.

Les enregistrements obtenus sont comparés entre eux, ainsi qu'avec les profils isotopiques déjà déterminés pour chacune de ces stalagmites, et les enregistrements paléo-climatiques régionaux disponibles. Par ailleurs, l'étude ici développée présente également une contribution à la compréhension des processus géochimiques à l'origine de la variation des

éléments traces dans les spéléothèmes, à la fois à l'aide de mesures *in situ* dans les grottes étudiées, ainsi que par l'analyse de dépôts synthétiques de calcite obtenus en laboratoire.

Le premier chapitre s'applique à rappeler le contexte climatique des périodes de temps étudiées, l'intérêt des spéléothèmes dans le cadre de la paléo-climatologie et à décrire les types de traceurs climatiques qui ont déjà été appliqués aux spéléothèmes. En particulier, l'état des connaissances concernant les utilisations diverses des éléments traces et de leurs isotopes sont développées dans ce chapitre.

Le second chapitre est consacré à la présentation des sites d'études. Les localisations et principales caractéristiques géologiques et climatiques des deux grottes d'intérêts ainsi que les paramètres physico-chimiques contrôlant l'expérience développée en laboratoire de précipitation de calcite y sont décrits.

L'étude de l'incorporation des éléments traces dans la calcite naturelle et synthétique est présentée dans le troisième chapitre. Les teneurs en traces des eaux d'infiltration et des dépôts modernes formés dans la grotte de Villars permettent de déterminer les coefficients de partition actuels des éléments traces pour ce site. Ces valeurs sont comparées à celles de dépôts synthétiques ayant cru dans des conditions de température et de débit contrôlées.

Enfin, les résultats d'études paléo-environnementales à trois échelles de temps différentes sont développés dans le quatrième chapitre. La caractérisation des variations des éléments traces et de certains isotopes de ces éléments sont comparées aux variations des isotopes stables et à des enregistrements climatiques régionaux, ceci afin de préciser les liens possibles entre les changements environnementaux et les profils en éléments traces.

## **I. Etat des connaissances**

## **I. 1. Présentation du contexte climatique**

Les principales variations climatiques des dernières centaines de milliers d'années ont été découvertes dans les carottes marines et les carottes de glace du continent Antarctique. La cyclicité principale, de période proche de 100 000 ans a pu être reliée aux fluctuations de l'insolation contrôlées par les paramètres orbitaux de rotation de la Terre. Toutefois, de nombreuses inconnues subsistent: 1) les âges absolus des transitions climatiques sont mal connus pour les périodes s'éloignant du temps présent, notamment au-delà des derniers 40-50 ka; 2) les manifestations locales de ces changements climatiques sont mal connues en domaine continental; enfin 3) les causes exactes de la variabilité climatique rapide, particulièrement marquée en période glaciaire sont mal comprises. En particulier, les modèles climatiques ne reproduisent pas ces cycles de période proche de 1500 ans. Les manifestations continentales de ces oscillations rapides sont encore très mal connues, car les archives à haute résolution de traceurs réagissant rapidement aux changements abrupts sont rares et difficiles à interpréter.

### **I. 1. 1. Les alternances glaciaire-interglaciaire depuis 800 ka**

Le climat global des 800 000 dernières années peut être reconstruit grâce à la disponibilité de nombreuses archives climatiques couvrant cette période de temps. Ces enregistrements sont des séquences sédimentaires datables ayant été conservées jusqu'à aujourd'hui et dont l'analyse géochimique ou minéralogique permet la reconstruction de paramètres climatiques pendant la formation du dépôt. Les principales archives climatiques que sont les carottes marines, les carottes de glace (polaires ou de plus faible latitude), les

carottes lacustres, les dépôts continentaux comme les loëss ou les spéléothèmes sont toutes adaptées à la reconstruction du climat des 800 000 dernières années, grâce à la qualité de leur conservation (surtout les spéléothèmes, mais également les carottes marines dans les zones peu perturbées par les glissements sédimentaires, et les carottes de glace au centre des calottes glaciaires) et grâce aux techniques de datation absolue: datation  $^{14}\text{C}$  pour les archives récentes (inférieures à 40 ka), datation U-Th pour les âges intermédiaires (jusqu'à 500 ka), Ar-Ar et K-Ar sur du matériel volcanique pour tous les âges supérieurs à quelques milliers d'années. Dans certains cas, le paléo-magnétisme permet également d'établir des correspondances d'âge avec des événements paléo-magnétiques déjà datés. Enfin, les carottes de glace remontant jusqu'à 800 ka sont datées grâce aux variations périodiques des isotopes de l'oxygène piégé dans les bulles d'air qui sont calées sur les cycles des paramètres orbitaux.

L'enregistrement des températures et du volume total des glaces polaires grâce respectivement aux foraminifères planctoniques et benthiques sur les cinq derniers millions d'années montre que le climat a évolué de 5 Ma au dernier million d'années vers des conditions plus froides, avec une variabilité accrue (LISIECKI and RAYMO, 2005). Des cycles d'environ 100 ka sont enregistrés dans les carottes marines ainsi que dans les carottes de glace Antarctique comme Vostok qui remonte jusqu'à 420 ka (PETIT et al., 1997) et EPICA Dome C (EPICA-COMMUNITY-MEMBERS, 2004) qui remonte à 800 ka et dont les proxies isotopiques comme le  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  décrivent un peu plus de 7 cycles climatiques.

Bien avant d'avoir accès à ces données, il y a 70 ans, Milankovitch a proposé que les alternances glaciaire-interglaciaire soient contrôlées par l'ensoleillement estival aux latitudes élevées de l'hémisphère nord. D'après sa théorie (MILANKOVITCH, 1941), qui sera confirmée dans les années 1970, l'englacement progressif des continents majoritairement situés dans l'hémisphère nord est lié à la répétition d'étés frais qui ne permettent pas de faire fondre la neige tombée dans l'année. A l'inverse quand les étés deviennent plus chauds qu'un certain

seuil, la neige de plus d'une année fond et l'englacement diminue. Ce forçage est ensuite amplifié par la variation d'albédo engendrée; en effet l'albédo à la surface de la Terre augmente quand elle s'englace, renvoyant donc une part plus importante de l'énergie solaire incidente, et inversement en période de fonte.

La courbe d'insolation estivale à 65°N n'est pas une simple sinusoïde de période 100 ka, car elle dépend de trois paramètres de périodes différentes: l'excentricité de l'orbite de la Terre autour du soleil, de périodes 400 et 100 ka, l'obliquité de l'axe de rotation de la Terre, de période 41 ka et la précession des équinoxes, de périodes 19 et 21 ka. L'excentricité influe sur la distance Soleil-Terre; en période de forte excentricité, l'insolation pendant la saison correspondant à l'aphélie est accrue. L'obliquité joue sur le contraste des saisons (ou saisonnalité); quand elle est élevée, la saisonnalité est maximale et les étés septentrionaux sont particulièrement chauds, alors que les hivers particulièrement froids. Enfin la précession joue sur la saison pendant laquelle la Terre est en aphélie ou en périhélie; elle est donc modulée par l'excentricité et induit des étés particulièrement chauds en cas d'été à la périhélie, d'autant plus que l'excentricité est forte.

Le cycle le plus visible dans les données de température ou liées au niveau des mers est celui de l'excentricité à 100 ka, qui correspond à un interglaciaire court de 10 à 20 ka, suivi d'un englacement progressif pendant environ 80 ka. Le cycle d'excentricité à 400 ka serait également à l'origine de la longueur exceptionnelle de l'interglaciaire d'il y a 400 ka, similairement à l'interglaciaire que nous vivons actuellement (BERGER and LOUTRE, 2002).

En utilisant le forçage des paramètres orbitaux que nous venons de présenter, et en prenant en compte les rétroactions du système climatique, notamment celles de la circulation océanique et de la végétation qui modifient la composition de l'atmosphère, le transfert de chaleur entre les latitudes ainsi que l'albédo sur les continents, les modèles climatiques arrivent aujourd'hui à simuler les entrées et sorties de glaciation et ainsi le cycle de 100 ka.

### **I. 1. 2. La variabilité millénaire rapide: des réchauffements brutaux au sein d'une période glaciaire - exemple du stade 3.**

Au sein des périodes glaciaires, le climat varie entre des périodes particulièrement froides et des réchauffements ponctuels. La variabilité glaciaire a été progressivement dévoilée dans de nombreuses archives à haute résolution depuis une trentaine d'année, mais le mécanisme à l'origine de l'instabilité du mode glaciaire n'est pas encore clair.

#### ***I. 1. 2. 1. Mise en évidence de la variabilité rapide et processus impliqués dans les événements de Dansgaard-Oeschger***

Willi Dansgaard et Hans Oeschger ont mis en évidence qu'au sein de la dernière période glaciaire de brefs mais intenses réchauffements se succédaient au Groenland tous les 1,5 à 4,5 ka (DANSGAARD et al., 1993). Les profils répliqués des carottes de glace groenlandaises ont en effet permis d'identifier 25 événements dits de Dansgaard-Oeschger (D-O) consistant en un réchauffement rapide d'environ 10 °C en une centaine d'années, suivi d'un refroidissement progressif pendant un à quelques millénaires (JOHNSEN et al., 2001; NORTHGRIPMEMBERS, 2004). Les teneurs en gaz des carottes de glace utilisées ont révélé que le CH<sub>4</sub> et le CO<sub>2</sub> augmentent également pendant les réchauffements, montrant que le climat change brutalement lui aussi à de plus faibles latitudes (HUBER et al., 2006). Ces changements rapides ont logiquement été détectés ailleurs, notamment dans les carottes marines aux moyennes latitudes de l'hémisphère nord (SANCHEZ GOÑI et al., 1999), dans le reste du monde (HARRISON and SANCHEZ GOÑI, 2010) ainsi que dans les spéléothèmes en Europe de l'Ouest (GENTY et al., 2003a; GENTY et al., 2010; WAINER et al., 2009), en Asie mineure et au

proche Orient (BAR-MATTHEWS et al., 1999; FLEITMANN et al., 2009) et en Asie du Sud-Est (WANG et al., 2001).

Dans l'hémisphère sud, les événements millénaires rapides sont également enregistrés, notamment dans les carottes de glace antarctiques, mais ils sont de plus faible amplitude (quelques degrés, (BLUNIER and BROOK, 2001). La synchronisation des carottes antarctiques et groenlandaises par l'étude de gaz répartis de façon homogène sur la totalité du globe comme le CH<sub>4</sub> suggère que les changements climatiques millénaires sont déphasés (BLUNIER et al., 1998). L'hémisphère sud se réchaufferait en premier puis, une fois une certaine quantité de chaleur accumulée dans l'océan austral, le réchauffement s'enclencherait dans l'hémisphère nord (STOCKER and JOHNSEN, 2003). Ce mécanisme porte le nom de bascule interhémisphérique (ou « bipolar seesaw » en anglais). Par ailleurs, le climat des zones tropicales de l'hémisphère sud est contrôlé par la position de l'ITCZ et l'activité de la convection, corrélée à l'insolation à 30 °S. De plus, un lien semble apparaître entre l'humidité dans les tropiques sud et la sévérité du climat dans l'hémisphère nord. En effet, des enregistrements de spéléothèmes provenant de grottes brésiliennes ont montré que l'ensemble de la période allant du MIS 4 au MIS 2 ( de ~70 à ~16 ka) est humide malgré les fluctuations de l'insolation, ce qui pourrait être lié au faible export de chaleur et d'humidité vers les hautes latitudes septentrionales qui est persistant en période glaciaire (CRUZ et al., 2007).

L'irrégularité du rythme de succession et de l'amplitude des événements D-O ne plaide pas pour un contrôle de leur enchainement par la théorie astronomique des paléoclimats. L'analyse des carottes sédimentaires de l'Atlantique nord a montré qu'à plusieurs reprises lors de la dernière période glaciaire des niveaux enrichis en débris détritiques grossiers apportés par la dérive des icebergs (les « ice-rafted debris », ou IRD) s'étaient déposés, entre 40 et 65 °N (RUDDIMAN, 1977). La période particulièrement froide précédant les réchauffements de certains événements de D-O correspond à ces débâcles

massives d'iceberg de la calotte polaire Laurentide recouvrant alors l'Amérique du Nord (BOND et al., 1992; HEINRICH, 1988). Des débâcles moins importantes ont tout de même lieu au cours des périodes précédant les D-O qui ne contiennent pas d'événements de Heinrich (BOND et al., 1993). Le flux d'eau douce induit par la débâcle de glace des calottes a pour effet de diminuer la densité des eaux superficielles et de les empêcher de plonger, ce qui aboutit au ralentissement de la circulation thermohaline. Ceci souligne le rôle de la circulation océanique dans le processus climatique induisant les réchauffements brutaux. Les modèles prenant en compte un flux important d'eau douce et son effet sur la circulation thermohaline permettent de simuler un ralentissement du flux de chaleur des tropiques qui induit un fort refroidissement des hautes latitudes (GANOPOLSKI and RAHMSTORF, 2001; ROCHE et al., 2004). La reprise de la circulation thermohaline entraîne une augmentation brutale de la chaleur transportée au nord ce qui déclenche le début des D-O.

Trois mécanismes possibles de forçage provoquant la succession pseudo-périodique des D-O ont été proposés:

- une oscillation interne de l'océan à cause de l'instabilité possible de la convection en mode glaciaire (ARZEL et al., 2010; SAKAI and PELTIER, 1997);
- des cycles dus à la dynamique des calottes de glace. Une libération répétée d'eau douce à partir d'un certain stade d'englacement pourrait influencer sur la circulation océanique et faire passer le débit de la NADW (North Atlantic Deep Water, soit l'eau très dense plongeant dans l'arctique et circulant ensuite au fond de l'Atlantique) d'un mode intense instable à un mode ralenti stable (GANOPOLSKI and RAHMSTORF, 2001);
- enfin, l'influence d'un forçage externe comme le soleil n'est pas à exclure. Alors qu'aucune oscillation de période proche de 1500 ans de l'activité solaire n'est connue, la combinaison de cycles solaires centennaux pourraient induire de faibles

libérations d'eau douce qui, par l'intermédiaire du temps de réponse de la circulation thermohaline, généreraient des cycles à 1500 ans (BRAUN et al., 2005).

### ***I. 1. 2. 2. Manifestations de la variabilité millénaire en Europe occidentale au stade isotopique 3 (MIS 3)***

Le stade isotopique 3 est une ère climatique qui dura de 60 ka à 30 ka voire 25 ka. Au sein de la dernière période glaciaire, elle est relativement chaude par rapport au stade 4 précédent et au stade 2 ultérieur qui contient le dernier maximum glaciaire (« Late Glacial Maximum », ou LGM). Le niveau marin est de 50 à 80 mètres inférieur au niveau actuel, mais supérieur de plus de 40 m à celui du LGM (WÄELBROECK et al., 2002).

Il existe un certain nombre d'enregistrements paléo-climatiques sur le continent européen ou au niveau des marges océaniques proximales. Ces archives peuvent présenter des défauts majeurs, en termes de résolution, de précision des datations, et de discontinuité de l'enregistrement, ce qui fait qu'ils ne sont pas facilement comparables et qu'il n'existe pas d'enregistrement à haute résolution de référence en Europe occidentale. Les principaux résultats disponibles en domaine continental sont:

- les séquences palynologiques du lac des Echets (GUIOT et al., 1989), dans l'Ain ainsi que du Velay (CHEDDADI et al., 2005; DE BEAULIEU and REILLE, 1992) provenant de plusieurs lacs de cette région riche en cratères de type maar, située au sud-est du Massif Central. Cette dernière comprend notamment l'enregistrement du lac du Bouchet, de faible résolution environ millénaire mais qui est interprété en terme de variation de température ( $\Delta T$ ). La variabilité la plus marquée au stade 3 correspond possiblement aux D-O 8 et 12, qui sont associés à des  $\Delta T$  respectives de 4 et 7 - 8 °C (DE BEAULIEU and REILLE, 1992). Par ailleurs, une reconstitution de la pluviométrie (P) et de la température moyenne en janvier (MTCO) par la technique des meilleurs analogues modernes des assemblages

- polliniques (CHEDDADI et al., 2005) a abouti à une variation millénaire de P de 300 à 800 mm/an entre 50 et 30 ka, inférieure à la valeur moyenne des interglaciaires (~1000 mm/an), et une variation de la MTCO de -15 à -1 °C, soit une gamme de variation de 14°C. La valeur pour les interstades (de -4 °C à -1 °C) est proche de la valeur actuelle (-3 °C) mais largement inférieure à celle de l'optimum Holocène (4 °C);
- les séquences palynologiques du lac de maar de Monticchio situé en Basilicate, au Sud de l'Italie (ALLEN et al., 1999; BRAUER et al., 2000). Cet enregistrement, de résolution moyenne (~300 ans) qui permet théoriquement d'identifier tous les D-O, a permis la reconstitution de la température moyenne du mois froid, qui varie à l'échelle millénaire d'environ 4 °C à 10 °C pour les événements les plus marqués (ALLEN et al., 1999);
  - deux stalagmites de la grotte de Klee gruben, en Autriche (SPÖTL et al., 2002). De résolution élevée (de 10 à 100 ans), ces archives arrêtent de précipiter vers 46 ka. Le D-O 12 est matérialisé par une augmentation de plus de 3 ‰ du  $\delta^{18}\text{O}$  stalagmitique datée à 46,7 ka;
  - plusieurs spéléothèmes de la grotte de Villars: Vil-stm9 et Vil-stm27 (GENTY et al., 2003b; GENTY et al., 2010), Vil-stm14 et Vil-car1 (WAINER et al., 2010; WAINER et al., 2009). Les D-O majeurs sont marqués par la variabilité du  $\delta^{13}\text{C}$  qui, en tant que proxy de l'activité bio-pédologique, diminue de 2 à 4 ‰ lors du passage stade-interstade. Cette variation représente ici aussi une part importante de la variation enregistrée (-5,5 ‰) dans la même grotte pour la déglaciation (GENTY et al., 2006);
  - deux stalagmites de la grotte de Sofular, au Nord de la Turquie (FLEITMANN et al., 2009). Ce site est certes éloigné de la région d'étude de plusieurs milliers de

kilomètres mais il s'agit d'un enregistrement continu, haute résolution, et finement daté qui est désormais la référence en domaine continental aux moyennes latitudes. Les événements sont tous individualisés grâce au  $\delta^{13}\text{C}$ , qui diminue de 1,5 à 3,5 ‰ et au  $\delta^{18}\text{O}$  qui augmente de 1 à 1,5 ‰ au cours des réchauffements. Ces stalagmites ont également enregistré la déglaciation, avec des variations de 5 ‰ pour le  $\delta^{13}\text{C}$  et de 6 ‰ pour le  $\delta^{18}\text{O}$ .

D'autre part, en domaine océanique, les principales carottes marines disponibles sont:

- celles de la mer d'Alboran (en Méditerranée occidentale): MD95-2043 (SANCHEZ GONI, 2002), ODP 976 (COMBOURIEU NEBOUT et al., 2002) et ODP977 (MARTRAT et al., 2004). La reconstitution de la précipitation annuelle montre des variations de 300 mm/an pendant les événements de Heinrich à 1000 mm pendant les optima des D-O 8 et 11, soit bien plus qu'au cours des trois derniers millénaires (700-800 mm/an) Le changement des MTCO est évalué à plus de 15 °C entre les événements de Heinrich et les optima des D-O, soit une amplitude de variation considérable, comparable à la totalité de la déglaciation (COMBOURIEU NEBOUT et al., 2009). En revanche, la reconstitution d'ODP977 indique une variation millénaire plus atténuée, de 2 à 6°C;
- celle de la marge Ibérique: MD95-2042 (SANCHEZ GONI, 2002). La variation des SST calculée à partir des alkénones au cours des D-O 12 à 7 est comprise entre 2 et 5 °C;
- celle de la Baie de Biscaye, au large de l'Aquitaine: MD04-2845 (SANCHEZ GOÑI et al., 2008). Son enregistrement distingue bien les longs D-O 8 et 12 et les autres

plus courts enregistrés au Groenland, et l'amplitude de variation des SST va de 6 °C pour le D-O 6 à plus de 10°C pour les D-O 8 et 12;

- celle de la mer d'Irlande, M23414 (KANDIANO et al., 2004). Les différentes méthodes de reconstruction des SST hivernales donnent des résultats divergents en termes de phase et d'amplitude ; la variabilité millénaire de température calculée va de 2 à 6°C.

Cette compilation de résultats montre tout d'abord la forte variance des résultats de reconstruction paléo-climatique aux moyennes latitudes: en effet, les résultats de différentes méthodes sur la même archive ou sur des sites voisins peuvent être très différents. Il paraît nécessaire de chercher à améliorer la précision des reconstructions existantes. Néanmoins, on peut en conclure que les variations de température au stade MIS 3 semblent très marquées (une dizaine de degrés) au niveau des sites continentaux ou sur les marges proches des continents (Mer d'Alboran, Baie de Biscaye). De plus les changements de quantité de précipitation annuelle sont très marqués en Europe occidentale, et ne semblent pas corrélés aux variations thermométriques (CHEDDADI et al., 2005). Ceci va nous permettre de tester la corrélation entre la variation des éléments traces, proxies développés dans cette étude, et les reconstitutions de température d'une part, et de précipitation d'autre part.

### **I. 1. 3. La dernière terminaison glaciaire : calage temporel et amplitude**

#### ***I. 1. 3. 1. Contexte général de la dernière terminaison***

La dernière terminaison glaciaire, aussi appelée Terminaison I, est la transition climatique majeure qui relie la fin de la dernière période glaciaire à l'Holocène, période interglaciaire actuelle qui a commencé vers 11 ka. Elle correspond à un changement radical de

l'environnement terrestre aux moyennes et hautes latitudes, avec la fonte des calottes Fennoscandienne et Laurentide et le recul des glaciers de montagnes. Globalement, le niveau marin s'élève drastiquement de 100 à 120 m (ARZ et al., 2007; WAELBROECK et al., 2002), recouvrant les marges continentales, et fermant certains passages terrestres comme le détroit de Béring. Les conséquences sur le mode de vie ont sans doute été majeures pour les populations vivant aux moyennes latitudes ; en effet, l'adoption de l'agriculture au Moyen-Orient est considérée comme synchrone de la fin de la terminaison glaciaire et consécutive à l'amélioration climatique en question (ZOHARY and HOPF, 1993).

Comme les terminaisons précédentes, elle a probablement été déclenchée par la hausse de l'insolation reçue par l'hémisphère Nord qui débute vers 20 ka, et amplifiée ensuite par différentes rétroactions comme la diminution de l'albédo due à la fonte des calottes et à l'expansion de la végétation, et l'augmentation des gaz à effet de serre, notamment le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> (CAILLON et al., 2003). Un aspect unique de la dernière terminaison est la présence d'un refroidissement au cours de la transition, très marqué dans l'hémisphère nord (DANSGAARD et al., 1993; GROOTES et al., 1993) et appelé Younger-Dryas (ou YD), et détecté plus faiblement (PETIT et al., 1999) mais précocement (BLUNIER et al., 1997) dans l'hémisphère sud (« Antarctic Cold Reversal », ou ACR).

### ***1. 1. 3.2. Enregistrements de la dernière terminaison***

Les exemples d'archives ayant enregistré la dernière déglaciation sont nombreuses, étant donné l'âge récent de l'événement ; de nombreuses techniques de datation sont également disponibles pour mesurer des âges proches de 10 - 20 ka, comme par exemple les méthodes de datations basées sur le principe de la décroissance radioactive de certains isotopes (<sup>14</sup>C ou U-Th). Les critères de sélection sont la datation absolue des archives, les

enregistrements de référence remis à jour par des chronologies plus poussées, comme la Greenland Ice Core Chronology 2005 (GICC05) pour les carottes groenlandaises.

La dernière chronologie des carottes groenlandaises, GICC05, a notamment permis de corriger le calcul des âges de la déglaciation, du Younger-Dryas et de la sortie vers le préboréal (période de transition située immédiatement avant l'Holocène) (RASMUSSEN et al., 2006b). Ici la technique de datation est liée au comptage des lamines jusqu'à 11,7 ka, et ensuite des méthodes absolues mais discrètes sont utilisées (datation des niveaux des tephras notamment). Les âges calculés pour le GI1 (entrée au B-A), l'entrée au YD et l'entrée dans le Préboréal pour les carottes GRIP et NGRIP sont respectivement  $14700 \pm 186$ ,  $12900 \pm 138$  et  $11700 \pm 100$  ans « before present » (avant 2000 AD), les barres d'erreur correspondant à l'erreur maximale de comptage à  $2\sigma$ . La transition climatique est matérialisée par de nombreux indices. Par exemple, le proxy de température le plus commun, le  $\delta^{18}\text{O}$ , augmente de 6 ‰ en 150 ans à l'orée du BA, puis il diminue au cours du BA de plus de 3 ‰ et chute d'environ 2,5 ‰ en 200 ans à l'entrée dans le YD, progresse d'environ 1 ‰ au cours du YD puis augmente de plus de 3 ‰ en 200 ans à l'entrée dans le Préboréal.

D'autres archives ont confirmé le calage temporel de ces transitions climatiques majeures. L'enregistrement du  $\delta^{18}\text{O}$  des ostracodes du lac d'Ammersee (Sud de l'Allemagne), proxy du  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations, à son tour fortement corrélé aux températures moyennes annuelles, est très proche des enregistrements groenlandais (VON GRAFENSTEIN et al., 1999). Les principales transitions sont bien enregistrées: le début du B-A à 14,6 ka, le début du YD à 12,8 ka et la sortie du YD à 11,6 ka. L'utilisation du gradient thermique local de  $0,58 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ , proche du gradient européen moyen de  $0,60 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$  (ROZANSKI et al., 1993), conduit à une augmentation d'environ  $7 \text{ }^\circ\text{C}$  à l'entrée au B-A, une chute de  $6 - 7 \text{ }^\circ\text{C}$  à l'entrée dans le YD et une réaugmentation de plus de  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  à la sortie vers le Préboréal. Au total, entre la fin du stade MIS 2 et l'Holocène, l'élévation de température serait de plus de  $7 \text{ }^\circ\text{C}$ . La résolution

décennale des carottes d'Ammersee permet même de capter la variabilité centennale, similaire à celle du Groenland. La différence majeure est l'absence de dégradation climatique importante pendant le B-A à Ammersee. L'enregistrement

De plus, l'étude de trois stalagmites situées de part et d'autre de la Méditerranée (France et Tunisie) a confirmé le calage temporel des variations, et qu'il existe un gradient nord - sud quant à l'évolution des températures et des précipitations lors du B-A (GENTY et al., 2006). La stalagmite Chau-stm6 de la grotte Chauvet (Ardèche, France) montre clairement l'arrivée brutale du B-A à 15,4 ka, avec une chute du  $\delta^{18}\text{O}$  de 1,5 ‰ en 700 ans et du  $\delta^{13}\text{C}$  de 2 ‰ en moins de 200 ans. Les stalagmites de la Mine (Tunisie) et de Chauvet enregistrent l'arrivée soudaine du YD vers 12,9 - 13,0 ka à 200-300 ans près, et celle du Préboréal plus progressivement autour de 11,5 ka ce qui est en accord avec les âges donnés par les carottes groenlandaises (RASMUSSEN et al., 2006a). La découverte de la correspondance de ces âges avec ceux de la variation de l'intensité de la mousson est-asiatique dans la grotte d'Hulu (Sud-Est de la Chine) (WANG et al., 2001) a permis de corroborer l'occurrence au moins hémisphérique des événements climatiques décrits et le synchronisme de leur arrivée.

L'enregistrement pollinique continental du Lac de Monticchio couvre presque entièrement le dernier cycle climatique (ALLEN et al., 1999). Il est daté par de nombreux niveaux de tephras datés au  $^{14}\text{C}$ , notamment, en ce qui concerne la déglaciation, à 17,8, 12,2 et 8,9 ka, avec des erreurs de 0,1 à 0,4 ka proches des barres d'erreurs des analyses U-Th à Chauvet et à la Mine. L'évolution des MTCO est estimée à 10 - 12 °C pour la déglaciation avec un refroidissement de 7 °C au YD. La transition climatique s'accompagne d'un changement drastique de la végétation environnante, avec une diminution des herbacées, en particulier des graminées de steppe et un développement des écosystèmes forestiers, marqué par l'augmentation du pourcentage de grains de taxons forestiers, qui passe de 20 - 30 % à plus de 90 % des grains de pollen. Le YD est marqué par une évolution des assemblages

polliniques dans le sens d'un retour vers les conditions glaciaires, mais les changements sont faibles par rapport à l'amplitude du refroidissement enregistré au Groenland et à Ammersee. Le temps de réponse important de la végétation pourrait être une raison du faible signal palynologique correspondant au YD au Lac de Monticchio.

Enfin, d'autres enregistrements sont disponibles dans des zones environnantes en particulier en domaine marin, comme pour la variabilité du stade 3, que ce soit dans le bassin Méditerranéen ou sur les marges Atlantiques. (WAELEBROECK et al., 2002). De nombreuses publications récentes sur la dernière déglaciation font état de ces résultats (GENTY et al., 2006).

## **I. 2. Les spéléothèmes comme archives paléo-climatiques**

### **I. 2.1. Généralités sur la formation et la préservation des spéléothèmes**

#### ***I. 2. 1. 1. Le karst: un environnement de dépôt répandu dans les zones continentales***

Les roches carbonatées solubles (Figure I. 1) représentent environ un cinquième des roches à l’affleurement au niveau des zones émergées (SCHWARCZ, 1986). On appelle karst (du nom de la région slovène appelée Kras) les zones où ces roches sont suffisamment fracturées pour être dissoutes et re-précipitées en profondeur. La dissolution de la roche encaissante (le carbonate originel) laisse place à des vides qui peuvent être des écroulements de la surface (= aven) ou bien des réseaux subhorizontaux (= grottes). Récemment, une nouvelle façon d’expliquer la formation des grottes, appelée fantômisation, a été développée à partir d’observations dans des paléokarsts (QUINIF, 2010). La première étape serait une altération *in situ* de l’encaissant se propageant selon les discontinuités, l’altérite formée étant le fantôme de roche. Puis en une deuxième étape, l’altérite est évacuée et les cavités souterraines se forment.

Ces grottes, relativement protégées des événements atmosphériques, sont à leur tour des environnements de dépôts dus à des processus physiques ou chimiques créés par l’espace disponibles et la circulation de l’eau d’infiltration à travers le karst et sur les parois, plafonds et le sol de la grotte:

- du matériel détritique, notamment des argiles, est advecté dans les grottes par les rivières;

- des blocs provenant de l'encaissant lui-même, à cause de sa fracturation initiale ou des mouvements des voutes calcaires qui peuvent entraîner une desquamation progressive du plafond;
- du matériel organique entraîné par l'eau ou apporté *in situ* par la faune et l'occupation humaine (pollens, excréments, os, charbon,...);
- enfin, le type de dépôt qui nous intéresse ici et souvent le plus abondant dans les grottes est constitué des spéléothèmes, soit l'ensemble des concrétions carbonatées secondaires qui se sont développées dans la grotte. Ils peuvent prendre la forme de stalactites (qui précipitent au plafond au point d'arrivée des fissures parcourues par l'eau d'infiltration), de stalagmites (qui précipitent sur le plancher au point d'impact des gouttes d'eau), de planchers stalagmitiques (sur les surfaces d'écoulement de l'eau), de draperies (lorsque l'eau s'écoule sur les murs) et de gours (précipitation sur le bord et au fond de mares sursaturées en carbonates).

Le caractère ubiquiste du karst sur les continents fait qu'il est possible d'étudier des spéléothèmes provenant de tous les continents (sauf l'Antarctique), des latitudes équatoriales à celles polaires (Fig I. 1.)

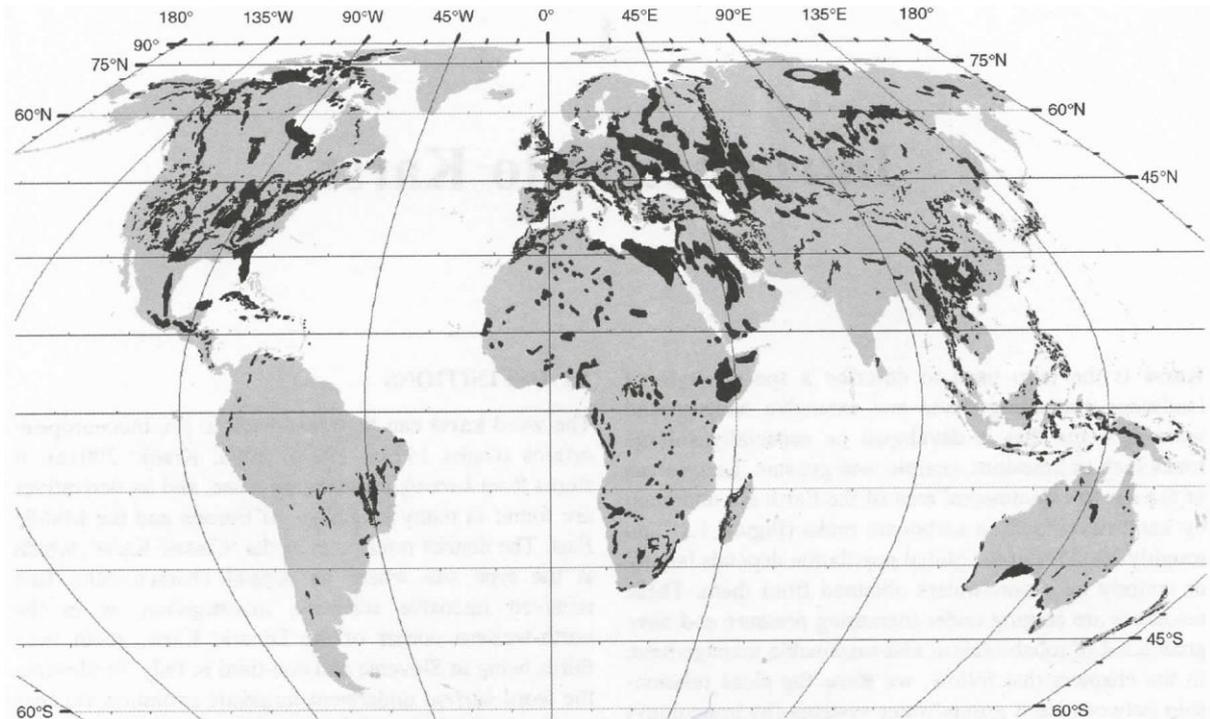
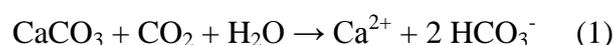


Figure I. 1. Répartition mondiale des zones carbonatées solubles (en noir), donc propices au développement de karst (FORD and WILLIAMS, 2007)

### ***I. 2. 1. 2. Formation et structure interne des spéléothèmes***

En dehors de la présence indispensable du karst, la formation des spéléothèmes nécessite également la circulation d'eau et d'acide qui puisse attaquer l'encaissant. En général, l'eau est fournie par l'eau météorique qui s'infiltre ou ruisselle et l'acide est produit par le CO<sub>2</sub> biopédologique produit par la respiration des végétaux, les micro-organismes et la dégradation de la matière organique morte. L'eau météorique à l'équilibre avec l'atmosphère est déjà relativement acide (pH = 5,5 pour 380 ppm de CO<sub>2</sub>) mais elle se charge de plusieurs ordres de grandeur supplémentaires en CO<sub>2</sub> en percolant dans le sol. L'eau est alors très acide (ou agressive) et dissout les carbonates qu'elle lessive, selon l'équation:



L'eau se charge en ions calcium et bicarbonates, son pH augmente et elle se rapproche de la saturation vis-à-vis de la calcite.

La précipitation de calcite ou d'un autre minéral carbonaté comme l'aragonite n'a lieu que si la solution est sursaturée vis-à-vis du minéral en question. Ceci se produit quand l'eau entre en contact avec un gaz qui a une  $p\text{CO}_2$  inférieure à celle de l'eau, soit dans une poche à l'intérieur du karst, soit au contact de l'air ventilé de la grotte, qui peut contenir de 500 ppm à plus de 3 % de  $\text{CO}_2$ .

La réaction:



inverse de la (1) a alors lieu, par dégazage du  $\text{CO}_2$  qui déplace l'équilibre dans le sens de la précipitation de  $\text{CaCO}_3$ . Dans les grottes, les spéléothèmes qui se forment en premier à partir de la solution la plus sursaturée sont donc les stalactites, puis les stalagmites et enfin les planchers stalagmitiques (Fig. I. 2.). Cette compartimentation théorique est schématique car la phase liquide peut échanger les gaz qu'elle contient avec la phase gazeuse présente à cause de la porosité des milieux traversés. Cette coexistence est appelé système ouvert et complique la séquence simple de dissolution suivie de précipitation.

Les stalactites, stalagmites et planchers stalagmitiques, qui forment toutes des archives potentiellement intéressantes d'un point de vue climatologique, sont trois spéléothèmes aux structures internes très différentes:

- les stalactites débutent leur croissance en développant un tube peu épais et cylindrique à l'intérieur duquel circule l'eau. Puis le conduit se bouche et l'eau circule alors sur les parois de la stalactite. Sa croissance est donc complexe et se fait vers l'extérieur, à l'intérieur et vers le bas à cause de la gravité. Elles peuvent

enregistrer une croissance rapide et permettre d'accéder à de l'analyse haute résolution, de plus elles précipitent donc enregistrent le fluide « initial » à son émergence dans la cavité. En revanche, la forte sursaturation caractérisant généralement l'eau à son entrée dans la grotte expose la précipitation à un fort fractionnement cinétique qui fait que les stalactites sont peu utilisées dans les études isotopiques;

- Les planchers stalagmitiques sont constitués de couches planes, parallèles et subhorizontales, dont la stratigraphie est donc facile à définir. Ils constituent des objets adaptés à l'étude de longues périodes climatiques (jusqu'à  $10^6$  ans) et enregistrent l'alternance de périodes de précipitation de calcite et de périodes d'apports détritiques associés à des épisodes de crues ou au contraire de l'assèchement du plancher. L'analyse des éléments traces peut être utilisée pour révéler des pics d'apports détritiques non révélés par la stratigraphie ; en revanche l'interprétation climatique des éléments solubles est compliquée par l'hétérogénéité possible de la pétrographie qui doit toujours être attentivement étudiée au préalable;
- Les stalagmites sont composées d'un empilement de couches parallèles formant des paraboles convexes emboîtées qui sont souvent visibles en section longitudinale. Leur axe de croissance peut être modélisé par l'ensemble des segments de droite reliant les paléo-points d'impact des gouttes d'eau qui ont nourri la stalagmite. Les couches passées sont protégées par la précipitation des couches suivantes, de plus la dissolution des stalagmites est peu courante étant donné que l'eau qui l'alimente a été généralement tamponnée par son infiltration à travers le karst.

Puisque les seuls spéléothèmes étudiés dans le cadre de cette thèse sont des stalagmites, les atouts de ces archives en vue de reconstructions paléo-climatiques sont développés ci-après.

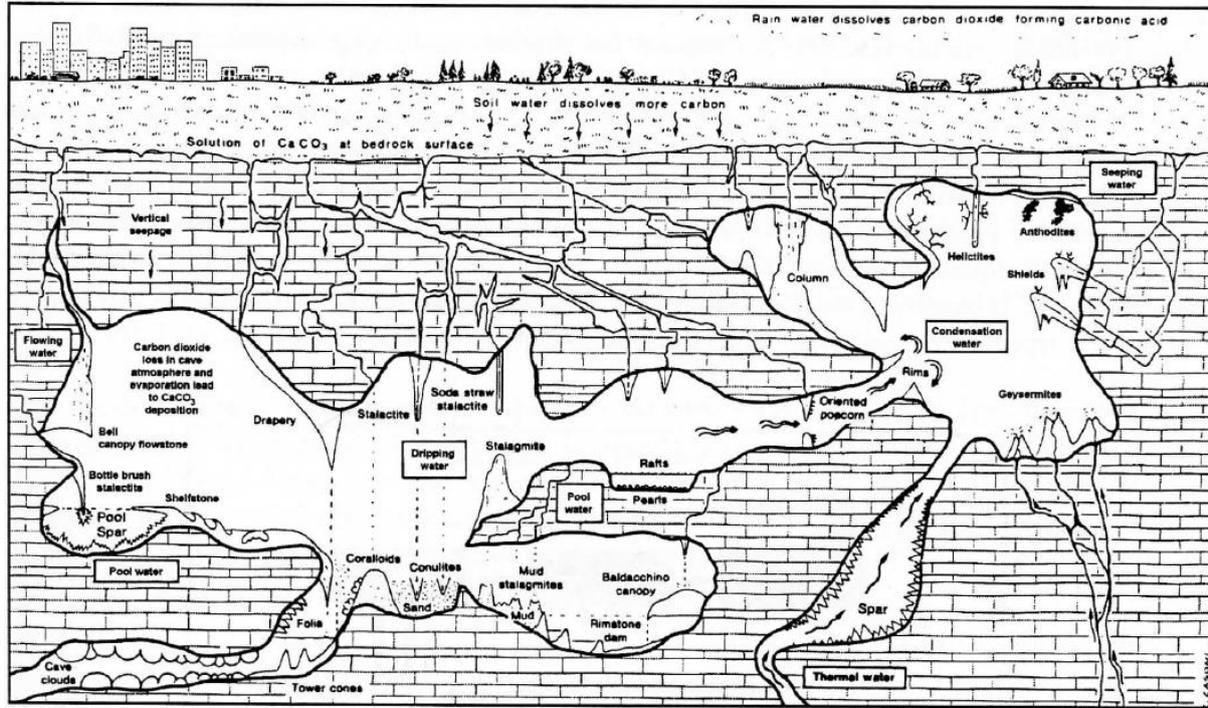


Fig. I. 2. Diversité du concrétionnement pouvant se développer dans les grottes karstiques (HILL and FORTI, 1997).

### I. 2. 2. Intérêt des stalagmites en tant qu'archives environnementales

Les avantages que présente l'analyse des stalagmites pour les reconstructions paléo-climatiques sont multiples:

- les stalagmites sont présentes dans les zones karstiques bien réparties sur les continents, à des latitudes variées comme décrit précédemment pour les spéléothèmes;

- elles résultent souvent d'un dépôt continuellement alimenté pendant des dizaines de milliers d'années à partir d'une seule et même ouverture dans le karst ce qui limite la variabilité de la source et rend possible une analyse à résolution très fine;
- grâce à leur compacité, les stalagmites sont facilement récupérables et pratiques à transporter, à stocker et se prêtent assez bien aux analyses géochimiques(il n'est pas nécessaire d'avoir un lourd carottier, ni de chambre froide,...);
- le milieu souterrain constitue un excellent milieu de préservation, tant physique que chimique à cause du rôle tampon du karst;
- les périodes d'interruption et de reprise de la précipitation sont hydrologiquement et climatiquement significatives;
- en tant que dépôts carbonatés, leurs études bénéficient des derniers outils ou développements analytiques dédiés aux autres archives carbonatées comme les coraux ou les foraminifères (i.e. spectrométrie de masse ou optique, analyse « bulk » ou *in situ* par ablation laser) ;
- en plus des techniques de datations absolues applicables (cf I. 2. 3.), le comptage des lamines annuelles des stalagmites peut servir à contraindre leur chronologie relative.

Toutefois, certaines spécificités des stalagmites peuvent poser problème:

- les périodes de hiatus ne permettent évidemment pas d'avoir accès aux proxies climatiques (cf I. 2. 4.); or ces hiatus sont fréquents dans de nombreux cadres géographiques (zones désertiques, zones froides aux hautes latitudes et altitudes) et temporels (périodes glaciaires en généra limitant l'alimentation en eau). La détermination des âges des limites de hiatus constitue toutefois une information climatique précieuse qui peut être reliée à des conditions particulières,

comme la présence d'un permafrost, l'inondation des galeries à niveau de la croissance de la stalagmite, ou le tarissement du chemin hydrique;

- il n'existe pas de continuité latérale entre des stalagmites provenant de salles différentes, ce qui peut rendre difficile l'assemblage de profils dont les âges se chevauchent;
- à cause de la grande variabilité des vitesses de croissance, de nombreuses datations sont nécessaires pour pouvoir comparer les signaux contenus dans différents échantillons.

Pour résumer, même si ces dernières contraintes peuvent limiter leur pleine utilisation, les stalagmites sont des archives climatiques de premier choix pour le domaine continental. Ainsi, les méthodes de datation et les différentes approches visant à révéler les informations climatiques sont présentées dans les paragraphes ci-dessous.

### **I. 2. 3. Méthodes de datation des stalagmites**

Les stalagmites présentent l'avantage d'être des archives datables par plusieurs méthodes géochimiques adaptées pour des âges allant d'aujourd'hui à plusieurs millions d'années, et auxquelles peuvent s'ajouter le comptage de lamines annuelles.

#### ***I. 2. 3. 1. La datation au carbone 14***

La datation au carbone 14 ( $^{14}\text{C}$ ) s'appuie sur l'incorporation du carbone (ses isotopes stables,  $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$ , et celui radioactif d'origine cosmogénique,  $^{14}\text{C}$ ) venant de l'activité

biopédologique, qui est rapidement incorporé dans l'eau d'infiltration puis dans la stalagmite. Le  $^{14}\text{C}$  alors piégé décroît selon une demi-vie de 5570 ans alors que les autres isotopes restent stables. Sa quantification précise à quelques pourcents de précision s'effectue aujourd'hui le plus souvent par spectrométrie de masse à accélérateur (AMS). Théoriquement adaptée à la datation jusqu'à 40 ka, l'application pratique de cette méthode souffre de deux points faibles pour les stalagmites: 1) la production atmosphérique de  $^{14}\text{C}$  n'est pas constante et doit être calibrée en fonction du temps. Cette calibration ne remonte que depuis récemment à 50 ka (REIMER et al., 2009), ce qui fait que pendant longtemps la méthode n'a pu être utilisée pour les âges les plus vieux; 2) une partie significative du carbone inorganique incorporé dans la stalagmite provient de la dissolution du carbone constituant le calcaire de l'encaissant très ancien (appelé carbone mort) donc ne comportant plus de  $^{14}\text{C}$ . Or, la proportion de carbone mort est susceptible de varier lors des transitions climatiques, en relation avec du changement de l'efficacité de l'échange entre le  $\text{CO}_2$  du sol et la solution dans l'épikarst (GENTY et al., 1999).

### *1. 2. 3. 2. La datation par les séries de l'uranium*

Les méthodes reposant sur les déséquilibres des éléments des chaînes de désintégration radioactive de l'uranium sont nombreuses et permettent la datation à toutes les échelles de temps (d'aujourd'hui à plusieurs millions d'années). La méthode la plus courante est la **méthode U-Th** (0-500 000 ans) reposant sur les mesures des isotopes  $^{234}\text{U}$  et  $^{230}\text{Th}$  appartenant à la chaîne de désintégration du  $^{238}\text{U}$  (EDWARDS et al., 1987). Le principe est de mesurer, par comptage alpha, TIMS, ICPMS ou MC-ICPMS, la production du  $^{230}\text{Th}$ , isotope radiogénique à vie moyenne (demi-vie de 76 ka) issu de la désintégration des isotopes de l'uranium  $^{238}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}$ . Le thorium étant peu mobile dans l'eau du karst, et par conséquent peu

présent lors de la précipitation de calcite, sa concentration est en théorie nulle, alors que l'uranium est mobile dans des conditions oxydantes. Les isotopes  $^{238}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}$  sont donc eux incorporés dans la calcite. En mesurant les quantités actuelles de ces deux isotopes, les quantités initiales de  $^{238}\text{U}$  et de  $^{234}\text{U}$  peuvent être calculées, et en plaçant l'échantillon sur un graphique  $[\text{}^{234}\text{U}/\text{}^{238}\text{U}]_{\text{initial}} = f([\text{}^{230}\text{Th}/\text{}^{234}\text{U}])$ , celui-ci est situé sur une isochrone qui correspond à son âge. L'âge maximum pouvant être déterminé est limité par la demi-vie du  $^{230}\text{Th}$ , et la limite communément admise est d'environ 500 ka (LI et al., 1989) avec des erreurs sur les âges dépendant surtout de la concentration en uranium de la calcite, et généralement comprises entre moins de 1 et 5 %. Du point de vue analytique, l'arrivée ces dernières années des MC-ICPMS et des précisions associées (moins de 1 %) ouvrent de nouvelles voies à la fois pour les échantillons très jeunes ou les plus âgés. La méthode U-Th théoriquement très puissante n'est valable que si les conditions suivantes sont réunies: 1) le système calcitique est clos après précipitation, ce qui est généralement supposé, mais n'est pas toujours vérifié (ORTEGA et al., 2005); 2) la composante détritique dans la calcite est faible, ce qui se traduit par un rapport  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  (le  $^{232}\text{Th}$  étant l'isotope majoritaire du Th « commun ») élevé. Dans le cas d'une forte proportion de Th détritique, la contribution du  $^{230}\text{Th}$  non radiogénique est corrigée à partir des valeurs publiées du rapport  $[\text{}^{230}\text{Th}/\text{}^{232}\text{Th}]$  qui vont de 0,6 (GENTY et al., 2003b) à 1,7 (KAUFMAN et al., 1996) ce qui augmente l'erreur sur l'âge calculé, ou à partir de mesures du rapport isotopique en Th des dépôts détritiques actuels (WAINER et al., 2009).

Une technique alternative s'appliquant jusqu'à 400 ka repose sur la mesure du  $^{226}\text{Ra}$  qui est un isotope fils du  $^{230}\text{Th}$ . Elle peut permettre de vérifier la validité des âges U-Th notamment au niveau de la fermeture du système et des possibles modifications diagénétiques (Ghaleb et al., 2004; Pons-Branchu et al., 2005).

La grande majorité des études paléoclimatiques continentales portent sur la fin du Pléistocène, qui se situe dans la gamme d'âges discernables par la méthode U-Th. Toutefois,

de nombreux spéléothèmes dans des systèmes karstiques actifs ou fossiles datent du Pléistocène inférieur, ou de périodes bien antérieures. Afin de les dater, la **méthode U-Pb** initialement appliquée aux roches cristallines est désormais possible par MC-ICPMS sur les carbonates ayant des rapports U/Pb suffisamment élevés (WOODHEAD et al., 2006). Moyennant l'estimation du rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  initial, des échantillons cogénétiques avec des compositions en U et Pb différentes se situent sur une même droite dans un diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = f(^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb})$ , qui coupe une courbe concordia (dépendant du rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  initial) à un point correspondant à un certain âge (RICHARDS and DORALE, 2003). Les spéléothèmes datant de 500 ka à 1 Ma peuvent ainsi être datés précisément car leur rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  initial peut être calculé ou évalué, et les âges relatifs des spéléothèmes plus âgés sont assez précis étant donné la faible incidence du déséquilibre de l'uranium sur l'âge (WOODHEAD et al., 2006). A partir de cette méthode, une stalagmite du Permien a pu être récemment datée avec une erreur relative de seulement 0,2 % (WOODHEAD et al., 2010).

### ***1. 2. 3. 3. La datation par comptage des lamines***

Enfin, la présence de lamines visibles annuelles a été mise en évidence dans de nombreuses stalagmites (BAKER et al., 1993; GENTY, 1993). Cette technique de datation relative potentiellement très précise est complémentaire des âges absolus déterminés par les techniques géochimiques précédemment décrites. Simple par sa mise en œuvre (une loupe binoculaire ou un microscope optique sont suffisant), le comptage annuel peut être compliqué par la non-visibilité d'une partie des lamines, par la présence de discontinuités visibles ou invisibles qui peuvent correspondre à un arrêt de la précipitation pendant de nombreuses années, et est limité aux segments où le contraste entre la calcite claire poreuse et la calcite

sombre compacte est fort. Des techniques géochimiques ont été développées pour compter les cycles annuels, que ce soit par luminescence ou en utilisant les éléments traces (cf. I. 2. 5.).

## **I. 2. 4. Traceurs et indices paléo-climatiques développés dans les stalagmites**

### ***I. 2. 4. 1. Composition isotopique de la calcite: $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$***

Le carbone et l'oxygène, éléments majeurs des carbonates de calcium, ont plusieurs isotopes stables ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) dont les rapports relatifs fluctuent au cours de processus géochimiques comme les changements de phase, ou les réactions chimiques et biologiques: on dit alors que ces isotopes fractionnent. Les rapports entre isotopes lourds et légers d'un même élément, comme  $R_o = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , et  $R_c = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  sont particulièrement étudiés en paléo-climatologie. Afin de manipuler des chiffres entiers ou avec peu de décimales, la notation relative  $\delta$  est couramment utilisée, et mesure la déviation du ratio isotopique, en pour mille (‰) par rapport à un ratio de référence, noté  $R_{\text{ref}}$ :

$$\delta^{18}\text{O} = (R_o/R_{o,\text{ref}} - 1) * 1000$$

$$\delta^{13}\text{C} = (R_c/R_{c,\text{ref}} - 1) * 1000$$

,  $R_{o,\text{ref}}$  étant généralement la signature moyenne de l'océan (SMOW), et  $R_{c,\text{ref}}$  étant le rapport isotopique d'un carbonate marin datant du crétacé (PDB).

Les signatures isotopiques  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées dans une stalagmite sont les mêmes que celles enregistrées lors de la précipitation de calcite puisque le système carbonaté est clos par la précipitation de calcite postérieure, et que les quatre isotopes en question sont stables. Les signatures au cours de la précipitation dépendent de la signature isotopique des carbonates

dissous et du fractionnement au cours de la précipitation de la calcite. Les processus contrôlant ces fractionnements et l'origine des valeurs isotopiques des carbonates sont ainsi discutés.

- L'enregistrement des isotopes du carbone dans la calcite ( $\delta^{13}\text{C}$ )

Les différentes sources de carbone inorganique dans l'eau d'infiltration sont: 1) le  $\text{CO}_2$  atmosphérique, qui est notamment dissous dans l'eau de pluie, de signature isotopique **-7 à -8 ‰**; 2) la production du sol, par le biais de la respiration racinaire, microbienne et la minéralisation de la matière organique, de signature appauvrie mais variable (de -26 à -10 ‰) selon l'intensité de la production biopédologique et selon le type de métabolisme photosynthétique des plantes (de type C3 ou C4); 3) la roche carbonatée encaissante, de signature relativement variable et enrichie (allant de -5 à +5 ‰ (FORD and WILLIAMS, 2007)).

La pression partielle de  $\text{CO}_2$  (ou  $p\text{CO}_2$ ) dans le sol est d'environ  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  atm, soit plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle dans l'atmosphère ( $10^{-3,7}$  en période glaciaire et  $10^{-3,4}$  actuellement). L'atmosphère a donc peu d'influence directe sur le  $\delta^{13}\text{C}$  des eaux d'infiltration, mais elle échange du  $\text{CO}_2$  avec le sol et avec la végétation, elle peut donc avoir un rôle indirect qui est souvent considéré comme négligeable. Les processus à l'origine de la signature isotopique et de la production en  $\text{CO}_2$  du sol jouent quant à eux un grand rôle dans les variations du  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone inorganique dissout (DIC) des eaux d'infiltration. Premièrement, un climat chaud et humide favorise la production biopédologique de  $\text{CO}_2$ , ce qui abaisse le  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC des eaux d'infiltration et in fine celui des stalagmites. Deuxièmement, le type de plantes en C3 ou C4 détermine fortement la signature du  $\text{CO}_2$  pédologique : de -26 à -20 ‰ pour les plantes en C3 et de -16 à -10 ‰ pour les plantes en C4. Ainsi un décalage pouvant atteindre +10 ‰ a lieu lors d'une transition climatique

correspondant au développement d'une végétation en C4 au lieu de C3. Ce dernier facteur ne s'applique qu'à des zones bien particulières où des plantes en C4 ont été reconnues.

Les principaux autres paramètres contrôlant le  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC des eaux sont: 1) le degré de fermeture du système carbonaté lors du passage dans l'épikarst: en système fermé, l'eau d'infiltration n'échange plus de  $\text{CO}_2$  avec le sol une fois qu'elle commence à dissoudre les carbonates dans l'épikarst, et donc une mole de  $\text{CO}_2$  dissout une mole de carbonates pour donner deux moles d'ions bicarbonates  $\text{HCO}_3^-$  (cf. eq 1). La proportion de carbone mort (ou dcp) est donc de l'ordre de 50 % et la signature isotopique du carbone dissous est élevée. Au contraire, en système ouvert, une partie des molécules de  $\text{CO}_2$  consommées par la dissolution de l'encaissant est remplacée par du  $\text{CO}_2$  pédologique et donc la majorité (jusqu'à 90%) des carbonates dissous proviennent du sol, ce qui fait que la signature de l'eau d'infiltration a une signature proche de celle du sol. Des conditions humides sont favorables à une infiltration rapide qui réduit le temps d'interaction chimique entre les eaux et l'encaissant et produit alors un  $\delta^{13}\text{C}$  particulièrement négatif; 2) le dégazage de  $\text{CO}_2$  dans la zone vadose qui enrichi la signature des carbonates restant en solution.

Enfin, le fractionnement à l'équilibre isotopique du  $\delta^{13}\text{C}$  entre l'eau et la calcite est peu dépendant des facteurs environnementaux comme la température, par exemple  $-0,06 \text{‰}/^\circ\text{C}$  (EMRICH et al., 1970). En revanche, en cas de dégazage rapide du  $\text{CO}_2$  dissout pouvant être dû à une faible  $p\text{CO}_2$  dans la grotte ou à de l'évaporation, le fractionnement effectif change drastiquement et la concrétion qui précipite acquiert un signal en  $\delta^{13}\text{C}$  enrichi par rapport à une situation de fractionnement à l'équilibre (HENDY, 1971; SCHWARCZ, 1986). Les conditions propices au fractionnement hors équilibre peuvent être dues au type de ventilation de la grotte, à la position de la concrétion par rapport aux ouvertures, ou bien à un type de climat sec (ou froid). Ainsi, les conditions d'équilibre isotopique peuvent changer selon la période climatique et biaiser la part du signal contrôlé par les processus du sol et de l'épikarst.

Mais il est à noter que le fractionnement cinétique induit par ces phénomènes va dans le même sens que le fractionnement lié au climat (GENTY et al., 2006).

En conclusion, dans une zone comme le Sud de la France où le type de plante (C3) n'a pas varié, les valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  des stalagmites sont en général plus négatives en période de fort couvert végétal (soit en conditions humides et chaudes), à cause de l'augmentation de la productivité du sol et de l'échange entre l'eau et le  $\text{CO}_2$  du sol, et de conditions peu propices au dégazage dans le karst et au fractionnement cinétique dans la grotte. Les profils des stalagmites des grottes de Villars et Chauvet seront donc interprétés de cette façon (GENTY et al., 2006; GENTY et al., 2010).

- L'enregistrement des isotopes de l'oxygène dans la calcite

Le  $\delta^{18}\text{O}$  stalagmitique est contrôlé par: 1) la signature des eaux d'infiltration qui est généralement proche de la moyenne annuelle de celle des précipitations effectives (GENTY et al., 2006) ; 2) le fractionnement eau-calcite, qui est fortement thermo-dépendant de l'ordre de -0,25 à -0,22 ‰/°C (KIM and O'NEIL, 1997; O'NEIL et al., 1969).

Le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux météoritiques varie en fonction de nombreux paramètres:

- le  $\delta^{18}\text{O}$  de la source d'évaporation, qui est plus élevé d'environ 1 ‰ en période glaciaire étant donné la taille accrue des calottes glaciaires fortement appauvries en isotopie. D'autre part, il existe une certaine hétérogénéité dans les valeurs en  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de surfaces, qui fait que les changements de proportion de plusieurs sources peuvent faire varier le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux météoritiques d'un site donné;
- les effets d'appauvrissement isotopique lié à la condensation séquentielle de la vapeur d'eau par le mécanisme dit de distillation de Rayleigh. Le  $\delta^{18}\text{O}$  de la vapeur

d'eau s'appauvrit selon ce processus en fonction de l'augmentation de la latitude, de la continentalité (soit l'éloignement à la source) et de l'altitude, avec des gradients variables qui dépendent de l'humidité des masses d'air, du gradient adiabatiques, etc. Par ailleurs l'effet de masse explique que le  $\delta^{18}\text{O}$  moyen peut être inversement corrélé à la quantité annuelle de précipitation en un site donné (ROZANSKI et al., 1993);

- la température de surface aux sites de précipitation. Le gradient géographique moyen est de 0,58 ‰/°C (ROZANSKI et al., 1993) mais il est hautement variable. Pour de nombreux sites comme ceux de la région de la grotte de Villars, le gradient saisonnier est plus faible (0,24 ‰/°C à Villars), et compense à peu près le gradient dû au fractionnement entre l'eau et la calcite. Ceci explique que les variations de  $\delta^{18}\text{O}$  à Villars sont en général peu marquées lors des transitions climatiques (GENTY et al., 2006).

Les variations du  $\delta^{18}\text{O}$  peuvent donc être interprétées en termes de changement de source (TREBLE et al., 2005a), de variation de température (DORALE et al., 1992; SPÖTL et al., 2002) ou de précipitation (BAR-MATTHEWS et al., 1999; WANG et al., 2001) suivant le contexte, et en dépit des nombreux facteurs en jeu, il est généralement possible de déterminer le terme prépondérant et de déterminer qualitativement des périodes chaudes (vs froides) ou humides (vs sèches). Les facteurs permettant de différencier les grottes enregistrant de façon satisfaisante les événements climatiques avec le  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite (e.g. Chauvet) et celles ne le permettant pas (e. g. Villars) sont liés à la sensibilité variable du  $\delta^{18}\text{O}$  de la pluie locale aux changements climatiques (GENTY et al., 2006).

#### ***I. 2. 4. 2. Autres proxies appliqués aux stalagmites***

- Pétrographie

De nombreux indices des conditions de précipitation des stalagmites peuvent être obtenus en étudiant à l'œil nu l'aspect des stalagmites en coupe, leur minéralogie par spectroscopie et leur fabrique au microscope optique. Les observations les plus notables sont en particulier:

- l'étude de la minéralogie. Souvent constituées de calcite, les spéléothèmes peuvent être constituées d'un autre minéral de même composition  $\text{CaCO}_3$ , l'aragonite, qui est instable aux conditions de surface terrestre. La présence de ce polymorphe est favorisée dans des environnements arides avec des eaux de dissolution riches en magnésium. La détermination/quantification de ces minéraux peut être effectuée par spectroscopie Raman ou par Diffractométrie de Rayons X (DRX);
- l'étude du faciès de la stalagmite, de sa couleur et de sa lamination. Le faciès correspond à l'aspect de l'assemblage cristallin à l'échelle macroscopique. Il peut être plutôt poreux, ou compact (et translucide), et oriente l'étude de la fabrique cristalline. La teinte de la coupe stalagmite à la lumière visible dépend du degré de compacité du carbonate, ainsi que de la présence possible de matériel non carbonaté, comme des particules détritiques, de la matière organique, etc... Enfin, la présence ou l'absence de lamination visible est liée notamment à la vitesse de croissance et à la saisonnalité de la croissance (GENTY et al., 2001). La présence dans certains spéléothèmes de lamines annuelles systématiques permet de préciser la vitesse de croissance longitudinale de la calcite;
- la détermination des fabriques cristallines, qui s'effectue généralement au microscope. Les divers agencements des cristaux donnent des informations sur les

conditions de précipitation lors de leur formation, en terme de débit et de sursaturation de l'eau d'infiltration et d'équilibre isotopique des  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  (COUCHOUD, 2006; FRISIA et al., 2000);

- Le relevé des discontinuités, qui peuvent correspondre à des hiatus de croissance, des changements de minéralogie ou de fabrique cristalline, ou bien des épisodes de sédimentation argilo-détritique (liés à l'entraînement massif de matériel détritique à l'inondation ou l'assèchement temporaire du sommet de la stalagmite).

- Luminescence

L'analyse par spectroscopie UV de la luminescence organique émise par les stalagmites a débuté au début des années 1990 (SHOPOV et al., 1994). Celle-ci informe sur la quantité et le type de matière organique qui a été piégée lors de la croissance du spéléothème. Cette matière organique provient non seulement de la végétation et du sol surplombant la grotte, mais aussi potentiellement d'éléments éoliens entraînés dans la grotte (e. g. des pollens), de la faune souterraine et de sources éloignées apportées par le ruissellement (BLYTH et al., 2008). L'intensité de la luminescence est a priori liée à l'intensité du flux de matière organique, qui dépend de la disponibilité de matière organique et de l'efficacité de son lessivage par les eaux d'infiltration. Les longueurs d'onde d'émission et d'excitation mesurées permettent quant à elles de caractériser le type de matière organique.

L'application de cette technique de mesure pour la matière organique des spéléothèmes a été appliquée à des reconstructions paléo-climatiques (BAKER et al., 1998; RICHTER et al., 2004) et à des études du cycle saisonnier du lessivage de la matière organique (BAKER et al., 1993; GENTY et al., 1997).

- Inclusions fluides

Les inclusions fluides sont des cavités micro- ou macroscopiques qui peuvent être présentes entre les cristaux constituant les stalagmites. Elles peuvent contenir une seule phase liquide ou bien un mélange de deux phases (gazeuse et liquide). Il a été démontré que les signatures isotopiques en hydrogène ( $\delta D$ ) et en oxygène ( $\delta^{18}O$ ) sont conservées dans les inclusions fluides et donc qu'elles reflètent celles du fluide à partir duquel la stalagmite a précipité (DENNIS et al., 2001; VAN BREUKELEN et al., 2008). Le protocole d'extraction consiste généralement en un broyage puis chauffage de la calcite, mais il a été montré qu'un simple chauffage à la température adéquate permet de récupérer une quantité d'eau plus importante, dont la signature isotopique est cohérente avec celle de l'eau d'infiltration (VERHEYDEN et al., 2008a). La connaissance de la signature isotopique de l'eau d'infiltration passée, couplée à celle de la calcite du même âge, est précieuse puisque la température de précipitation de la calcite est directement calculable de l'équation d'équilibre isotopique qui les relie (CRAIG, 1965). Pour appliquer cette méthode, il est toutefois nécessaire de s'assurer que la précipitation a bien eu lieu à l'équilibre.

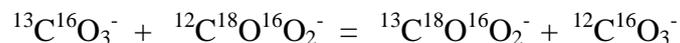
Les inclusions fluides contribuent probablement au contenu en alcalins et halogène (Na et Cl majoritairement) des spéléothèmes (FAIRCHILD and TREBLE, 2009). Une méthode de reconstruction des paléo-températures à partir des gaz rares dissouts dans les inclusions fluides a été développée récemment (KLUGE et al., 2008). Concernant les éléments traces, leur comportement dans les inclusions fluides est pour l'instant peu connu.

- Isotopologues des carbonates ( $\Delta 47$ )

Les carbonates se présentent sous quatre isotopologues (molécules composées des mêmes atomes mais d'isotopes différents) majoritaires:

- le  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_3^-$  de masse 60;
- le  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_3^-$  de masse 61;
- le  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^-$  de masse 62;
- le  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^-$  de masse 63.

La réaction d'échange isotopique entre ces isotopologues est caractérisée par une constante d'équilibre directe légèrement supérieure à 1 qui est dépendante de la température (SCHAUBLE et al., 2006). Celle-ci s'écrit:



L'attaque acide des carbonates libère du  $\text{CO}_2$  de masses 44, 45, 46 et 47 dans des proportions liées aux répartitions des isotopologues des carbonates attaqués. L'excès en  $\text{CO}_2$  di-substitué de masse 47 peut donc être relié à la température au cours de la précipitation du carbonate, celle-ci figeant la répartition des isotopes. Une équation reliant l'excès en  $\text{CO}_2$  lourd à la température a donc pu être déterminée (GHOSH et al., 2006). Cette méthode paléothermométrique peut être comparée à la variation de température estimée par les seuls isotopes de l'oxygène dans les inclusions fluides et dans la calcite (WAINER et al., 2010). Les analyses sur des échantillons naturels montrent qu'il existe généralement un fort écart à l'équilibre thermodynamique pour le  $\Delta 47$  qui est relié à celui du  $\delta^{18}\text{O}$  (DAËRON et al., 2011).

## **I. 2. 5. Analyse et interprétations paléoenvironnementales et paléohydrologiques des éléments traces dans les spéléothèmes**

### ***I. 2. 5. 1. Méthodes analytiques***

L'étude des variations de concentrations des éléments traces dans les spéléothèmes a débuté dans les années 1980 et s'est développée à la fin des années 1990. Cet essor relativement tardif (comparé par exemple à l'utilisation des isotopes stables) s'explique principalement par l'arrivée à la même époque de nouvelles techniques analytiques de haute performance permettant de baisser les limites de détection et les quantités analysées, tout en augmentant la précision de la mesure et la vitesse de l'analyse des éléments traces. Ces techniques sont la microsonde électronique, la fluorescence X, la spectrométrie de masse ou encore la spectrophotométrie d'émission:

- SIMS (spectrométrie de masse à ionisation secondaire);
- ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma inductif);
- ICP-MS (spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif).

L'avantage premier de la source plasma est la forte capacité d'ionisation des éléments (6000 – 8000 K) à pression atmosphérique permettant ainsi l'introduction des échantillons sous forme de solutions, d'aérosols ou de gaz. L'ICP-MS peut donc être couplé à un système d'ablation laser pour de l'analyse *in situ* à haute résolution, ce couplage est alors abrégé LA-ICP-MS. Le tableau I.1 réactualisé de Fairchild et al., (2006) récapitule les principales techniques analytiques aujourd'hui dédiées à l'étude des éléments traces dans les spéléothèmes. Ce tableau regroupe les limites de détection, les éléments chimiques analysés, la résolution en taille ou la quantité de calcite requise le cas échéant, ainsi que des exemples de références relatant l'utilisation de ces techniques.

Les méthodes citées peuvent être complémentaires ou redondantes. Ainsi pour quantifier Mg, ou Sr présents dans la calcite à des teneurs élevées, de nombreuses techniques sont adaptées (Fluorescence X, ICP-AES, ICP-MS), en revanche pour précisément analyser un élément chimique comme U présent à l'état de traces (concentrations inférieures généralement à 1 ppm dans les spéléothèmes, voire à 0,1 ppm dans les spéléothèmes de la grotte de Villars), l'ICP-MS est la méthode la plus appropriée.

### ***1. 2. 5. 2. Les sources en éléments traces***

Les éléments traces présents dans la calcite des spéléothèmes peuvent provenir soit de sources locales par le lessivage du sol et/ou la dissolution de la roche encaissante par les eaux d'infiltration, soit de sources plus éloignées, avec les apports éoliens.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour étudier l'origine des éléments traces dans les spéléothèmes. Le traçage isotopique de certains éléments majeurs ou traces est possible, mais il est restreint aux éléments ayant plusieurs isotopes stables ou radioactifs, qui de plus fractionnent peu au cours des processus de transport et d'incorporation dans les spéléothèmes. A titre d'exemple, les isotopes du Sr ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) sont aujourd'hui reconnus pour leur capacité à tracer l'origine du Sr et le type d'interaction « eau-sol » mis en œuvre (AYALON et al., 1999; FRUMKIN and STEIN, 2004; GOEDE et al., 1998; VERHEYDEN et al., 2000). Ils révèlent le plus souvent que la source de Sr est un mélange entre une source du calcaire encaissant (de faible rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) et d'apport terrigènes (poussières désertiques, argiles présents dans la grotte), selon des proportions qui varient en fonction des périodes climatiques et de l'efficacité du transport des particules. Plus récemment, l'apport des spectres de terres rares (= rare earth elements, ou REE) pour contraindre l'origine de ces éléments a été proposé (ZHOU et al., 2008b). Par ailleurs, la double analyse des signatures isotopiques en  $\delta^{34}\text{S}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  des sulfates a été développée récemment (WYNN et al., 2008; WYNN et al., 2010).

<b>Technique</b>	<b>Limite de détection</b>	<b>Gamme d'éléments analysés</b>	<b>Résolution/Quantité</b>	<b>Références</b>
Microsonde atomique	5 ppm	Ions divalents, K, U	1 – 5 µm	(WOGELIUS et al., 1997) (ORTEGA et al., 2003)
Microsonde électronique	100 ppm	Mg, autres ions divalents	1-3 µm	(REED, 1996) (POTTS, 2003) (CRUZ et al., 2007)
Fluorescence X	0,1 – 1 ppm	La plupart des él. , surtout les él. lourds	2-20 µm	(KUCZUMOW et al., 2003) (BORSATO et al., 2007)
SIMS	0,01 – 10 ppm	H, F, Na, Mg, Si, P, Ca, Fe, Mn, Pb, Sr, Y, Ba, U, REE potentiellement	2 – 10 µm	(ROBERTS et al., 1998) (FAIRCHILD et al., 2001) (FINCH et al., 2001) (SMITH et al., 2009)
LA ICP-MS	El. lourds: 0,001-1 ppm El. légers: 1-10 ppm	La plupart des éléments	20 – 1000 ppm	(ROBERTS et al., 1999) (TREBLE et al., 2003; TREBLE et al., 2005b) (JOHNSON et al., 2006) (DESMARCHELIER et al., 2006)
ICP-MS	El lourds :0,1 -1 ppm El. légers : 1-10 ppm	La plupart des él. , surtout les lourds. Interférences sur certains el. légers (Si, P, S difficilement analysables)	Quelques µg de poudre	(HELLSTROM and MCCULLOCH, 2000) (IHLENFELD et al., 2003) (ZHOU et al., 2008a; ZHOU et al., 2008b)
ICP-AES	1 – 100 ppm	Na, Mg, Ca, Sr, Ba	Quelques µg de poudre	(VERHEYDEN et al., 2000) (MORENO et al., 2010) (WAINER et al., 2010)

*Tableau I. 1. Tableau des principales techniques d'analyse des éléments traces dans les carbonates (modifié d'après Fairchild et al. ,(2006).*

Ces travaux ont montré que les sources en soufre (présent sous forme de sulfates associés à la calcite) peuvent être tracées dans les stalagmites, dès lors que les eaux d'infiltration restent dans des conditions oxydantes et ainsi qu'aucun fractionnement lié à la réduction des sulfates n'a lieu. Ces études sur des stalagmites récentes d'Europe du nord (Irlande, Angleterre, Autriche, et Italie) ont montré que la source actuelle prépondérante des sulfates dans ces sites est le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) industriel.

De nombreux éléments ne peuvent pas être tracés par leur signature isotopique (éléments dont les isotopes fractionnent, éléments mono-isotopiques). Leur origine peut alors être déduite par des rapports élémentaires dans les eaux d'infiltration ou par de simples bilans des réservoirs significatifs présents, en supposant que le transport de ces éléments soit efficace. Les cations les plus solubles comme les alcalins (Na, K) et alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, et dans une moindre mesure Ba) sont présents en abondance dans l'océan et la contribution en ces éléments des apports éoliens marins aux eaux d'infiltration peut être calculée en normalisant leurs teneurs dans l'eau à celle du Cl présent sous forme d'ions chlorures. Il est considéré que cet élément le plus abondant dans l'eau de mer avec Na provient à 100% de ce réservoir (BAKER et al., 2000). La normalisation par rapport à Na peut aussi être utilisée dans le cadre d'une analyse des cations seuls, sous la condition que l'encaissant contribue au Na à des niveaux proches de 100% ce qui est généralement le cas dans les sites étudiés (BAKER et al., 2000; FAIRCHILD et al., 2000), ou qu'il existe une forte relation linéaire dans les eaux de pluies ou d'infiltration  $Na = f(Cl)$  de pente 0,55 soit celle de l'eau de mer (KAY BERNER and BERNER, 1987).

Les contributions éoliennes marines pour Mg et Sr dans les eaux des grottes de Villars et de Clamouse, situées respectivement à 100 et 35 km de la mer vont de quelques pourcents à 50 %. La contribution marine aux concentrations en K pour Clamouse, également importante, s'élève à environ 27 % (FAIRCHILD et al., 2000). Le Ca est apporté en quantités importantes

par les apports éoliens marins ou terrestres mais cette contribution est négligeable en comparaison à celle du calcaire encaissant constitué principalement de calcite  $\text{CaCO}_3$  et parfois de dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Le calcium peut donc servir d'élément de normalisation pour calculer les contributions en éléments traces du calcaire encaissant. L'usage de graphiques  $\text{Tr}_1/\text{Ca} = f(\text{Tr}_2/\text{Ca})$  ou  $\text{Tr}/\text{Ca} = f(\text{Ca})$  est répandu pour étudier les processus de dissolution, de précipitation, ou de mélange entre différents pôles du calcaire encaissant (FAIRCHILD et al., 2000; FAIRCHILD et al., 2006). La précipitation de calcite dans le karst (= prior calcite precipitation, ou PCP) est visualisée dans un graphique  $\text{Tr}/\text{Ca} = f(\text{Ca})$ , (Tr = Mg ou Sr) par une hyperbole qui décrit l'évolution d'une eau de dissolution de l'encaissant fortement sursaturée, donc riche en Ca et de rapports Tr/Ca proches de ceux de l'encaissant à une eau ayant subi une précipitation de carbonates (PCP) et donc moins riche en Ca et de rapports Tr/Ca plus élevés. Sur un graphique  $\text{Sr}/\text{Ca} = f(\text{Mg}/\text{Ca})$ , la PCP est visualisée par la corrélation linéaire positive entre les deux rapports élémentaires. La gamme des valeurs peut être décrite à divers points de mesure liés à des écoulements plus ou moins lents, ou pendant le cycle annuel pour un même lieu d'échantillonnage. Lorsque les deux phases dolomite et calcite sont présentes dans l'encaissant, les eaux d'infiltration ont des ratios Tr/Ca intermédiaires qui varient en fonction du temps de résidence des eaux. En effet, la dissolution de la dolomite ralentit beaucoup plus que celle de la calcite à l'approche de la saturation vis-à-vis de ces minéraux. Ainsi l'eau de dissolution présente un rapport Mg/Ca plus faible que celui moyen de l'encaissant ; cet effet étant d'autant plus marqué que l'intensité de la dissolution donc la  $p\text{CO}_2$  est faible (FAIRCHILD et al., 2000). Le rapport Mg/Ca peut se rapprocher du rapport de l'encaissant si le temps de contact avec la dolomite est très élevé. La comparaison entre les rapports Tr/Ca des eaux avec ceux de l'encaissant n'est donc pas toujours aisée. Ainsi, la non-congruence de la dissolution peut avoir lieu même dans le cas d'un encaissant homogène. La composition élémentaire de lixiviats successifs d'un calcaire

dont la surface est fraîche évoluée, à cause du départ privilégié de certains éléments traces comme Mg ou Sr par rapport à Ca. Cette évolution dépend de l'agressivité des eaux de percolation.

Enfin, certains éléments traces peuvent provenir de phases minéralogiques minoritaires du karst, comme par exemple le phosphore (P) provenant de l'apatite. Des veines argileuses ou magmatiques riches en éléments incompatibles peuvent ainsi apporter une part importante des éléments Sr, Ba, K, U, Th, REE présents dans les stalagmites.

### ***I. 2. 5. 3. Transport des éléments traces: ions libres, complexes, colloïdes et particules***

Les ions libérés par la dissolution ou lessivés dans le sol peuvent être mobiles, c'est-à-dire être transportés efficacement par l'eau de ruissellement. Les ions sont transportés soit sous forme d'ions libres, de complexes minéraux ou organiques, de colloïdes (molécules dont la plus grande dimension mesure entre 1 nm et 1 µm (LEAD and WILKINSON, 2006)), ou adsorbés sur des particules (taille supérieure à 1 µm), ce qui conditionne la vitesse et l'efficacité de leur déplacement. Les modes de transport dépendent de chaque élément et peuvent se produire parallèlement. Fairchild and Treble, (2009) ont établi un tableau récapitulatif des types de transports privilégiés dans les eaux karstiques pour une dizaine d'éléments, en précisant que cette détermination est encore le sujet d'études en cours ou à venir. Ainsi, c'est la phase particulaire qui entraîne efficacement les métaux de transition, Al, Si, et partiellement les alcalins et alcalino-terreux, alors que la phase colloïdale transporte majoritairement les métaux de transition, Al, Si, Br, P, Pb et les terres rares. Le transport en solution sous forme d'ions libres, de petites molécules organiques, d'oxy-hydroxydes ou de petits complexes concerne les alcalins et alcalino-terreux, Si, Br, P, et probablement les terres rares qui sont complexées par les carbonates dans les eaux alcalines (BYRNE et al., 1996). Le

mode de transport conditionne les variations de concentrations dans les eaux d'infiltration. Ainsi les dépôts évaporitiques, les éléments solubles, ou liés de façon peu efficace à des ligands organiques ou des particules/colloïdes sont mobilisés immédiatement, alors que la dissolution des carbonates par de l'eau sous-saturée atteint l'équilibre thermodynamique en typiquement quelques heures. Enfin, le lessivage de phases comme les silicates, phosphates ou oxydes est bien plus lent. Les échanges entre l'eau percolant et les phases solides rencontrées sont d'autant plus poussés que le temps de résidence de l'eau augmente, donc lors d'infiltration lente dans des milieux poreux. La circulation par les fractures et par de larges conduits est rapide et ne permet pas d'échanges poussés avec le substrat encaissant, mais l'eau peut néanmoins y circuler chargée en certains éléments traces lors de fortes précipitations, par exemple dans la zone méditerranéenne lors d'orages automnaux. Ainsi des études sur les lamines annuelles et la périodicité des fluctuations des éléments traces dans les spéléothèmes ont montré le caractère majoritairement annuel (BORSATO et al., 2007) et automnal (HUANG et al., 2001) des lamines riches en particules du sol, en association avec des concentrations en traces plus élevés. La caractérisation des cycles annuels par une dizaine d'éléments traces a mis en évidence dans une stalagmite de la grotte d'Ernesto (Trentin, Italie) un pic moyen annuel synchrone de Y, Pb, Cu, Zn, Br et P, centré sur les lamines foncées (BORSATO et al., 2007). Ces éléments ont en commun d'être mobilisés préférentiellement lors d'épisodes pluvieux qui entraînent des particules du sol ou qui lessivent efficacement celui-ci. L'étude des REE et de leur corrélation avec d'autres éléments comme Mn et Ti liés à la phase particulaire ou colloïdale dans une stalagmite du centre de la Chine (ZHOU et al., 2008a) a suggéré que les REE, notamment les LREE sont transportés principalement par ces phases. Ce mode de transport est cohérent avec une forte augmentation des REE dans la stalagmite pendant la reprise de la Mousson est-asiatique à la fin de la dernière déglaciation.

#### ***I. 2. 5. 4. Incorporation des éléments traces dans les carbonates (calcite et aragonite)***

Le processus de précipitation de la calcite est la dernière étape qui contrôle les concentrations des éléments traces dans les stalagmites avant la fermeture du système carbonaté. Au cours de cette étape les éléments traces peuvent être incorporés au réseau carbonaté (les alcalino-terreux étant de par leur taille et leur charge 2+ semblable à  $\text{Ca}^{2+}$  sont favorisés), se loger dans des sites défectueux (particulièrement les ions de charge différente, comme  $\text{Na}^+$ ), ou même rester en solution ou par exemple être piégés dans des inclusions fluides et donc ne pas être incorporés dans le réseau cristallin de la calcite mais être finalement détectés en analyse totale. Doerner and Hoskins., (1925) ont défini le coefficient de partition dans les carbonates comme:

$$D_{\text{Tr, carbonate}} = \frac{X(\text{Tr})_{\text{surf}} \times X(\text{Ca})_{\text{sol}}}{(X(\text{Ca})_{\text{surf}} \times X(\text{Tr})_{\text{sol}})}$$

avec  $D_{\text{Tr}}$ : coefficient de partition de l'élément Tr pour le carbonate

$X(\text{Tr})_{\text{surf}}$ ,  $X(\text{Ca})_{\text{surf}}$ : fractions molaires à la surface du précipité de Tr et de Ca respectivement

$X(\text{Tr})_{\text{sol}}$ ,  $X(\text{Ca})_{\text{sol}}$ : concentrations totales dans la solution de Tr et Ca respectivement

La solution est supposée être en équilibre avec la surface du cristal qui précipite et non avec la totalité du solide précipité.

Les coefficients de partition varient en fonction de l'élément en question (de  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  pour les alcalins  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Li}^+$  à  $10^2$  -  $10^3$  pour certains métaux comme le cadmium ou les REE (CURTI, 1999)), du type de cristal qui précipite (les coefficients sont très variables entre l'aragonite orthorhombique et la calcite rhomboédrique), et de multiples paramètres de la solution comme la concentration en Tr et en d'autres éléments (e.g. la coprécipitation d'ions trivalents avec les ions monovalents augmente le  $D_{\text{Tr}}$  de ces deux espèces, ou la compétition

pour un même site peut faire baisser le  $D_{Tr}$ ), la spéciation de l'élément en solution (les espèces libres ou complexées par les carbonates seraient plus facilement incorporées dans la calcite), ou la vitesse de croissance ( $D_{Tr}$  tend vers 1 quand le taux de croissance tend vers  $\infty$ ). De plus le mode de croissance des cristaux de calcite et l'importance des faces minéralogiques considérées rend la définition même de coefficient de partition très complexe à considérer à l'échelle cristallographique (PAQUETTE and REEDER, 1995). La synthèse qui suit traite par défaut des coefficients de partition dans la calcite, principal minéral composant les spéléothèmes. Curti, (1999) a rassemblé l'ensemble des données disponibles concernant l'incorporation des cations dans la calcite, et a montré la corrélation étroite entre la solubilité du carbonate de l'élément trace et son coefficient de partition  $D_{Tr}$ , ainsi que le lien plus complexe entre rayon ionique du cation  $Tr^{2+}$  et  $D_{Tr}$ . Cette synthèse est toujours d'actualité, et les quelques données supplémentaires parues depuis les années 2000, souvent focalisées sur les valeurs observées sur le terrain (HUANG et al., 2001; HUANG and FAIRCHILD, 2001) ont confirmé ces précédentes valeurs.

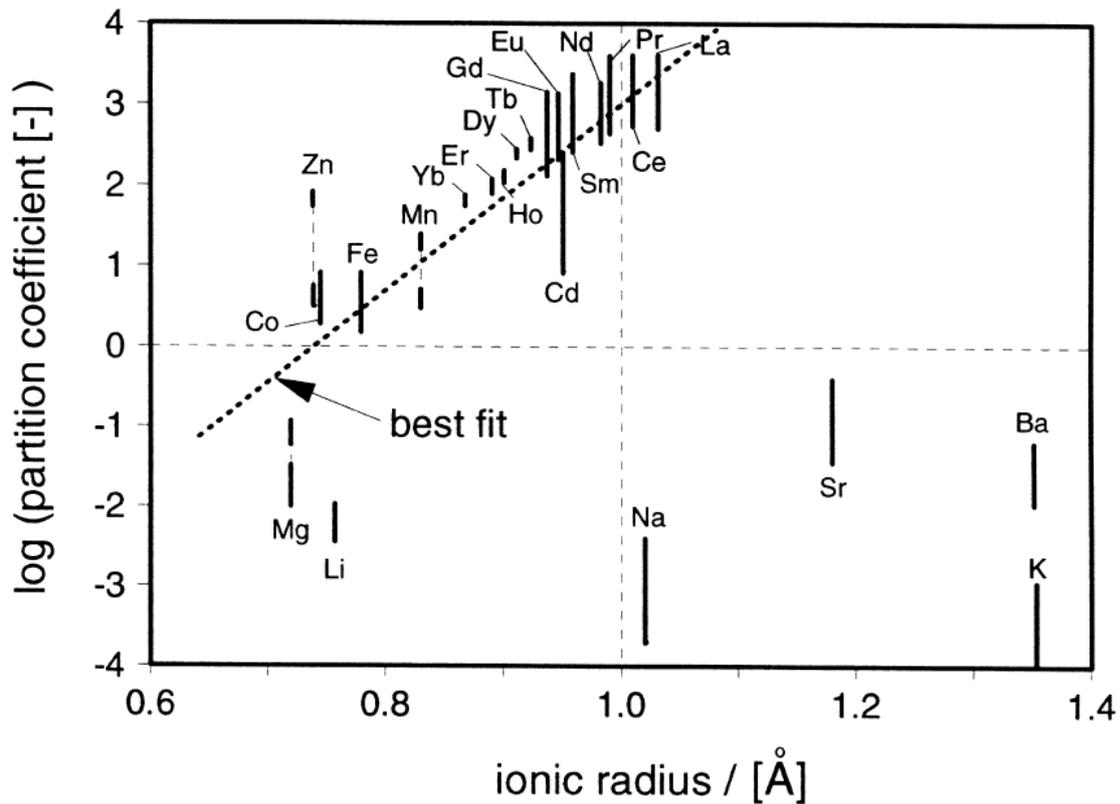


Fig 1. 3. Coefficients de partition des cations coprécipités dans la calcite en fonction de leur rayon ionique (CURTI, 1999).

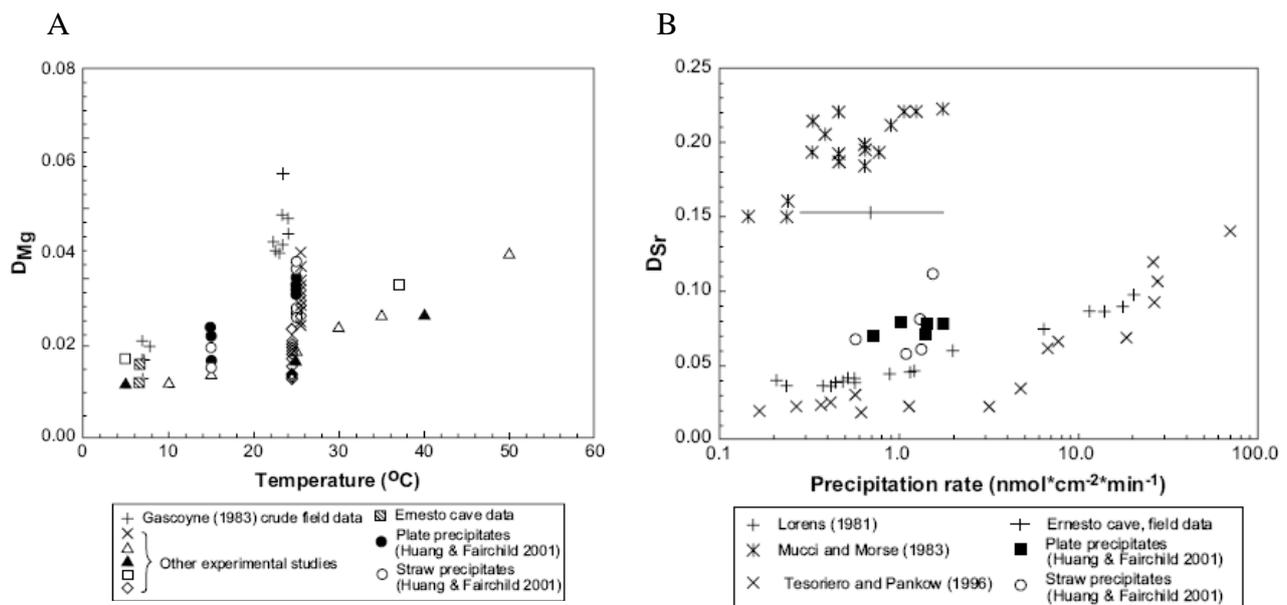


Fig. I. 4. Synthèse des études sur la dépendance du  $D_{Mg}$  à la température et du  $D_{Sr}$  à la vitesse de croissance (FAIRCHILD and TREBLE, 2009)

La synthèse par élément présentée ci-dessous traite par défaut des coefficients de partition dans la calcite, principal minéral formant les spéléothèmes.

Le magnésium est l'élément qui a été le plus étudié, en raison de la dépendance principale du  $D_{Mg}$  à la température de précipitation. Il a été déterminé expérimentalement que  $D_{Mg}$  dépendait peu du taux de croissance (HUANG and FAIRCHILD, 2001; MUCCI and MORSE, 1983). Néanmoins les techniques récentes de cartographie ont montré que la répartition de Mg était hétérogène latéralement (TREBLE et al., 2005b) et les travaux expérimentaux de (WASYLENKI et al., 2005) ont montré que l'incorporation du Mg se produit préférentiellement dans certains sites concaves.  $D_{Mg}$  a tendance à augmenter avec la température mais cette dépendance est faible comparée aux autres paramètres de cristallisation (Fig. I. 4.). Ainsi selon les sites naturels étudiés ou selon les conditions paléo-climatiques considérées variant dans une gamme de température de 10 - 15 °C au maximum, l'effet du changement de  $D_{Mg}$  est faible. L'effet important du rapport Mg/Ca dans la solution sur  $D_{Mg}$  (de l'ordre de plus de 100%) a été mis en évidence (Mucci and Morse, 1983). Le nombre de défauts du cristal sur lesquels Mg tend préférentiellement à se fixer étant limité,  $D_{Mg}$  semble être plus élevé (0,03) à faible rapport Mg/Ca qu'à fort rapport pour lequel Mg est forcé de se substituer au Ca, donc à un  $D_{Mg}$  approchant la valeur théorique pour la substitution au Ca (moins de 0,01).

Le strontium est incorporé préférentiellement lorsque le taux de croissance est élevé (LORENS, 1981; TESORIERO and PANKOW, 1996), cette dépendance étant d'autant plus importante pour les fortes croissances. Ceci est vraisemblablement lié au mode d'incorporation du cation  $Sr^{2+}$ , à la fois en substitution du calcium (dans le réseau cristallin), et au niveau de sites défectueux (PINGITORE JR and EASTMAN, 1984). Les données publiées suggèrent que  $D_{Sr}$  est compris entre 0,015 et 0,020 à des vitesses de précipitation faibles (fig. Xb (TESORIERO and PANKOW, 1996)) et jusqu'à 0,1 et plus à des vitesses élevées (LORENS,

1981; TESORIERO and PANKOW, 1996). Néanmoins cet effet est partiellement masqué par d'autres effets plus complexes, et il existe des divergences entre les données de terrain et les expérimentations en laboratoire, et d'autre part entre les expérimentations. Les mesures du  $D_{Sr}$  réalisées jusqu'à des conditions de vitesse très élevées (Fig. I. 5.) ont relevé une courbe sigmoïde en fonction de la vitesse de croissance (GABITOV and WATSON, 2006), qui reflète la dualité des sites d'incorporation du Sr.

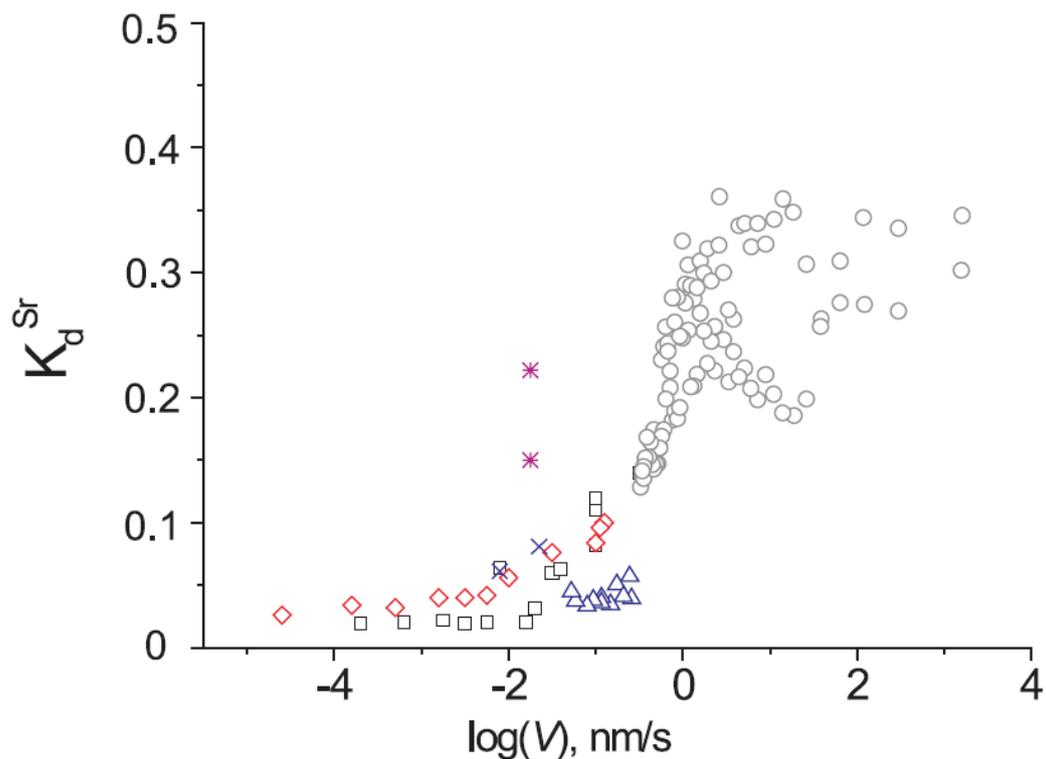


Fig. I. 5. Synthèse de l'évolution du  $D_{Sr}$  (ici appelé  $K_d^{Sr}$ ) en fonction du logarithme de la vitesse de croissance ((GABITOV and WATSON, 2006) et références incluses)

L'élément Ba a été peu étudié comparé aux éléments d'intérêt majeur comme Mg et Sr, cependant quelques études (PINGITORE JR and EASTMAN, 1984; TESORIERO and PANKOW, 1996) ont montré la similitude de son incorporation avec celle du Sr.  $D_{Ba}$  est faible (inférieur à 0,01) à faible vitesse de précipitation (<40 nmoles/mg/min) puis augmente jusqu'à 0,05 - 0,1 à vitesse élevée, soit jusqu'à 200-300 nmoles/mg/min (PINGITORE JR and EASTMAN, 1984; TESORIERO and PANKOW, 1996). Aucune étude n'a été réalisée à des vitesses de croissance

très élevées comme pour Sr (GABITOV and WATSON, 2006). L'existence d'un palier pour  $D_{Ba}$  au-delà d'un certain taux de croissance n'a donc pas été confirmé.

P est adsorbé au niveau de sites défectueux de la calcite (MEYER, 1984). Son incorporation se fait à la fois sous forme de phosphate inorganique (qui peut être associé à d'autres éléments traces pour compenser l'excès de charge (FAIRCHILD and TREBLE, 2009)), et de monatite, un phosphate de calcium ( $CaHPO_4$ ).

Les alcalins sont très mal incorporés dans le réseau calcitique, au contraire de l'aragonite (OKUMURA and KITANO, 1986) car ils sont monovalents. Ils ont donc les coefficients de partition les plus faibles parmi les cations (jusqu'à  $5 \cdot 10^{-5}$  pour  $K^+$ ) et sont incorporés au niveau de sites défectueux (e.g. pour Na, (BUSENBERG and PLUMMER, 1985)). Les coefficients pour Na et Li sont aussi très faibles, respectivement de  $2 \cdot 10^{-4}$  à  $6 \cdot 10^{-3}$  pour  $Na^+$  (OKUMURA and KITANO, 1986; ZHONG and MUCCI, 1995) et de  $3 \cdot 10^{-3}$  à  $9 \cdot 10^{-3}$  pour  $Li^+$ . Ces éléments sont donc réputés être des indicateurs peu fidèles de la paléo-salinité, étant donné que leur incorporation est aléatoire et que leur concentration, particulièrement faible dans la calcite, est proche ou inférieure aux limites de détection pour une quantification directe par ICPMS.

Les terres rares (REE) ont des coefficients de partition parmi les plus élevés des cations (CURTI, 1999). Au sein de cette famille d'éléments trivalents,  $D_{REE}$  évolue en rapport avec le rayon ionique (CURTI, 1999) et avec le produit de solubilité de  $REE_2(CO_3)_3$  (ZHONG and MUCCI, 1995). A faible vitesse de précipitation les terres rares légères (LREE) ont un  $D_{LREE}$  qui va de 500 à 4000 et les terres rares lourdes (HREE), ont un  $D_{HREE}$  qui va de 40 à 60. Les valeurs de  $D_{REE}$  reportées pour des vitesses de croissance élevées vont de 2,5 à 10 et sont similaires pour les LREE et les HREE (TERAKADO and MASUDA, 1988). De nombreux paramètres influent sur le  $D_{REE}$ , comme la spéciation des REE, leur concentration en solution, et l'effet d'ions monovalents comme  $Na^+$ , qui peuvent aider à l'incorporation de  $REE^{3+}$ . En

effet le processus de substitution des REE<sup>3+</sup> vis-à-vis du Ca<sup>2+</sup> n'est pas anodin car le réseau calcitique subit une déformation lors de leur incorporation (ELZINGA et al., 2002).

Les métaux de transition, et les éléments lourds qui leur sont associés (comme Cd) ont des coefficients de partition supérieurs à l'unité, qui décroissent légèrement en fonction de la vitesse de précipitation (Mn et Fe: (DROMGOOLE and WALTER, 1990); Co et Cd: (LORENS, 1981). Comme ces éléments ne sont que peu présents sous forme d'ions libres en solution, il est important pour pouvoir étudier et comparer leur comportement de calculer de manière identique les coefficients de partition, soit par rapport à la concentration totale en métal (II) ou soit par rapport à la seule fraction libre. Ainsi,  $D_{Cd}$  calculé à partir du Cd libre varie de 100 à 2000 (TESORIERO and PANKOW, 1996), soit plus de 10 fois plus qu'en considérant tout le Cd (II) dissous ;  $D_{Cd\ total}$  varie alors de 7 à 111 (LORENS, 1981; TESORIERO and PANKOW, 1996).

#### ***I. 2. 5. 5. Etudes paléoclimatiques***

Les études paléoclimatiques qui s'appuient sur les éléments traces contenus dans les spéléothèmes ont été publiées pour l'essentiel depuis les années 1990. Les interprétations à partir des profils élémentaires, directes ou en appui des isotopes stables de la calcite, portent sur un nombre restreint d'éléments chimiques, principalement les alcalino-terreux et notamment le strontium, l'uranium, et plus récemment certains éléments moins mobiles, comme le manganèse ou les terres rares. La liste des études présentées dans le prochain paragraphe n'est pas exhaustive, mais présente un panorama des différentes conclusions tirées des variations observées des éléments traces analysés.

Une des premières tentatives d'utiliser les alcalino-terreux a révélé que ces éléments, notamment par le biais du rapport Mg/Sr, pourraient potentiellement être des

paléothermomètres à cause de la sensibilité du coefficient de partition de Mg à la température (GASCOYNE, 1983). Cependant, l'étude de trois stalagmites ayant poussé au cours de l'Holocène a montré qu'il existe une grande variabilité des rapports Mg/Sr entre les stalagmites (ROBERTS et al., 1999). En outre, les diagrammes d'éléments traces Ba = f(Mg/Sr) décrivent une hyperbole de mélange, ce qui suggère que les spéléothèmes sont nourris par un mélange d'eaux ayant parcouru différents réseaux hydriques et qui se sont chargées en conséquence soit d'une forte quantité de Ba et de Sr lors de la dissolution de calcite, soit d'une forte quantité en Mg lors de la dissolution de dolomite. Cette étude a donc mis en question à la fois la représentativité paléoclimatique de l'enregistrement non répliqué d'un seul spéléothème et l'utilisation du rapport Mg/Sr en tant que paléothermomètre.

Un certain nombre d'études a porté assez tôt sur le Sr, élément relativement abondant et facilement analysable. Dans une stalagmite tasmanienne, il a été montré que Sr était positivement corrélé au  $\delta^{18}\text{O}$  à la fin du stade MIS 5 et au début du stade MIS 4, ce qui le rendait un proxy possible de température (GOEDE, 1994). Les mesures complémentaires de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et la distribution bimodale des concentrations en Sr ont révélé que durant les périodes interstadias, un flux accru de poussières éoliennes provenant d'Australie causait l'augmentation du Sr et de sa signature isotopique (GOEDE et al., 1998). L'augmentation de ce flux lors de périodes censées être plus humides, a priori contre-intuitive, a été interprétée comme une preuve du renforcement des vents du nord amenant les poussières d'Australie, alors que pendant les périodes stadiales le vent vient du Nord-Ouest et apporte donc peu de poussières terrestres.

Une stalagmite de Nouvelle Zélande a fourni un enregistrement continu des 30 derniers ka (HELLSTROM and MCCULLOCH, 2000). Les concentrations de Sr, Ba, Mg et U y sont toutes sensibles à la déglaciation: Mg et U chutent alors que Sr et Ba augmentent entre 18 et 15 ka. Les augmentations de Sr et Ba lors de la transition vers le Bølling sont interprétées

comme le reflet du lessivage accru du sol, alors que l'augmentation du temps de résidence est probablement à l'origine de la baisse du Mg dans l'eau d'infiltration et à son tour dans la stalagmite et que la baisse de l'uranium est justifiée par le changement des conditions redox de l'eau d'infiltration d'oxydantes en période glaciaire. L'association entre périodes humides et concentrations élevées en Sr a également été constatée dans une stalagmite ayant enregistré le dernier millénaire en Floride (VAN BEYNEN et al., 2008). Ce lien s'expliquerait par l'augmentation de la productivité biopédologique, qui rend les cations comme  $\text{Sr}^{2+}$  plus mobiles dans le sol, à l'image de ce qui est observé en Nouvelle Zélande (HELLSTROM and McCULLOCH, 2000).

Une autre aire d'intérêt est le Moyen-Orient dont les spéléothèmes enregistrent les alternances entre périodes arides et humides grâce notamment aux isotopes stables ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ), aux hiatus et aux vitesses de croissance (BAR-MATTHEWS et al., 1997; VAKS et al., 2006; VAKS et al., 2003). Les concentrations en Sr, Ba et U de stalagmites de la grotte Soreq (Israël) chutent lors de la déglaciation; et la chute synchrone du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a été attribuée à l'augmentation du lessivage de l'encaissant lors de l'arrivée de l'Holocène humide (AYALON et al., 1999; BAR-MATTHEWS et al., 1999). Les variations conjointes du  $\delta^{18}\text{O}$ , du  $\delta^{13}\text{C}$  et de la largeur d'une stalagmite provenant de la grotte de Jeita (Liban) confirment l'arrivée progressive d'un climat plus humide au Moyen-Orient à la fin du Younger Dryas et la persistance de ces conditions jusqu'à environ 6 ka (VERHEYDEN et al., 2008b).

L'utilisation du Sr ou du Mg comme marqueur d'aridité via la modulation des rapports  $\text{Tr}/\text{Ca}$  de l'eau d'infiltration par le temps de résidence de l'eau a fait l'objet de plusieurs études. La baisse corrélée du Sr et Mg contenus dans une stalagmite belge depuis 13 ka jusqu'à l'Holocène récent a été reliée à une baisse du temps de résidence de l'eau dans le karst qui découle de l'augmentation de la quantité de précipitation (VERHEYDEN et al., 2000). Le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  chute lui aussi pendant la période de 13 ka jusqu'à l'Holocène, mais le lien

entre isotopie et concentration en Sr est plus compliqué que pour les exemples décrits précédemment tasmanien et israélien. En effet, les chutes du  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et du Sr sont associées à une baisse en proportion du lessivage du sol par rapport à celui de l'encaissant, mais les variations de Sr à isotopie constante sont très significatives également, ce qui souligne l'importance des variations hydrologiques intrakarst comme par exemple la présence ou non de PCP.

Deux autres études concernant le Sud-Ouest européen témoignent du lien entre concentrations en alcalino-terreux et aridité. D'une part, deux stalagmites du Sud de la France ayant cru à la fin de l'Holocène montrent des concentrations corrélées en Mg et Sr, qui augmentent dans la calcite des spéléothèmes, avant que de l'aragonite, autre polymorphe du  $\text{CaCO}_3$  favorisé par la sécheresse, apparaisse vers 800 A.D. (MCMILLAN et al., 2005). Le contrôle des concentrations en Mg et Sr par le même facteur qu'est la PCP dans les eaux actuelles de la grotte tend à montrer que Mg et Sr, dont les concentrations augmentent proportionnellement au dégazage de  $\text{CO}_2$  dans le karst, sont des marqueurs d'aridité (MCMILLAN et al., 2005). D'autre part, dans une stalagmite du Nord de l'Espagne, les concentrations en Mg et Ba chutent lors de la transition vers le Bølling-Allerød puis remontent lors du Younger Dryas qui est identifié par une augmentation drastique de 4 ‰ du  $\delta^{13}\text{C}$  vers 13 ka (MORENO et al., 2010). Le comportement similaire de Mg et Ba est interprété comme la conséquence de leur contrôle par la PCP, et leurs variations mettent en évidence la sécheresse des périodes comme le LGM et le YD de façon plus claire que par l'étude de la vitesse de croissance ou des isotopes stables.

Un autre marqueur potentiel d'aridité a été proposé récemment: la quantité de silice dissoute ( $\text{Si}_d$ ) incorporée dans la calcite d'une stalagmite de l'Est de la Chine s'est révélée être positivement corrélée au  $\delta^{18}\text{O}$  au cours d'une période allant du LGM jusqu'au début de l'Holocène (HU et al., 2005). Plusieurs facteurs jouant dans le même sens ont été invoqués

pour expliquer que le ratio  $Si_d/Ca$  de l'eau devait être plus fort lors des périodes de faible intensité de la mousson est-asiatique. En effet, les périodes sèches auraient pour conséquence plus d'apports détritiques silicatés, une moins grande dilution du Si lessivé dans le sol par rapport au Ca et moins de PCP.

L'utilisation des spéléothèmes comme archives des teneurs atmosphériques en sulfates par fluorescence X et spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X a été testée sur deux exemples: l'enregistrement des éruptions volcaniques il y a 5000 ans, et celui des émissions anthropiques de soufre depuis le début de l'ère industrielle (FRISIA et al., 2005). Le transfert rapide du signal atmosphérique en sulfates à la stalagmite dans la grotte d'Ernesto (Italie) permet la datation précise des éruptions qui peuvent être corrélées à celles détectées les carottes de glaces. D'autre part, le niveau de soufre contenu depuis 1880 dans une stalagmite récente s'avère être un bon proxy des concentrations atmosphériques; les changements hydrologiques et de vitesse de croissance ne semblant pas être corrélés aux variations en S dans la calcite.

Enfin, quelques études portant sur la variation d'éléments considérés généralement comme peu solubles, comme les terres rares (REY) et le manganèse (Mn) et leur lien avec les conditions paléo-environnementales ont été publiées récemment. Des cycles annuels de Mn et de REY ont été découverts par cathodoluminescence dans une série de stalagmites allemandes, et les maxima de ces éléments ont été reliés à la forte mobilisation de la matière organique du sol lors des précipitations d'automne qui les entraînent dans l'eau d'infiltration (RICHTER et al., 2004). Au cours des 18 derniers millénaires, les zones les plus riches en Mn et REY correspondent aux phases chaudes et humides du début de l'Holocène (de 9 à 6 ka) caractérisées par un fort lessivage du sol qui apporterait donc plus de Mn et REE aux eaux d'infiltration et donc ensuite aux stalagmites.

Par ailleurs, d'autres travaux ont montré le lien étroit entre Mn et REE dans des eaux d'une grotte du centre de la Chine, suggérant un même mode de transport par la phase particulaire ou colloïdale (ZHOU et al., 2008a). Les stalagmites de cette grotte montrent un enrichissement très fort des concentrations en Mn et REY lors des périodes plus chaudes et humides comme le MIS3 ou l'Holocène par rapport à la période pléni-glaciaire (ZHOU et al., 2008b). En outre, la plupart des paramètres de fractionnement des REY comme l'anomalie en Ce, en La, les rapports Y/Ho ou Pr/Yb semblent corrélées aux changements du  $\delta^{18}\text{O}$  donc aux variations paléo-hydrologiques. Les processus intermédiaires décrits sont notamment le lessivage différentiel des deux sources majeures de REY que sont le calcaire encaissant et le sol dérivé des poussières provenant du plateau de Löss situé dans le Nord de la Chine, mais aussi un fractionnement différentiel lors de la mobilisation, le transport et possiblement le dépôt des REY dans le spéléothème (ZHOU et al., 2008b). Les terres rares et le manganèse semblent donc être des éléments de choix permettant de retracer l'intensité de la mousson et le flux particulaire ou colloïdal dans le karst.

#### ***1. 2. 5. 6. Etudes à haute résolution des éléments traces***

Un certain nombre d'études à haute résolution, soit à une échelle qui permet d'étudier le cycle saisonnier a été réalisé depuis que les techniques analytiques appropriées se sont répandues (spectrométrie de masse à source plasma couplée à l'ablation laser (LA-ICPMS), spectrométrie à ionisation secondaire haute résolution (HR-SIMS), microsonde électronique), soit depuis à peine plus d'une décennie.

Une étude par HR-SIMS a révélé que les rapports Mg/Ca et Sr/Ca décrivaient des cycles en phase et anticorrélés particulièrement lisses dans une stalagmite écossaise (ROBERTS et al., 1998). Ces cycles, de même longueur d'onde que celles des bandes de luminescence

annuelles, sont expliqués par la modulation annuelle du temps de résidence des eaux d'infiltration, les pics en Mg et les creux en Sr étant associés à la faible recharge estivale et les pics en Sr et les creux en Mg à l'intense recharge qui se produit en hiver. De façon similaire, l'analyse par SIMS d'une stalagmite aragonitique sud-africaine a révélé des cycles annuels corrélés de Sr et Ba permettant d'obtenir des valeurs locales de la vitesse de croissance du spéléothèmes (FINCH et al., 2001). Les auteurs insistent toutefois sur l'importance des variations latérales (parallèles aux lamines de croissance) de l'ordre de 30 %, similaire au cycle annuel, ce qui pose le problème de la représentativité d'un transect non répliqué. Une étude plus poussée de la variabilité latérale des éléments traces et leurs rapports avec les lamines de croissance a été accomplie par la répétition de transects en ablation laser, qui traités en grille et lissés ont abouti à une cartographie 2-D pour de nombreux éléments traces tels que Ba, Sr, U, Mg, P, Al et Na (TREBLE et al., 2005b). Ba, Sr et Na présentent les plus faibles variations latérales relativement aux variations parallèles à l'axe de croissance, ce qui viendrait d'une forte dépendance de l'incorporation de ces éléments par la vitesse de croissance. Mg au contraire, se distribue de manière très hétérogène latéralement, ce qui est expliqué par le  $D_{Mg}$ , peu sensible au taux de croissance mais très sensible au rapport Mg/Ca de la solution et à l'abondance de sites défectueux (i.e. hors du réseau calcitique), pour les faibles rapports Mg/Ca. L'hétérogénéité latérale du Mg a donc pour origine l'adsorption différentielle de Mg sur la surface de croissance : forte là où les sites défectueux sont nombreux et faible ailleurs. De grandes précautions sont donc à prendre lors de l'interprétation de profils uniques, notamment pour Mg.

La première étude sur les variations saisonnières dans la grotte d'Ernesto (Alpes italiennes), par SIMS, a montré que les pics en Sr et Mg et les creux en P suivent un cycle annuel dans une stalagmite moderne (HUANG et al., 2001). Les auteurs proposent que P soit

un marqueur de la saison humide qu'est l'automne et que Sr et Mg soient des marqueurs de la saison sèche.

Une série de publications porte sur la comparaison entre les enregistrements récents d'éléments traces et les données météorologiques (BORSATO et al., 2007; SCHIMPF et al., 2011; TREBLE et al., 2003). L'étude la plus précise concernant les relations entre les éléments traces au niveau du cycle annuel porte sur l'analyse par microfluorescence-X d'une stalagmite de la grotte d'Ernesto (BORSATO et al., 2007). Les éléments comme Y, Pb, Cu, Zn, Br et P décrivent un pic annuel synchrone (en antiphase avec Sr), vraisemblablement lié à leur transport commun par les phases colloïdale et particulaire, mobilisés annuellement lors de la saison humide. L'étude montre également la corrélation entre le niveau de Sr et la vitesse de croissance de la stalagmite, à l'échelle de la succession de lamines annuelles. Enfin, les concentrations en traces du transect couvrant la période 1875-1930 a été comparé aux données météorologiques locales (T et P), sans qu'aucune corrélation évidente ne soit dégagée. A contrario, le large pic marqué particulièrement par Y, Pb et Zn serait la conséquence de la déforestation au-dessus de la grotte, qui aurait entraîné une meilleure dégradation de la matière organique et donc un meilleur transport des éléments traces liés aux acides organiques. Par ailleurs, l'étude par LA-ICMPS d'une stalagmite du Sud-Ouest de l'Australie ayant crû au XX<sup>ème</sup> siècle a permis également de mettre en évidence des cycles moyens annuels marqués mais plus larges que dans la stalagmite italienne (TREBLE et al., 2003). Le pic de précipitation de l'hiver austral est associé aux maxima de U, Ba, P Na et Sr et au minimum de Mg. C'est la concentration en P qui mime le mieux l'évolution marquée des précipitations depuis 1911, et ce lien est expliqué par une somme de facteurs cumulatifs comme la plus grande productivité végétale ainsi qu'un transport favorisé de la matière organique, tous deux accentués par la quantité de précipitation. Une étude récente portant sur plusieurs stalagmites de la fin de l'Holocène d'un abri sous roche non carbonatée patagonien

décrit la tentative de calibration des concentrations en Mg en tant que proxy inversement proportionnel à la quantité de précipitations mensuelles (SCHIMPF et al., 2011). La solidité de la calibration est expliquée par la reproductibilité de la tendance à la hausse du Mg dans deux stalagmites, concomitantes avec la diminution des précipitations enregistrée entre 1920 et 1980. Cette calibration permet ensuite de reconstruire les paléoprécipitations du site depuis 5 ka. D'autres éléments traces comme U, Sr d'une part et Y d'autre part sont utilisés comme exemples représentatifs des éléments respectivement solubles et insolubles. Leurs abondances sont respectivement négativement et positivement corrélées à l'intensité des précipitations. Les interprétations des deux types de traceurs (la calibration du Mg et l'étude du comportement de U, Sr et Y) convergent et mettent en évidence que les périodes de 3,5 à 2,5 ka et de 0,5 à nos jours ont été humides (autour de 6000 mm/an) alors que la période de 2,5 à 1,5 ka a été moins humide (autour de 4 - 5000 mm/an).

Selon la méthode suivie par Treble et al. (2003), les cycles annuels composites de plusieurs éléments traces (Mg, Sr, Ba et U) et des isotopes stables ( $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$ ) ont été déterminés dans une stalagmite annuellement laminée du centre de la Chine par LA-ICPMS afin de contraindre les processus à l'origine des variations saisonnières des traces dans les eaux karstiques (JOHNSON et al., 2006). Les cycles composites sont globalement sinusoïdaux et les minima de Sr, Ba, Mg et  $\delta^{13}\text{C}$  atteints vers avril-mai correspondent aux maxima en U et  $\delta^{18}\text{O}$ . La période estivale de mousson accroît la bioproduktivité qui diminue le  $\delta^{13}\text{C}$  et favorise peu la PCP ce qui induit des faibles concentrations en Mg, Sr et Ba. U quant à lui est probablement entraîné plus intensément par le lessivage de la matière organique lors de la mousson ce qui explique qu'il soit anticorrélé avec les autres traces.

Partant des témoignages de la nature annuelle des variations des éléments traces (FINCH et al., 2001; ROBERTS et al., 1998), une étude récente sur des stalagmites de la grotte d'Obir située dans les Alpes autrichiennes a permis d'optimiser et d'automatiser la

construction de modèle d'âge à partir des variations des traces observées à haute-résolution (SMITH et al., 2009). L'analyse fréquentielle et en ondelette a déterminé que le Sr est l'élément marquant le mieux le cycle annuel à Obir, devant P puis Mg. Une étude poussée des variations de nombreux éléments traces comme les alcalino-terreux, les métaux de transitions, les halogènes, H, S et Na a été entreprise dans la fraction récente de trois stalagmites provenant de la grotte d'Obir (FAIRCHILD et al., 2010). La plupart des éléments (sauf Cl) sont caractérisés par un cycle intra-annuel, annuel ou plus complexe. Les cations sensibles au transport particulaire ou colloïdal comme les métaux de transition décrivent un pic au niveau de la partie des lamines de croissance riches en substance organique comme attendu (BORSATO et al., 2007), tout comme certains halogènes comme Br et I qui sont donc susceptible d'être transporté de cette même façon. Les bilans de masse de Zn et Pb montrent que les variations hydrologiques ne suffisent pas à expliquer les valeurs maximales atteintes par ces éléments lors des pics colloïdaux, et la fraction manquante pourrait être apportée par dépôt sec lorsque la ventilation de la grotte redémarre en hiver. Enfin, le cycle annuel du soufre pourrait être directement contrôlé par l'augmentation du pH lors de l'hiver par l'intermédiaire de l'apport important d'air extérieur.

Une des études récentes les plus originales (JO et al., 2010) porte sur un proxy appliqué depuis presque 20 ans (BASKARAN and ILIFFE, 1993) aux spéléothèmes: le déséquilibre du  $^{210}\text{Pb}$ , isotope descendant des séries de l'uranium. Le  $^{210}\text{Pb}$  excédentaire ( $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ) correspond à l'excès de  $^{210}\text{Pb}$  par rapport à l'équilibre séculaire avec ses parents issus de la chaîne de désintégration radioactive de  $^{234}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ . Il trouve sa source dans la chaîne de désintégration du  $^{222}\text{Rn}$  atmosphérique en  $^{210}\text{Pb}$  qui se dépose à la surface terrestre. Sa demi-vie de 22 ans le rend applicable à l'étude géochimique ou géochronologique de dépôts datant de moins de 150 ans environ (BASKARAN and ILIFFE, 1993). La teneur en  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  dans une stalactite ayant poussé pendant 5 ans augmente systématiquement pendant ou juste après

chaque saison de mousson (en été) alors que le  $\delta^{18}\text{O}$  est homogénéisé à l'échelle annuelle. Le  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  est interprété ici comme étant un proxy du flux particulaire et colloïdale, donc des précipitations intenses et est le meilleur indicateur saisonnier devant les isotopes stables et les éléments traces (Mn, U, Ba, Sr et Mg). Ces derniers en revanche sont sensibles à la succession de plusieurs années sèches ou humides, les variations de Mn, Ba et Sr étant fortement corrélés et représentant les changements de temps de résidence dans le sol et l'encaissant, celles de Mg marquant la dissolution incongruente de l'encaissant dolomitique.

Les résultats et concepts développés dans les études à haute et basse résolution ont été récemment appliqués à des systèmes archéologiques alimentés par des sources karstiques, par exemple des dépôts carbonatés tapissant les parois de conduits d'adduction d'eau (BOBEE et al., 2011; CARLUT et al., 2009). L'analyse par LA-ICPMS d'un dépôt ayant sédimenté dans le château d'eau romain d'Ostie (Italie) a révélé des variations très bien répliquées de Pb, U et Mg à la fois à haute et basse fréquence (CARLUT et al., 2009). Le changement progressif de la teneur en Mg au début du dépôt indique un changement drastique en quelques années de la source qui alimentait le château d'eau, alors que les changements suivants corrélés entre U, Sr et Mg seraient liés aux changements de temps de résidence de l'eau par l'intermédiaire de la PCP, liée elle-même au débit d'eau dans les conduits en amont. La chute du Pb d'une concentration élevée à un niveau non détectable serait due à l'encrouement subit des tuyaux contenant du Pb suite à l'arrivée d'eau plus chargée en carbonate de calcium, et qui a pu précipiter et isoler l'eau suivante du contact avec le tuyau. Les variations à haute fréquence de Sr, Mg, Ba et U sont probablement annuelles et permettent de dater la durée de chaque période de dépôt.

D'autre part, l'analyse par PIXE (émission de rayons X induite par particules chargées) de dépôts carbonatés de l'Aqueduc de Fréjus a révélé l'évolution de Ca, Fe, Si et Sr à travers plusieurs sections des travertins (BOBEE et al., 2011). Les lamines foncées et

compactes correspondent aux niveaux élevés en Fe et Si synonymes de forte proportion détritique et de faible débit, alors que les lamines claires et poreuses correspondant à un niveau de Sr et une vitesse de croissance élevés traduisent un écoulement soutenu et chargé en carbonates de calcium. Le débit des sources atteignant deux maxima par an, les cycles bisannuels du Sr permettent d'estimer la durée du dépôt sur le mur du conduit. Enfin, l'augmentation régulière du Sr traduit l'augmentation de la proportion de l'eau afférente qui provient d'une source ayant lessivé des niveaux contenant du gypse, par rapport à la deuxième source purement carbonatée.

## **I. 2. 6. Interprétations paléoenvironnementales des signatures isotopiques des éléments traces dans les spéléothèmes**

Les études isotopiques portant sur les éléments traces des spéléothèmes ont été motivées soit par leur apport direct à la compréhension de la paléohydrologie et de la paléoclimatologie (BANNER et al., 1996), soit notamment dans le cas du strontium en complément des profils élémentaires de l'élément correspondant (GOEDE et al., 1998; VERHEYDEN et al., 2000). D'autre part, les données du rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  sont déjà générées lors de la production des datations U-Th (EDWARDS et al., 1987) ou même directement de la méthode de datation à partir des chaînes de décroissance radioactive des isotopes  $^{234}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  (THOMPSON et al., 1975).

### ***I. 2. 6. 1. Isotopie du strontium***

Les intérêts majeurs des enregistrements du Sr couplés à son isotopie ont déjà été présentés dans le paragraphe I. 2. 4. L'isotopie du Sr, traceur de sources, reflète généralement

l'équilibre de la contribution liée au sol avec celle de l'encaissant (BANNER et al., 1996; FRUMKIN and STEIN, 2004), mais elle peut également dépendre de la variabilité des flux d'aérosols marins ou de poussières désertiques (GOEDE et al., 1998). Son interprétation climatique est alors plus complexe, puisque ces flux variables sont contrôlés non seulement par la disponibilité de ces poussières donc le climat à l'endroit de leur formation, mais aussi par l'intensité et la direction des vents. Communément, la multiplicité des sources du Sr fait qu'il n'est pas possible de quantifier la proportion de ces différents pôles « sources ». De plus, même dans le cas idéal du mélange uniquement de deux sources, la non-conservation du Sr dans le karst (cf I. 2.4.) fait que le niveau de Sr peut varier à court ou à long terme sans variation de l'isotopie (VERHEYDEN et al., 2000). Lorsqu'il est avéré que le Sr du spéléothème étudié est le produit du mélange entre celui issu du sol et celui libéré par la dissolution du carbonate encaissant, la question est de savoir si la proximité des valeurs de la concrétion d'un pôle pur est le fait de précipitation maximales ou minimales, ou d'agressivité des eaux d'infiltration maximales ou minimales (ce qui peut généralement être relié à l'intensité des précipitations). En comparant le signal isotopique en Sr et d'autres traceurs géochimiques de la même archive ou sur des archives contemporaines régionales, deux types de conclusions se démarquent: soit 1) la signature du spéléothème est plus proche de l'encaissant lors des périodes sèches, à cause de l'importance du temps de résidence donc du contact entre l'eau et le calcaire encaissant (BANNER et al., 1996; OSTER et al., 2009); soit 2) la signature du spéléothème est plus proche de l'encaissant lors des périodes humides, à cause soit du lessivage plus important de l'encaissant par une eau plus agressive (VERHEYDEN et al., 2000), soit de l'accumulation moindre de poussières désertiques (FRUMKIN and STEIN, 2004). Enfin, une interprétation paléoclimatique originale des variations des concentrations et de l'isotopie du Sr a été développée sur une stalagmite du centre de la Chine (LI et al., 2005). La part de Sr venant de l'encaissant a été calculée à partir des concentrations de l'encaissant en Sr, du

spéléothème et de coefficients de partition du Sr modélisé. A partir de celle-ci, le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de la source externe est calculée en fonction du temps, et se trouve être bien corrélé au  $\delta^{18}\text{O}$ . En conclusion, la signature de la source externe, qui varie en fonction de l'intensité de la mousson est donc un traceur paléoclimatique potentiellement plus significatif que la simple signature isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de la calcite des spéléothèmes.

### ***I. 2. 6. 2. Isotopie de l'uranium***

Comme pour le Sr, les isotopes de l'U ne subissent pas de fractionnement lors de la précipitation de calcite, donc la signature isotopique initiale (reconstituée par modélisation inverse de la loi de décroissance radioactive) dans le spéléothème reflète celle de l'eau de ruissellement à partir de laquelle il a précipité. Des variations du rapport isotopique  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  initial ( $\delta^{234}\text{U}_i$ ) ont été observées lors de grandes transitions climatiques comme la déglaciation, et dans les deux cas l'excès de  $^{234}\text{U}$  diminue en se rapprochant de l'équilibre séculaire à l'entrée dans l'Holocène (HELLSTROM and MCCULLOCH, 2000; KAUFMAN et al., 1998). Deux explications sur le contrôle du  $\delta^{234}\text{U}$  de l'eau d'infiltration sont proposées: 1) l'effet du recul alpha, soit le déplacement de l'atome de  $^{234}\text{Th}$  induit par la désintégration alpha directement dans la solution, ou 2) celui de la fragilisation du réseau autour des atomes de  $^{234}\text{U}$  formés causée par le départ de la particule alpha. Dans les deux cas, la quantité de précipitation est censé être inversement corrélée à  $\delta^{234}\text{U}$ , que ce soit par le biais 1) du temps de résidence de l'eau dans le karst qui diminue pendant les périodes humides, et donc qui fait que l'eau est plus impactée par un flux de  $^{234}\text{U}$  constant ou 2) de la moindre agressivité de l'eau en période sèche qui va préférentiellement lessiver les parties fragilisées du réseau donc le  $^{234}\text{U}$  (HELLSTROM and MCCULLOCH, 2000). Les données d'une stalagmite proche de Jérusalem (FRUMKIN and STEIN, 2004) confirment l'enregistrement de  $\delta^{234}\text{U}$  de la

déglaciation à Soreq (KAUFMAN et al., 1998). L'interprétation climatique est toutefois compliquée, puisque l'uranium vient de plusieurs sources dont les apports sont variables ainsi que leur mobilisation, et que les isotopes de l'uranium sont fractionnés lors du lessivage. Le  $\delta^{234}\text{U}$  semble plus élevé durant les périodes humides du Levant, mais le lien n'est pas aussi marqué lors des précédents cycles climatiques que lors de la dernière transition glaciaire-interglaciaire, et ses pics seraient liés au lessivage plus fort du sol et d'une forte accumulation de sol stimulée par l'apport accru des poussières sahariennes. Enfin, une étude plus récente a compilé et étudié la relation entre le taux de croissance des spéléothèmes et le  $\delta^{234}\text{U}$  (ZHOU et al., 2005). Il apparaît que le  $\delta^{234}\text{U}$  est négatif dans les eaux oxydantes, positif dans les eaux réductrices et que dans les deux cas il tend vers zéro lorsque le taux de croissance (et donc le débit) est élevé. La modélisation uni-dimensionnelle de l'écoulement d'eau dans un conduit couplé à un échange différentiel du  $^{234}\text{U}$  et du  $^{238}\text{U}$  entre la paroi et le fluide permet de reproduire le comportement observé du  $\delta^{234}\text{U}$ . Le  $\delta^{234}\text{U}$  est donc un traceur paléohydrologique, qui peut donc potentiellement permettre de reconstruire les paléoprécipitations.

### ***1. 2. 6. 3. Isotopie des autres éléments***

Récemment, les isotopes (et concentrations) du **S** ont été analysés pour la première fois dans une stalagmite, par SIMS (WYNN et al., 2008). L'analyse à résolution annuelle de deux stalagmites d'Obir (Alpes autrichiennes) et d'Ernesto (Alpes italiennes) ayant crû au XX<sup>ème</sup> siècle a dévoilé que le  $\delta^{34}\text{S}$  des sulfates contenus dans les stalagmites s'éloigne du pôle pur de l'encaissant au cours de la deuxième partie du siècle dernier, parallèlement à l'augmentation des concentrations en  $\text{SO}_4^{2-}$  associé à la calcite (WYNN et al., 2010). Cette tendance mime l'augmentation des émissions anthropiques de  $\text{SO}_2$ , de signature appauvrie en

$\delta^{34}\text{S}$ , qui ont varié d'un facteur similaire à l'augmentation des concentrations en ions sulfates avec un retard de 10 à 15 ans. Les spéléothèmes sont donc des archives qui reflètent à haute résolution les concentrations régionales atmosphériques en  $\text{SO}_2$ , similairement à l'enregistrement du pic de  $^{14}\text{C}$  lié aux retombées des essais nucléaires aériens (GENTY and MASSAULT, 1997).

Enfin, des études préliminaires ont été menées sur les isotopes du **Ca** et du **Mg** non comme traceurs de source car étant des isotopes légers ils présentent de fortes probabilités d'être fractionnés lors de la précipitation, mais pour caractériser les conditions de dépôt du spéléothème. Ainsi, l'étude du fractionnement des isotopes du **Mg** a montré que les encaissants dolomitique et calcitique ont des signatures très différentes qui contrôlent le  $\delta^{26}\text{Mg}$  de l'eau d'infiltration (GALY et al., 2002). A son tour l'eau d'infiltration contrôle le  $\delta^{26}\text{Mg}$  des spéléothèmes par le biais d'un fractionnement ( $\Delta^{26/24}\text{Mg}_{\text{calcite-eau}}$ ) d'environ 1,35 ‰ par unité de masse atomique (a.m.u) qui semble constant dans les environnements de surface. La dépendance à la température de ce fractionnement n'est que 0,02 ‰/a.m.u./°C, et les fluctuations temporelles du  $\delta^{26}\text{Mg}$  pourraient être dues aux changements de la vitesse de précipitation des spéléothèmes. Une étude multi-traceurs ultérieure d'une stalagmite du Maroc a mis en évidence la corrélation des variations du  $\delta^{26}\text{Mg}$  avec le  $\delta^{18}\text{O}$ , le  $\delta^{13}\text{C}$ , le  $\delta^{87}\text{Sr}$  ainsi qu'avec les concentrations en Mg et Sr, ce qui suggère que le  $\delta^{26}\text{Mg}$  contient une information paléoclimatique (BUHL et al., 2007). Les variations isotopiques du Mg attestent d'un fractionnement partiellement cinétique et elles pourraient être contrôlées par la PCP ainsi que par la variation des proportions de l'érosion des carbonates de l'encaissant par rapport aux silicates du sol d'origine éolienne. D'autres valeurs du  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite-eau}}$  ont été calculées à partir de dépôts artificiels et naturels (composés de calcite faiblement magnésienne) prélevés dans une grotte allemande, respectivement de 1,05 et 1,2 ‰/a.m.u (IMMENHAUSER et al., 2010),

soit des valeurs inférieures mais proches des premières valeurs mesurées (GALY et al., 2002). Les dépôts artificiels permettent d'établir une forte dépendance du  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite-eau}}$  au taux de croissance, celui-ci étant réduit d'environ 30 % pour une croissance quatre fois supérieure. L'importance de la cinétique dans le fractionnement réel des isotopes du Mg lors de la précipitation de calcite est donc confirmée.

Enfin, le fractionnement des isotopes du Ca (caractérisé par la grandeur  $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{calcite-eau}}$ ) au cours de la précipitation de calcite inorganique a fait l'objet de plusieurs études depuis les années 2000 (GUSSONE et al., 2003; LEMARCHAND et al., 2004; TANG et al., 2008). Une première étude *in vitro* a montré que le  $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{calcite-eau}}$  est dépendant de la température et que son fractionnement est purement cinétique (GUSSONE et al., 2003). La précipitation de calcite à des degrés de sursaturation variables et élevés a montré que  $\Delta^{44/40}\text{Ca}$  est d'environ -1,5 ‰ à l'approche de la saturation et qu'il converge vers zéro quand la sursaturation augmente. Ceci est conforme à un modèle de couche de surface pour lequel à faible vitesse de croissance, l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution proche du cristal est fractionné par rapport à la valeur moyenne de la solution alors qu'il est peu fractionné à forte vitesse de croissance (LEMARCHAND et al., 2004). A des vitesses de croissance et une force ionique similaires à cette étude, les valeurs du  $\Delta^{44/40}\text{Ca}$  s'avèrent être fortement corrélées au  $D_{\text{Sr}}$  et ainsi à la vitesse de précipitation de la calcite (TANG et al., 2008); et contrairement aux isotopes du magnésium et à l'étude de Lemarchand et al., (2004), le fractionnement augmente quand le taux de croissance augmente, ce qui est conforme à un modèle de piégeage de surface (Surface Entrapment Model ou SEMO). Le fractionnement à l'équilibre est nul car le cristal néoformé appauvri en  $^{44}\text{Ca}$  se rééquilibre par diffusion ionique à partir du cristal préexistant alors qu'en situation de croissance rapide, soit hors équilibre, le fractionnement ne peut être compensé assez rapidement et il est alors enregistré dans la calcite. La dépendance au taux de croissance est de surcroît modulée de façon significative par la température. En conclusion, il existe encore

plusieurs modèles pour expliquer le fractionnement observé des isotopes du calcium, qui est dépendant de nombreux facteurs environnementaux (température, cinétique, degré de mélange de la solution à proximité du cristal).

## **II. Présentation des sites étudiés**

Dans le cadre de cette thèse, nous avons décidé d'étudier deux sites du Sud de la France, les grottes de Chauvet et de Villars ainsi que, dans le cadre d'expériences en laboratoire, de produire des dépôts synthétiques, au LSCE. Les caractéristiques et l'intérêt de l'étude de chacun de ces sites ou expériences sont présentés ci-dessous.

## **II. 1. Présentation de la grotte Chauvet**

La grotte Chauvet a été découverte en décembre 1994 par les spéléologues Jean-Marie Chauvet, Eliette Brunel et Christian Hillaire (CHAUVET et al., 1995). Etant principalement connue pour ses nombreuses peintures rupestres parmi les plus anciennes actuellement datées, avec des âges supérieurs à 30 000 ans (VALLADAS et al., 2001), elle fait l'objet d'études archéologiques portant tant sur ses parois que sur son sol, ses restes d'animaux ainsi que sur l'éboulement ayant obstrué l'entrée préhistorique.

Fermée au public dès sa découverte, son étude restreinte à quelques semaines par an ne permet pas d'étudier à haute résolution les paramètres du cycle annuel. La grotte Chauvet abrite toutefois des stalagmites particulièrement intéressantes pour la paléoclimatologie (GENTY et al., 2006), ce qui justifie notre intérêt pour ce site.

### **II. 1. 1. Géographie du site**

La grotte Chauvet (L = 44.23 °N; l = 4.25 °E; 240m asl) est située sur la commune de Vallon Pont d'Arc, au Sud-Est du Massif Central, dans le Sud de l'Ardèche. La mer Méditerranée en est distante de seulement 100 km en direction du Sud. La cavité est creusée dans une falaise qui constitue le rempart nord d'un ancien méandre de l'Ardèche. Son entrée

se situe à 500 m environ du lit actuel de l'Ardèche, qui s'écoule une centaine de mètres en contrebas (Fig. II. 1.). Les galeries s'enfoncent perpendiculairement à la paroi à environ 50 m sous la surface et sont constituées d'une alternance de chambres décamétriques et de seuils métriques pénétrant au total de quelques centaines de mètre à l'horizontale dans le calcaire (Fig II. 2.).

## **II. 1. 2. Géologie du site**

Le réseau de la cavité est développé dans le calcaire Urgonien à rudistes du Barrémien (Crétacé Supérieur, 130 - 125 Ma), qui forme un encaissant épais de plus de 100 mètres d'épaisseur très compact. Ce calcaire subhorizontal a été faillé par la tectonique régionale, dans la direction préférentielle N - 50° (Fig. II. 1). Le bassin sédimentaire constituant le Sud-Est de la France ayant émergé à la fin du Crétacé, la karstification de l'encaissant de la grotte a dû débiter dès l'ère Cénozoïque.

L'affleurement de roches magmatiques le plus proche se situe à plusieurs dizaines au Nord-Ouest, dans le Massif Central.

## **II. 1. 3. Végétation et sol associé**

La grotte est recouverte d'une végétation méditerranéenne éparse de type garrigue, commune sur les lithologies calcaires. Elle est composée de chênes verts et de buissons comme le buis, qui poussent sur une rendzine peu développée (de 0 à 20 cm d'épaisseur). Sur le rebord de la falaise, le calcaire nu affleure régulièrement. Des cailloutis composés de blocs de calcaire Urgonien étalés sont également présents au début des chemins de randonnée situés à l'aplomb du réseau de la cavité.

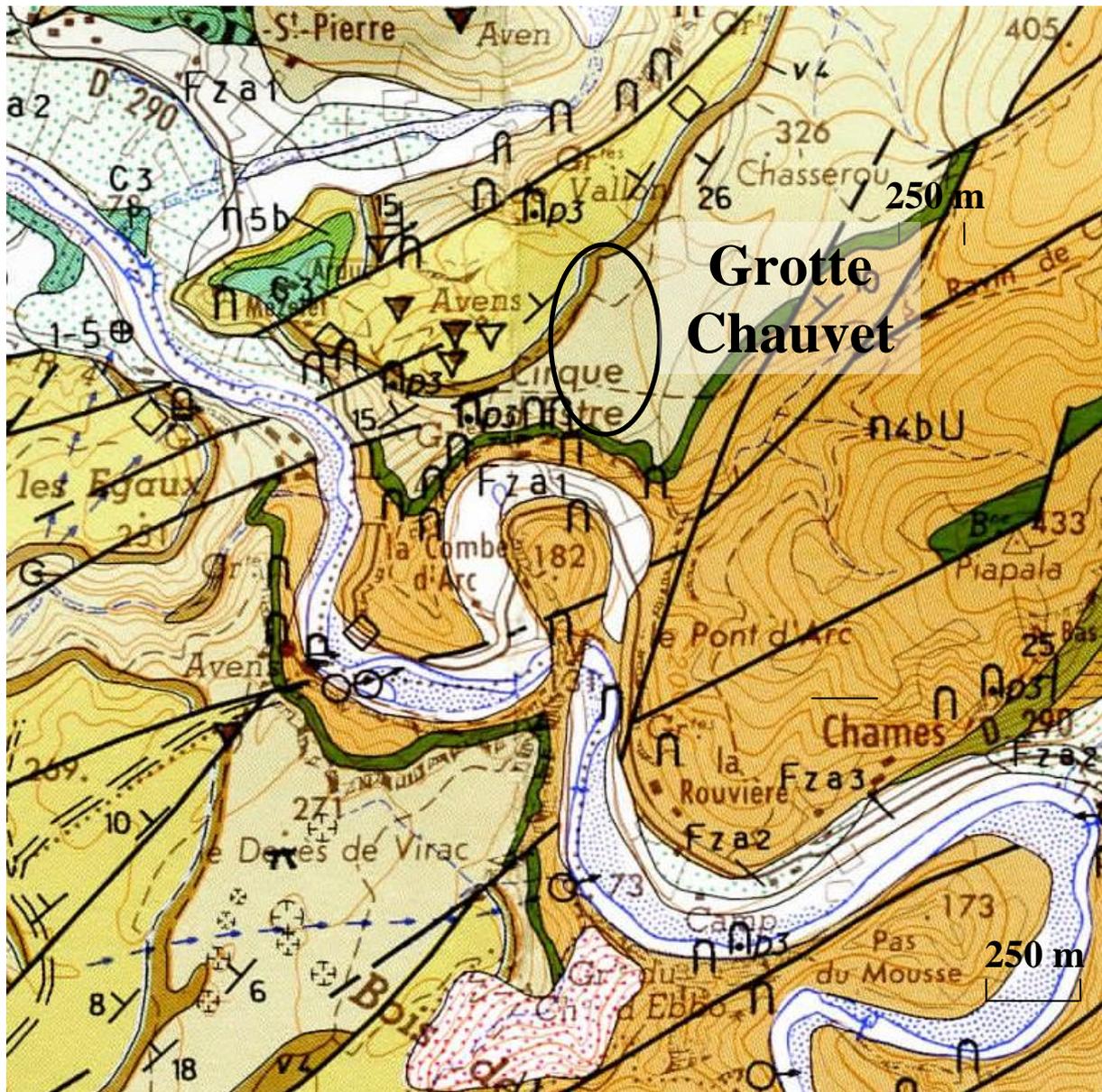


Figure II. 1. Localisation de la grotte Chauvet sur la carte géologique au 1/50 000 de Bourgs-Saint-Andéol (BRGM).

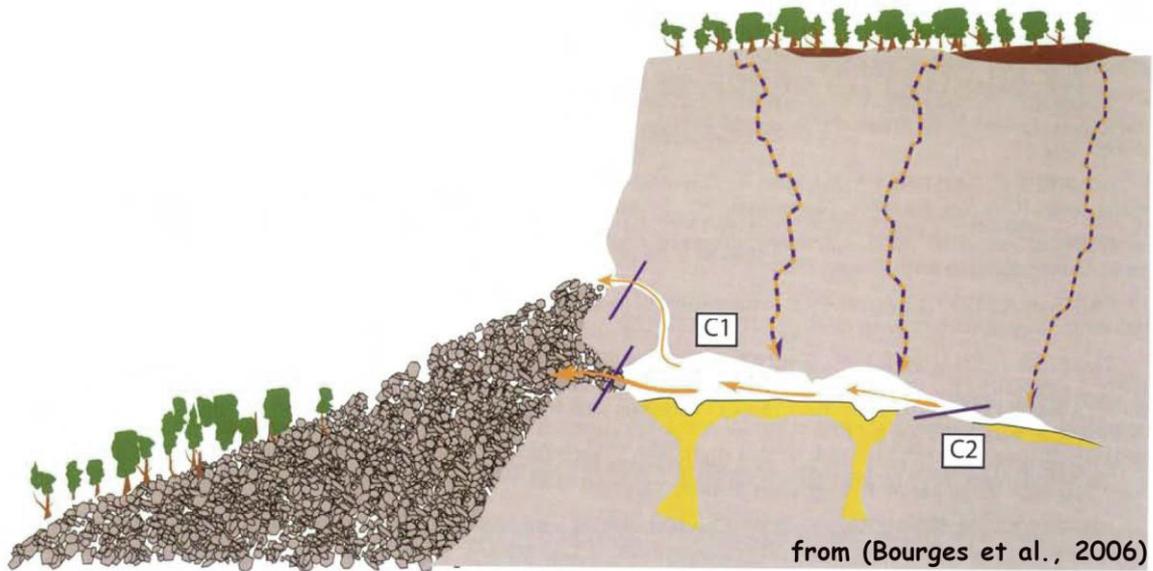


Figure II. 2 Coupe de la grotte Chauvet indiquant le sens de la circulation de l'air dans la cavité (BOURGES et al., 2006).

#### II. 1. 4. Contexte climatique et météorologique

L'Ardèche est caractérisée par de forts gradients climatiques entre le Nord-Est où le climat est montagnard et le Sud-Est à proximité de la vallée du Rhône qui possède un climat méditerranéen. La grotte Chauvet est située à faible altitude et proche de la vallée du Rhône. Le climat local est donc marqué par les dépressions venues de l'Atlantique, mais également par une forte influence méditerranéenne qui se manifeste dans la répartition annuelle inégale des précipitations.

La station météorologique la plus proche de la grotte Chauvet est située à Orgnac, à 10 km au Sud, et environ 300 m d'altitude. La température annuelle moyenne est de 13,2 °C et la pluviométrie totale annuelle de 850 mm est bien répartie sur l'ensemble de l'année (GENTY et al., 2006).

## **II. 1. 5. Conditions atmosphériques et hydrologiques internes**

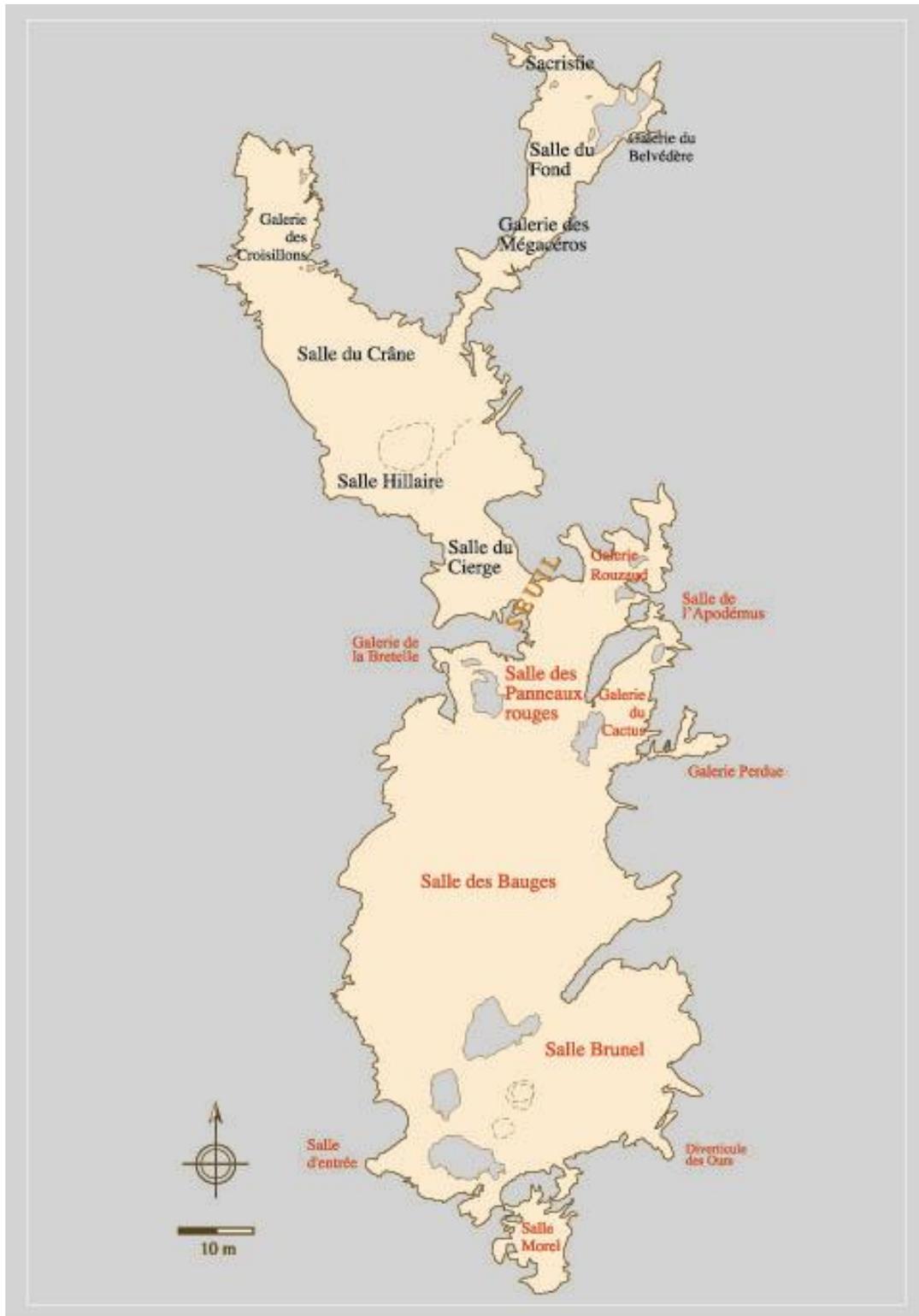
L'entrée préhistorique est actuellement bouchée par un éboulis qui s'est formé en plusieurs séquences de 29 ka jusqu'à la fermeture définitive il y a 21 ka (SADIER et al., 2012), ce qui est en accord avec l'âge des restes fauniques et humains, ainsi qu'avec les âges des spéléothèmes qui scellent l'éboulis (DELANNOY et al., 2001; GENTY et al., 2004). L'entrée actuelle consiste en plusieurs sas qui mènent à un puits aboutissant à la salle Brunel (Figure II. 3.). L'atmosphère de la grotte a donc été bien isolée de l'extérieur depuis l'éboulement, et continue de l'être aujourd'hui, ce qui contribue à la stabilité de la température et aux valeurs élevées de  $p\text{CO}_2$  dans la cavité.

La température interne de la grotte Chauvet est stable ( $13 \pm 0,2$  °C) et proche de la température moyenne extérieure enregistrée à Orgnac. La valeur de  $p\text{CO}_2$  mesurée en avril est d'environ 2 % dans les salles proches de l'entrée, et elle atteint les 2,5 - 3 % dans les salles les plus reculées. Toute l'année, l'humidité mesurée est proche de 100% et la circulation de l'air dans la grotte est unidirectionnelle. L'atmosphère intérieure provient du mélange eau-air s'infiltrant par les fissures du karst et sort en se frayant un chemin à travers l'éboulis d'entrée et les fissures donnant sur la falaise (Fig. II. 2).

## **II. 1. 6. Concrétionnement**

Le concrétionnement est assez peu actif dans les salles proches de l'entrée. Il est plus important dans les galeries du Cactus, du Cierge et des Croisillons, où des massifs stalagmitiques de plusieurs mètres de haut se sont formés, ainsi qu'à leurs pieds de larges gours. C'est dans cette dernière, active hydrologiquement et assez fortement concrétionnée qu'a été prélevée la stalagmite Chau-stm6, qui nous intéresse dans cette étude. Longue de

67 cm, elle a été retrouvée cassée en deux morceaux sur le sol archéologique de la galerie, recouvrant des charbons.



Topographie Y. Le Guillou et Fr. Maksud, en hommage à François Rouzzard

Figure II. 3. Plan de la grotte Chauvet (LE GUILLOU and MAKUSD, 2001).

## II. 2. Présentation de la grotte de Villars

La grotte de Villars fut découverte en 1953 par le « speléoclub » de Périgueux. La partie la plus superficielle et facile d'accès est ouverte depuis 1959 au public, qui peut découvrir le concrétionnement poussé de la grotte ainsi que quelques peintures rupestres préhistoriques.

Plusieurs arguments justifient le choix de cette grotte pour notre étude:

- 1) l'existence d'un jeu de stalagmites datées ayant enregistré les variations paléoclimatiques, à de multiples échelles de temps (d'aujourd'hui jusqu'au dernier interglaciaire);
- 2) le suivi régulier (environ mensuel) réalisé depuis 1996 de la météorologie, ainsi que les mesures des paramètres internes de la grotte, comme les débits d'écoulement des stalactites, la température, la composition de l'eau d'infiltration et de l'atmosphère (comme la  $pCO_2$ ) et cela à différents endroits de la grotte.

### II. 2. 1. Géographie du site

La grotte de Villars ( $L = 45.26^\circ N$ ,  $l = 0.47^\circ E$ , 180 m asl) est située dans le Nord de la Dordogne, à quelques kilomètres au Sud-Est de la frontière entre le Périgord et le Limousin, et à 150 km à l'Est de la côte Atlantique. Le réseau de la grotte, dont la longueur totale dépasse 10 km, est étagé entre une partie superficielle située à une dizaine de mètres sous terre et des galeries inférieures hors du réseau touristique, qui atteignent 30 à 40 mètres de profondeur (Fig. II. 5.). La colline de la grotte est longée par un ruisseau, affluent du Trincou,

qui empruntait la partie inférieure du réseau de la grotte périodiquement pendant les crues, avant son curage à la fin des années 1980.

## **II. 2. 2. Géologie du site**

La grotte de Villars est creusée dans du calcaire du Bajocien-Bathonien (Fig II. 4.), qui sont des étages du Jurassique moyen correspondant à la période allant de 170 à 165 Ma. La cavité a commencé à se former à partir du Cénozoïque, voire même au début du Quaternaire, favorisé par le climat chaud et humide. Ce calcaire encaissant, oolithique, est homogène, sauf au niveau de zones de 10 - 20 cm d'épaisseur, très résistantes, composées d'oolithes recristallisées dans une matrice de calcite ferreuse (GENTY, 2008b). Les galeries se sont développées selon des axes préférentiels N-150° et N-60°, qui correspondent aux fractures provoqués par la tectonique régionale. Les terrains cristallins (gneiss, granites) les plus proches affleurent à moins de 3 km au Nord-Est, dans le Limousin.

## **II. 2. 3. Végétation et sol associé**

La colline à l'aplomb de la majeure partie de la grotte est boisée, recouverte de chênes, noisetiers et charmes (GENTY, 2008b) qui sont des plantes à métabolisme de type C<sub>3</sub>, produisant un CO<sub>2</sub> fortement appauvri en <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C} = -20$  à  $-26$  ‰ théoriquement dans un sol recouvert de plantes en C<sub>3</sub>). Le sol associé est une rendzine, caractéristique des sols calcaires, peu épaisse (moins de 20 cm d'épaisseur). L'extrémité sud de la partie sud du réseau est recouverte d'une prairie qui est toutefois grignotée par la forêt à la lisière depuis le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, comme en attestent les photographies aériennes du lieu (GENTY, 2008b). Le sol y est très fin (10 cm environ) et la roche affleure même à certains endroits.

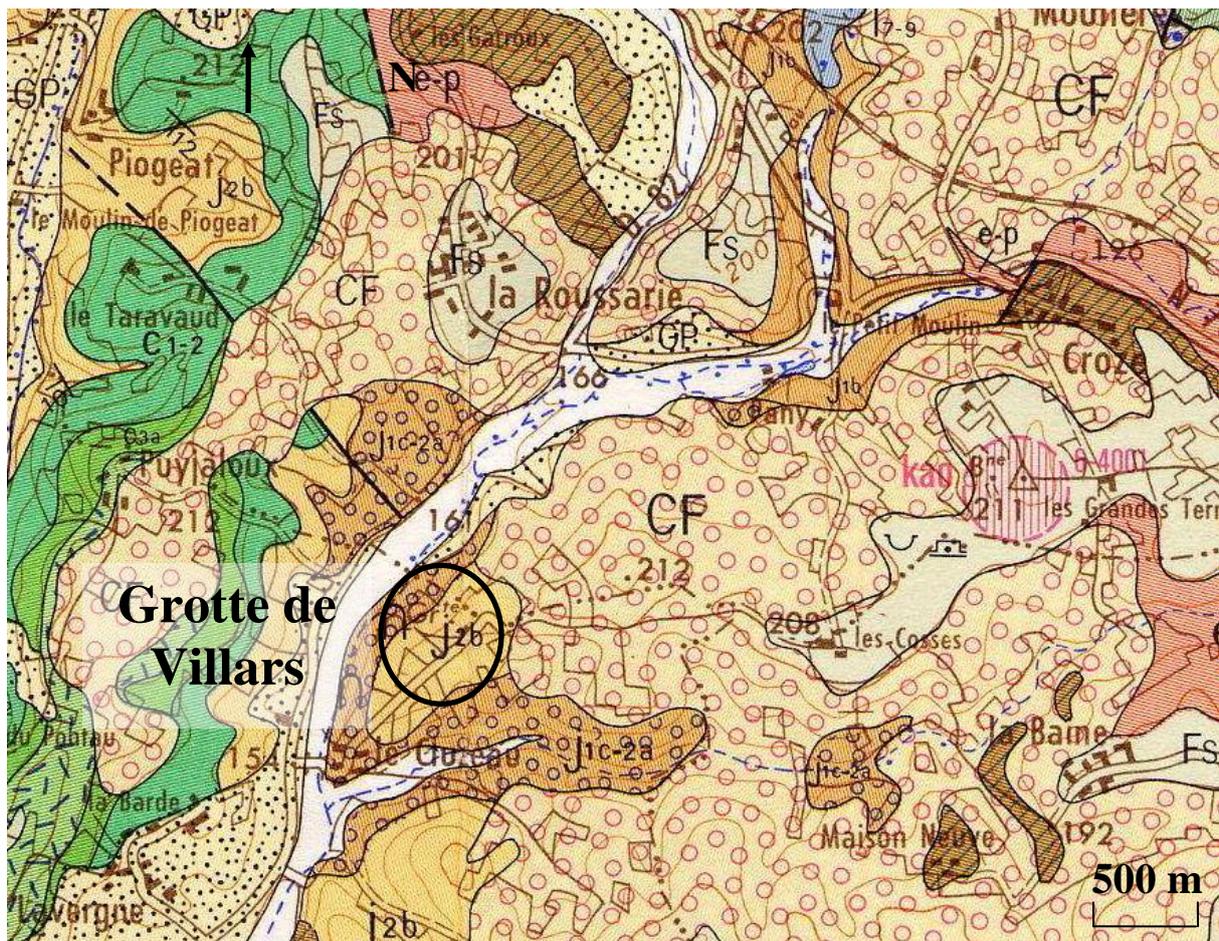


Figure II. 4. Localisation de la grotte de Villars sur la carte géologique au 1/50 000 de Thiviers (BRGM). j1c-2a: Bajocien supérieur à Bathonien basal: calcaire oolithique ; j2b: Bathonien inférieur à moyen: calcaire beige oolithique; CF: colluvions fluviatiles quaternaires.

## II. 2. 4. Contexte climatique et météorologique

Le climat en Dordogne est tempéré humide. Une majorité des précipitations provient de l’océan Atlantique, et les vents dominants (mesurés à Bergerac) viennent en moyenne d’Ouest, pendant toute l’année. La température moyenne annuelle de surface à Nontron, à 12 km au Nord-Ouest de Villars est de 12,2 °C et la moyenne des précipitations annuelles est d’environ 1000 mm, avec un écart-type de 195 mm sur la période 1986 - 2009, ce qui souligne une forte variabilité interannuelle (Tableau II. 2.). Les précipitations sont assez bien réparties au cours de l’année, mais en tenant compte de l’évaporation, les précipitations ont

une infiltration nette positive en moyenne seulement de mi-septembre à début mai (WAINER et al., 2009).

	R (mm)	R (mm) oct-avr	R (mm) mai-sept	T (°C) moy	T (°C) moy DJF	T (°C) moy JJA
moyenne	1008	639	369	12.2	5.8	19.1
écart-type	195	175	92	0.6	1.2	1.3

Tableau II. 2 : Données météorologiques de Nontron (12 km au Nord-Ouest de la grotte) moyennées sur la période 1986-2009.

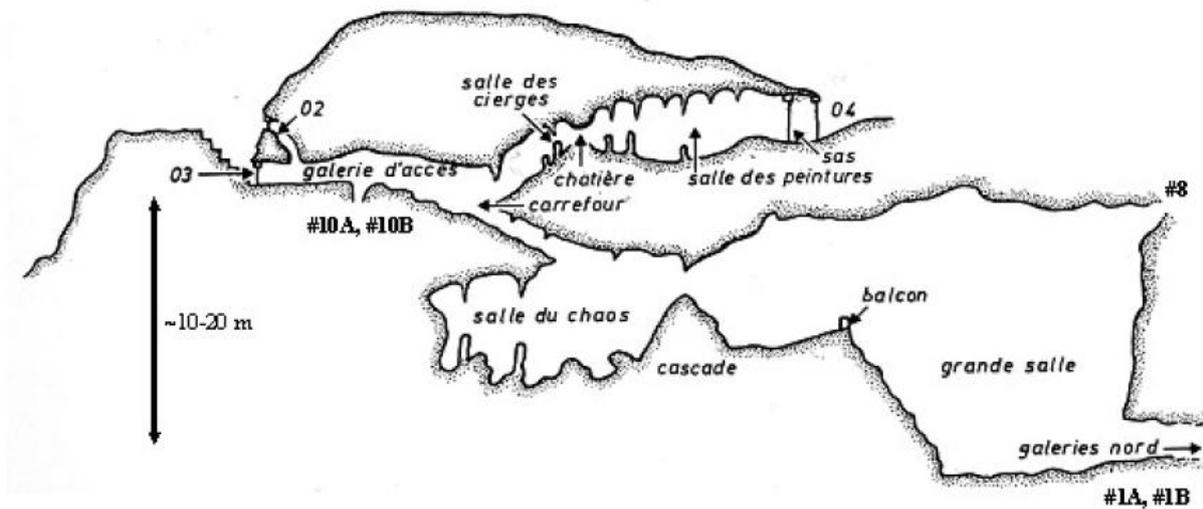


Figure II. 5. Plan de la grotte de Villars (DELLUC and DELLUC, 1974). Les emplacements des stations de prélèvement d'eau d'infiltration sont indiqués.

## II. 2. 5. Conditions atmosphériques et hydrologiques internes

Grace à une hydrologie active toute l'année, l'humidité est proche de 100 % partout et toute l'année. La circulation de l'air est faible, mais la  $p\text{CO}_2$  est relativement peu élevée, variant entre 2000 ppm à la fin de l'hiver et 7000 ppm pendant l'été. Cette variation est probablement due à la variation du flux de  $\text{CO}_2$  apporté par l'eau d'infiltration plutôt qu'à une

augmentation de la ventilation en hiver, puisque l'humidité dans la grotte reste très élevée en hiver. De 2007 à 2010, la température dans les galeries supérieures a oscillé entre 12 °C à la fin de l'hiver et 13 - 13,2 °C au milieu de l'été alors que dans les galeries inférieures elle est restée stable à  $11,7 \pm 0,1$  °C.

## **II. 2. 6. Concrétionnement**

Le concrétionnement dans la grotte de Villars est très important dans les galeries supérieures; la première salle contient par exemple un champ de milliers de stalagmites et de stalactites d'une dizaine de mètres carrés de superficie, qui existe grâce au réseau de microfissures parcourant les quelques mètres de calcaire sus-jacent. Quelques petits gours ainsi que des séquences de planchers stalagmitiques se sont également formés près du chemin de visite. Les galeries inférieures sont en revanche moins riches en concrétions à cause de la canalisation des écoulements, qui empruntent préférentiellement des réseaux de fractures, et le sol de ces galeries est généralement recouvert de sédiments argileux. C'est dans ces galeries qu'ont été prélevées les stalagmites Vil-stm9, 11 et 27. La quatrième archive de notre étude sur les stalagmites à Villars, Vil-stm1, a quant à elle été prélevée à quelques centaines de mètres au Sud, à l'aplomb du pré, et à une profondeur moindre (environ 10 à 20 m).

## **II. 3. Expérience de précipitation contrôlée de calcite**

L'expérience de précipitation de calcite, dénommée « Villars II », a été mise en place par D. Genty à la fin des années 2000. Elle consiste à reproduire les processus de dissolution et de précipitation de calcite d'une façon analogue au fonctionnement d'un karst. Deux séquences de précipitation ont été utilisées dans le cadre de cette thèse, l'un à la température proche des grottes étudiées, l'autre à 10 °C de plus. Les paragraphes suivants décrivent le principe de fonctionnement du dispositif, puis un résumé des paramètres analytiques pour les deux conditions.

### **II. 3. 1. Principe et schéma de fonctionnement**

L'expérience a lieu dans une salle d'environ 8 m<sup>2</sup>, recouverte sur ses six faces par un isolant thermique. Le renouvellement de l'air de la pièce s'effectue en quelques heures, donc le CO<sub>2</sub> n'a pas le temps de s'accumuler, ce qui explique les faibles valeurs de CO<sub>2</sub> dans l'air de la salle (de 2 à 3 fois la *p*CO<sub>2</sub> atmosphérique), comparable à une grotte assez bien ventilée.

Un premier bidon (bidon 1) de 60 L, fermé hermétiquement situé en hauteur, dont le niveau est maintenu constant par un flotteur situé en hauteur est alimenté en eau dé-ionisée, et en dioxyde de carbone grâce à une bonbonne de CO<sub>2</sub> pur reliée à un tuyau qui bulle au fond du récipient (Fig. II. 6.). Ce premier bidon a été préalablement rempli de plusieurs kilogrammes de blocs centimétriques de calcaire de notre choix, ici du Bajocien encaissant de la grotte de Villars, qui se dissout progressivement au contact du CO<sub>2</sub> en solution. Un agitateur situé au fond du bidon assure l'homogénéisation des concentrations dans le bidon 1. Ce réservoir est relié par un tuyau plastique à un deuxième bidon de 60 L (bidon 2) situé

légèrement plus bas de façon à ce que le niveau de l'eau dans le bidon 1 soit plus haut que le haut du bidon 2. Ce deuxième récipient sert de réservoir tampon pour la solution de carbonates dissous et, dans sa partie inférieure, il est relié d'un côté à un robinet en verre qui permet un prélèvement rapide pour les analyses, et de l'autre à 4 tuyaux qui alimentent simultanément 4 robinets qui gouttent à proximité, les robinets #1 à #4 respectivement situés à 30, 70, 11 et 150 cm du bord du bidon 2, au niveau du bas du bidon, et tous situés à la même hauteur.

Les robinets gouttent dans des bacs où sont positionnés des verres de montre légèrement convexes de 20 cm de diamètre, centrés sur le point de chute des gouttes, avec une hauteur de chute de 1 m. La  $p\text{CO}_2$  dans l'eau étant plus forte que dans l'air de la pièce, le  $\text{CO}_2$  est dégazé partiellement pendant la chute, l'impact avec le verre et l'écoulement de l'eau vers le bord du verre, ce qui provoque la précipitation de calcite sur le verre.

Les paramètres mesurés sont la  $p\text{CO}_2$  dans la pièce, la température au niveau du bidon 2 et des bacs de précipitation, l'humidité relative ainsi que le débit de chaque robinet (mesuré quotidiennement). Les paramètres réglés sont la température grâce à un climatiseur réglable, et le débit de chaque robinet, qui est ajusté régulièrement quand il diverge trop de la valeur initiale fixée.

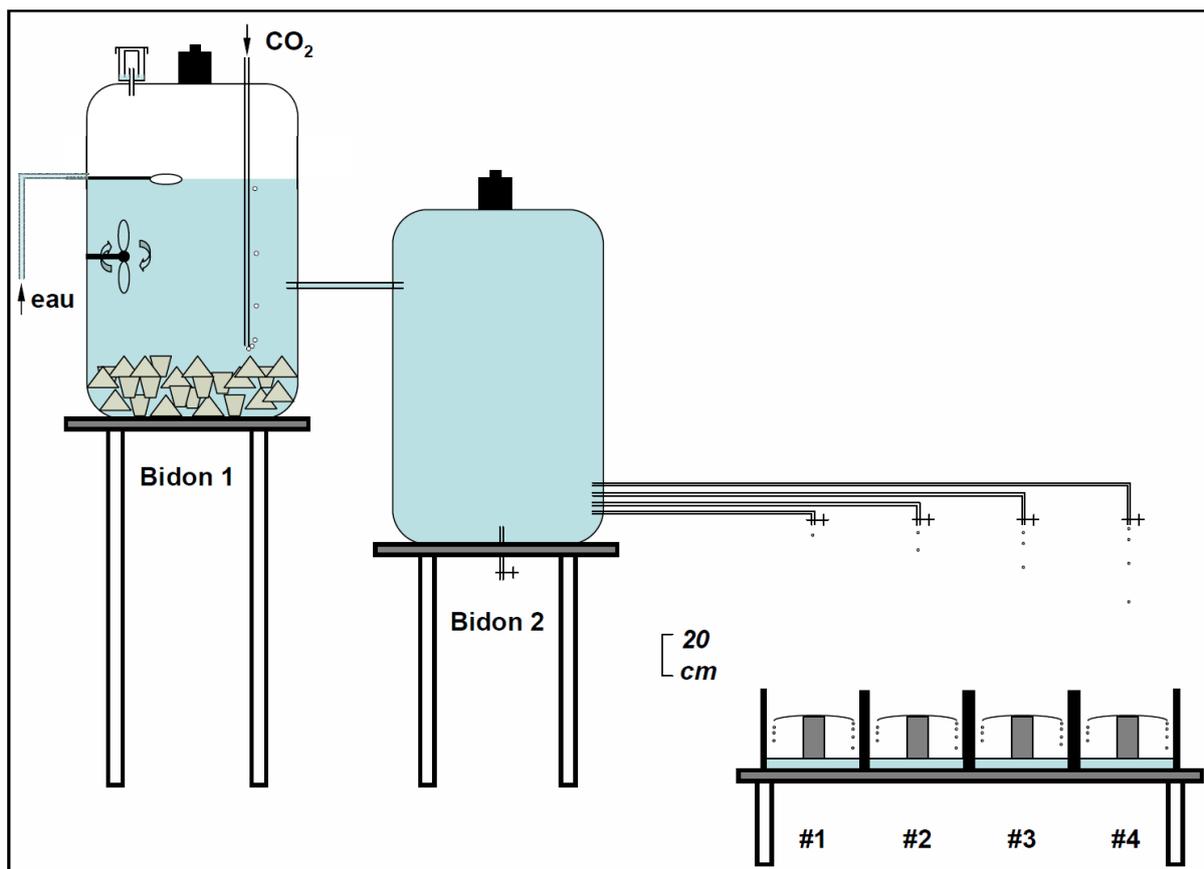


Figure II. 6. Schéma du dispositif de précipitation de calcite Villars II (LSCE)

## II. 3. 2. Synthèse des paramètres analytiques

	unités	run 2009				run 2010			
		#1	#2	#3	#4	#1	#2	#3	#4
<b>Température</b>	°C	22.5				13.1			
<b>Débit moyen</b>	mL/h	9	38	108	409	19	39	104	568
<b>CaCO3 précipité verre</b>	g	1.8	7.1	14.8	21.1				
<b>Durée du run</b>	jours	68				22			
<b>pCO2 moy atm</b>	ppm	771				1015			
<b>pCO2 eq bid 2</b>	atm	0.61				0.95			
<b>log (pCO2eq/pCO2atm)</b>	-	2.9				3.0			
<b>conduc bid2</b>	µS/cm	564				876			
<b>Ca2+ bid 2</b>	ppm	149				217			

Tableau II. 3. Synthèse des paramètres analytiques des deux expériences de précipitation effectuées à température haute (2009) et à température « ambiante » des grottes étudiées (2010).

### **III. Etude expérimentale de l'incorporation des éléments traces**

### **III. 1. Analyses des dépôts et des eaux d'infiltration – Grotte de Villars**

Les eaux d'infiltration de quatre stations (10A et 10B au niveau supérieur, 1A et 1B au niveau inférieur) de la grotte de Villars ont été prélevées et analysées régulièrement de début 2009 à fin 2010. Les échantillons sont prélevés dans des flacons Nalgene 50 mL préalablement nettoyés dans un bain d' $\text{HNO}_3$  1N et rincés ensuite dans de l'eau dé-ionisée. La conductivité est mesurée *in situ* ou dans un flacon bien fermé contenant peu d'air résiduel.

Le tableau III. 1. contient l'ensemble des données élémentaires et hydrologiques principales mesurées (Ca, Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca, U/Ca, Y/Ca, conductivité, vitesse d'écoulement) pendant la période allant de mars 2009 à mai 2010, avec une résolution moyenne de 42 jours, pour les quatre stations surveillées. La moyenne et l'écart-type relatif des grandeurs y sont également inclus. La variabilité temporelle, spatiale ainsi que les corrélations entre grandeurs sont discutées séparément ci-après.

#### **III. 1. 1. Variabilité temporelle des données hydrologiques: discussion du cycle saisonnier**

La période enregistrée légèrement supérieure à une année permet de caractériser le cycle saisonnier en faisant l'hypothèse que le cycle enregistré est représentatif, donc que la variabilité interannuelle est faible.

date	Ca (ppm)				1000 Mg/Ca				10 <sup>6</sup> Sr/Ca			
	1A	1B	10A	10B	1A	1B	10A	10B	1A	1B	10A	10B
19/03/2009	125	127	82	79	13.2	13.3		8.7	318	314	372	265
26/05/2009	153	161	104	98	11.5	10.8	5.7	7.2	288	267	195	227
10/07/2009	150	152	98	90	11.5	11.6	6.1	7.4	306	295	208	236
04/08/2009		175				10.0				250		
14/09/2009	154	137	97	74	11.3	11.4	6.2	7.7	285	286	204	248
21/10/2009	129	131	84	69	14.9	15.1	7.7	9.8	340	341	248	286
27/11/2009			83	69			7.4	9.6			238	287
14/01/2010	131	127	85	75	14.9	15.1	7.3	9.9	338	346	232	295
25/02/2010	133	133	80	82	14.8	14.9	7.2	9.2	337	341	233	268
02/04/2010	130	131	79	78	14.9	14.9	7.1	9.3	337	337	230	273
11/05/2010	126	128	82	80	15.0	15.0	7.5	9.3	339	337	234	272
<b>moyenne</b>	<b>137</b>	<b>140</b>	<b>88</b>	<b>79</b>	<b>13.5</b>	<b>13.2</b>	<b>6.9</b>	<b>8.8</b>	<b>321</b>	<b>311</b>	<b>239</b>	<b>266</b>
<b>ecartype relatif</b>	9%	12%	10%	11%	12%	16%	10%	12%	7%	11%	21%	8%

	10 <sup>6</sup> Ba/Ca				10 <sup>6</sup> U/Ca				10 <sup>6</sup> Y/Ca			
	1A	1B	10A	10B	1A	1B	10A	10B	1A	1B	10A	10B
19/03/2009	84.8	81.2	75.5	65.8	2.29	2.27	1.65	1.48	1.12	1.15	0.53	0.40
26/05/2009	91.2	72.5	51.8	62.9	2.06	1.91	1.32	1.21	0.91	1.10	0.36	0.31
10/07/2009	76.3	76.5	51.7	65.1	2.02	2.08	1.35	1.24	1.35	1.05	0.33	0.37
04/08/2009		62.3				1.81				1.15		
14/09/2009	74.2	68.6	54.2	62.0	2.00	2.04	1.30	1.30	0.85	0.94	0.35	0.27
21/10/2009	86.0	83.8	63.9	68.9	2.08	2.08	1.40	1.25	1.04	1.05	0.37	0.27
27/11/2009			62.8	67.9			1.30	1.25			0.35	0.17
14/01/2010	84.6	84.9	63.7	71.7	2.06	2.09	1.22	1.35	1.10	0.82	0.36	0.26
25/02/2010	85.9	83.5	63.5	64.5	2.06	2.08	1.32	1.25	1.10	1.00	0.34	0.30
02/04/2010	86.4	82.3	62.6	65.4	2.07	2.07	1.30	1.26	0.93	1.04	0.40	0.33
11/05/2010	85.5	82.9	62.1	65.6	2.11	2.11	1.31	1.25	1.05	1.08	0.35	0.34
<b>moyenne</b>	<b>83.9</b>	<b>77.9</b>	<b>61.2</b>	<b>66.0</b>	<b>2.08</b>	<b>2.05</b>	<b>1.35</b>	<b>1.28</b>	<b>1.05</b>	<b>1.04</b>	<b>0.37</b>	<b>0.30</b>
<b>ecartype relatif</b>	6%	10%	12%	4%	4%	6%	9%	6%	14%	10%	16%	22%

	(Pr/Yb) <sub>n</sub>				Ce/Ce*				(Y/Ho) <sub>n</sub>			
	1A	1B	10A	10B	1A	1B	10A	10B	1A	1B	10A	10B
19/03/2009	0.39	0.42	0.63	0.37	0.11	0.11	0.62	0.38	2.72	2.54	1.84	1.90
26/05/2009	0.46	0.46	0.26	0.29	0.27	0.04	0.30	0.15	2.64	2.50	1.88	1.96
10/07/2009	0.82	0.62	0.28	0.44	0.40	0.23	0.27	0.30	2.15	2.35	2.02	1.73
04/08/2009	0.27	0.50			0.23	0.04			1.77	2.61		
14/09/2009	0.50	0.55	1.32	0.37	0.11	0.09	0.83	0.18	2.46	2.28	1.78	1.85
21/10/2009	0.67	0.48	0.49	0.33	0.15	0.09	0.28	0.12	2.38	2.26	1.87	1.65
27/11/2009			0.34	0.31			0.13	0.05			1.78	1.65
14/01/2010	0.57	0.49	0.44	0.35	0.16	0.07	0.20	0.15	2.11	2.31	1.72	1.54
25/02/2010	0.69	0.40	0.27	0.36	0.26	0.06	0.10	0.03	2.08	2.24	1.69	1.55
02/04/2010	0.46	0.34	0.30	0.26	0.28	0.04	0.14	0.24	2.43	2.30	1.87	1.57
11/05/2010	0.39	0.38	0.24	0.37	0.06	0.09	0.13	0.07	2.41	2.19	1.66	1.74
<b>moyenne</b>	<b>0.52</b>	<b>0.47</b>	<b>0.46</b>	<b>0.35</b>	<b>0.20</b>	<b>0.09</b>	<b>0.30</b>	<b>0.17</b>	<b>2.31</b>	<b>2.36</b>	<b>1.81</b>	<b>1.71</b>
<b>ecartype relatif</b>	32%	18%	71%	15%	51%	64%	80%	68%	12%	6%	6%	9%

	Conduct (µs/cm)				Driprate (gte/s)			
	1A	1B	10A	10B	1A	1B	10A	10B
19/03/2009					0.08	0.43	0.10	0.059
26/05/2009					0.09	1.00	0.25	0.067
10/07/2009					0.07	0.33	0.08	0.018
04/08/2009					0.08	0.25	0.05	0.011
14/09/2009			440		0.09	0.20	0.05	0.004
21/10/2009						0.22	0.17	
27/11/2009					0.07	0.12	0.17	0.008
14/01/2010		685	488		0.12	0.42	1.25	0.132
25/02/2010		611	399		0.10	0.80	0.33	0.133
02/04/2010		595	372	373	0.11	0.77	1.09	0.208
11/05/2010	593	573	380	377	0.20	0.56	0.14	0.078
<b>moyenne</b>	<b>593</b>	<b>616</b>	<b>415.8</b>	<b>375</b>	<b>0.099</b>	<b>0.464</b>	<b>0.334</b>	<b>0.072</b>
<b>ecartype relatif</b>		8%	12%	1%	40%	61%	126%	94%

Tableau III. 1.: données élémentaires et hydrologiques liées à l'analyse des échantillons d'eau prélevés pendant 14 mois à la grotte de Villars pour quatre stations.

Le cycle saisonnier est enregistré par la plupart des grandeurs mesurées, notamment les vitesses d'écoulement, et les concentrations en calcium dans les eaux. Les vitesses

d'écoulement des stations 1A, 10A et 10B décrivent le cycle annuel de façon marquée, avec des variabilités respectives de 60 %, 130 % et 90 % (tableau III. 1). Celui-ci est caractérisé par une période de faible écoulement de juillet à décembre, suivie d'une augmentation rapide des débits en janvier (fig. III. 1.). La période de janvier à mai-juin est caractérisée par des débits qui restent élevés. La station 10A est la plus réactive, avec une amplitude de variation maximale (multiplication par 20 du débit) et un décalage minimal avec le retour de la balance hydrique à des niveaux positifs en octobre (fig III. 1.). Par ailleurs, le débit à la station 10B est multiplié par 20 à 50 entre le début et la fin de l'hiver et est maximal entre fin janvier et avril, et le débit à la station 1B quintuple entre novembre et février-mars par rapport à son niveau le plus bas. La station 1A montre des variations très atténuées avec des débits de janvier à mai faiblement supérieurs à ceux de la période d'été.

Nous parlerons donc maintenant de période météorologique sèche pour décrire le moment de l'année où la balance hydrique des précipitations (différence entre la quantité de précipitations et l'évapo-transpiration) est négative (de mai à septembre) et de période d'été de Villars pour parler des mois de débit minimal des stations surveillées (de juillet à décembre), soit une période de même durée mais décalée de 2 à 3 mois.

La concentration en Ca des eaux entre mai et septembre est supérieure de 10 à 15 % à la valeur moyenne annuelle (tableau III. 1). Entre octobre et avril la concentration en Ca est faible et très constante. Le cycle annuel est bien décrit par les 4 stations et cela de façon assez proportionnelle (Fig. III. 1.).

Les rapports élémentaires Mg/Ca, Sr/Ca et Ba/Ca décrivent bien le cycle saisonnier, grâce à l'augmentation de Ca qui fait décroître les rapports Tr/Ca entre mai et septembre (tableau III. 1). Les concentrations élémentaires pour ces éléments traces varient peu au cours

de l'année. Néanmoins, il semble que les concentrations en Mg, Sr et Ba soient légèrement inférieures, de 5 à 10 %, en août et septembre.

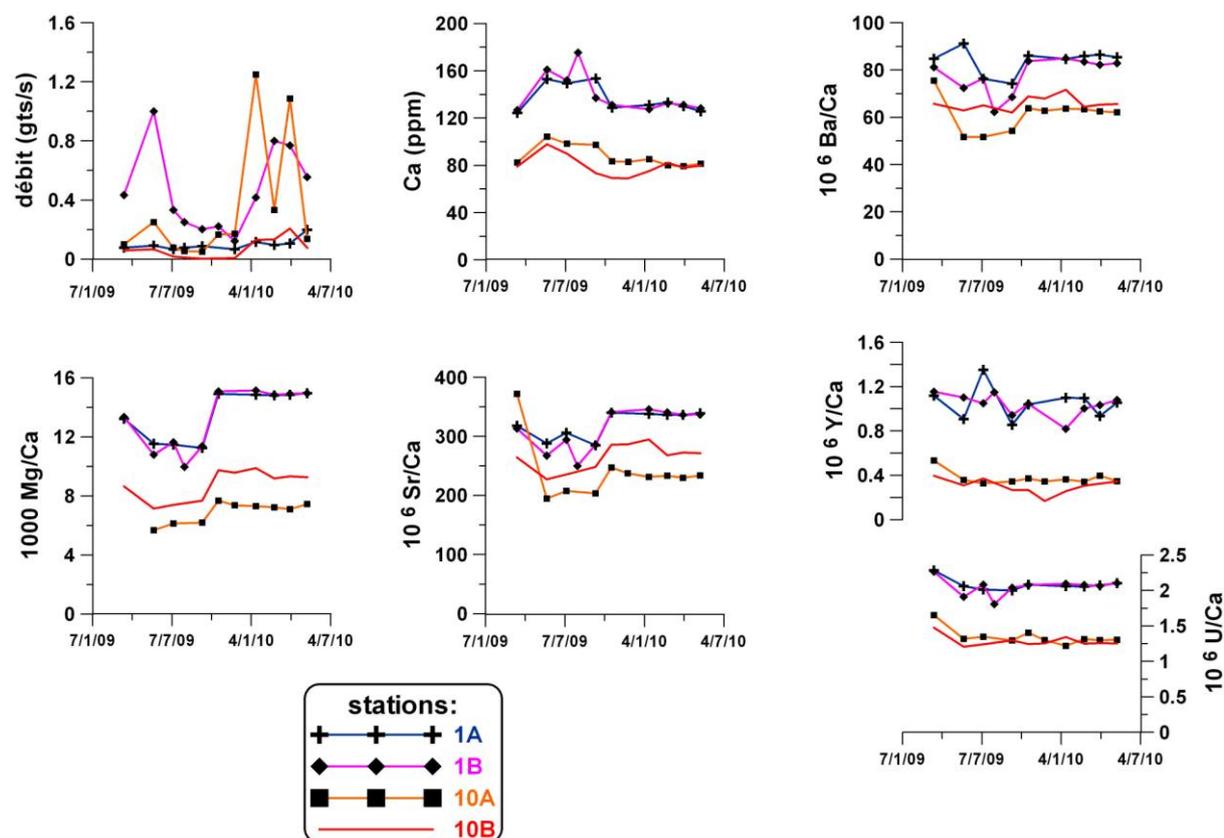


Figure III. 1.: variations du débit, de la conductivité et des concentrations en éléments majeurs et traces aux quatre stations de la grotte de Villars suivies entre 2009 et 2010.

### **III. I. 2. Variabilité spatiale**

Les paramètres mesurés varient de façon importante spatialement ; en ce qui concerne la chimie des eaux cette variabilité est même plus importante entre les quatre stations que temporellement dans le cadre du cycle annuel. Les différentes stations mettent en évidence plusieurs types de réponses hydrologiques et différents cheminements des eaux.

Les maxima de débit sont atteints aux stations 1B et 10A, avec respectivement 1 et 1,25 gouttes/s contre seulement 0,2 goutte/s en 1A et 10B. Il n'y a pas de corrélation positive entre la variabilité du débit et le débit maximal. En effet, la station 1B est caractérisée par un fort débit maximum mais un niveau de base élevé, ce qui fait que la variabilité est assez faible (écart-type de 60 %, comparé à 94 % pour la 10B de débit maximal cinq fois plus faible). Ceci est cohérent avec la position de la station 1B dans les galeries inférieures, associées à une composante d'écoulement diffusif actif toute l'année. La station 10B est celle qui ralentit le plus (jusqu'à 0,004 gouttes/s). Enfin, la station 1A a le débit plus stable au cours de la période de mesure. Elle est également celle qui a la réponse hydrologique la plus tardive et sa réponse est sensible à un seuil hydrique. En effet, la saison de recharge hydrique de début 2010 semble plus intense que celle de 2009, ce qui est souligné par des débits plus importants aux stations 10A et 10B. En 2009, la station 1A ne semble pas réagir, alors qu'en 2010 son débit double, mais à partir de mai soit 3 - 4 mois après les autres stations.

Pour résumer, on peut retenir que les stations des niveaux supérieurs 10A et 10B sont toutes deux très réactives hydrologiquement, alors que la station 1A située dans les galeries inférieures varie avec un décalage de plusieurs mois et montre un signal atténué. La station 1B est intermédiaire entre ces deux types de réponses: elle réagit assez rapidement mais sa

variabilité est assez faible. Son débit soutenu montre que les réserves hydriques en amont sont plus importantes, en relation avec la profondeur de la station.

Les données géochimiques montrent que les eaux des stations inférieures ont des concentrations généralement plus fortes que les stations supérieures. Ainsi, les eaux des stations inférieures sont plus riches en Ca (de 125 à 180 ppm) que les stations supérieures (de 70 à 100 ppm). De plus, les stations inférieures ont des rapports Tr/Ca plus élevés que les stations supérieures, de 20 - 30 % pour Sr/Ca et Ba/Ca, de 50 - 80 % pour Mg/Ca et U/Ca, et de 200 % pour Y/Ca (Fig. III. 1.). Les rapports alcalino-terreux/Ca sont systématiquement légèrement plus élevés à la station 10B qu'à la station 10A. Les rapports élémentaires de la station 10B sont donc intermédiaires entre les stations inférieures et la station 10A.

### **III. 1. 3. Relations entre les données hydrogéochimiques**

#### ***III. 1. 3. 1. Corrélation entre Ca et la conductivité***

Il existe une forte corrélation entre la concentration de calcium et la conductivité, comme le laisse prévoir la dissolution de  $\text{CaCO}_3$  quasi pur. La conductivité correspond (à 10% près) aux concentrations en Ca et  $\text{HCO}_3^-$  mis en solution par la dissolution du karst (Fig. III. 2.), le reste étant représenté par des cations traces et les  $\text{HCO}_3^-$  correspondant, ainsi que par d'autres anions. La mesure de Ca ayant été faite pour tous les échantillons, nous utiliserons par la suite la concentration en Ca comme indicateur proportionnel à la conductivité.

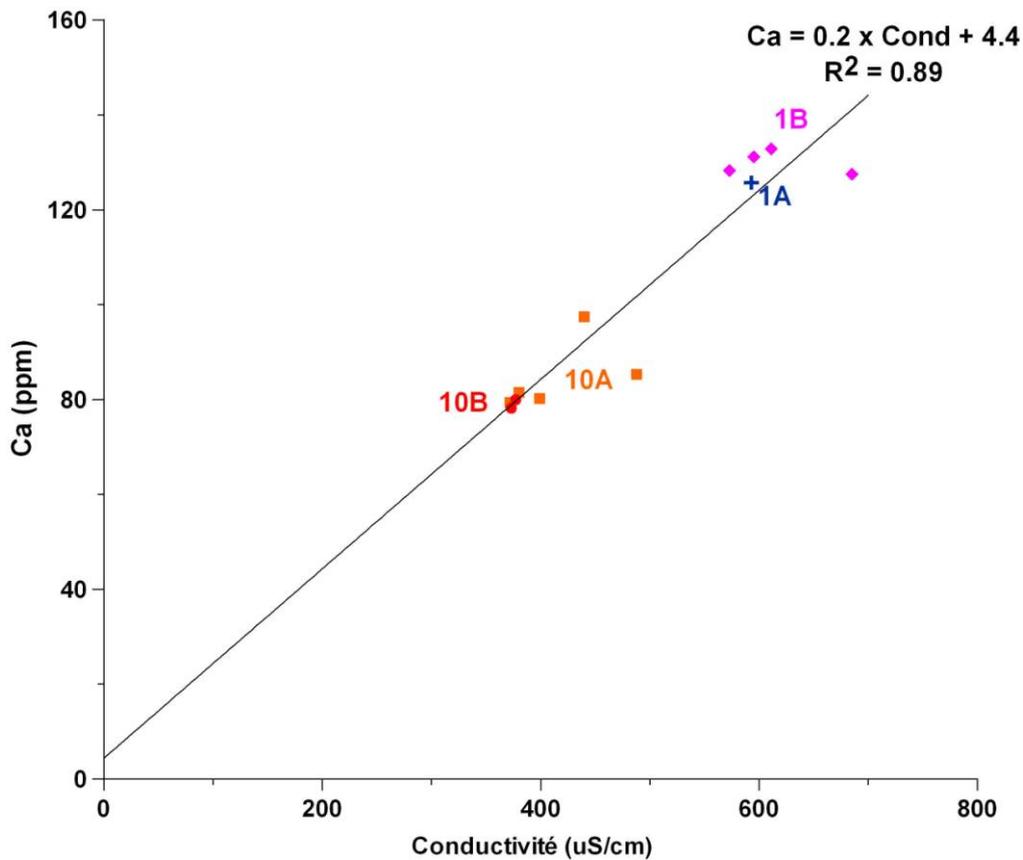


Figure III. 2.: relation entre concentration en Ca et conductivité de quelques échantillons d'eau d'infiltration de la grotte de Villars.

### III. 1. 3. 2. Corrélation entre Ca et la vitesse d'écoulement

Il n'existe apparemment pas de corrélation entre le débit instantané à une station et la concentration en Ca (ou la conductivité) de l'eau qui s'écoule instantanément, que ce soit à l'échelle de chaque station ou l'ensemble des stations. Ceci suggère que les phénomènes de dilution sont peu importants dans le mode de recharge hydrique. Toutefois, une analyse haute résolution d'événements hydriques individualisés serait préférable pour déterminer la présence de dilution, ce qui n'est pas faisable avec des données annuelles. De plus, à l'échelle saisonnière, Ca est influencé par l'intensité de la dissolution du karst, donc n'est pas un marqueur univoque de dilution.

### ***III. 1. 3. 3. Relations entre les rapports Tr/Ca et Ca***

De la précipitation de calcite peut avoir lieu en amont du point de mesure (PCP), dans la partie inférieure du karst, lorsque le système carbonaté devient clos et que l'eau rencontre des poches gazeuses de  $p\text{CO}_2$  inférieure à la  $p\text{CO}_2$  à l'équilibre de la phase liquide (FAIRCHILD et al., 2000). Pour tester l'influence de la PCP sur les variations de la chimie des eaux d'infiltration, il convient de tracer les variations du rapport Mg/Ca (ou Sr/Ca) = f (Ca) et de comparer la tendance au modèle de PCP.

Les variations du rapport Mg/Ca (Fig. III. 3.), comme celles de Sr/Ca semblent bien anti-corrélées à celle de Ca, pour chaque station, ainsi que pour l'ensemble des stations inférieures, et l'ensemble des stations supérieures. Cette évolution est parallèle aux lignes modélisant la PCP (Fig. III. 3.), il est donc probable que ce processus soit à l'origine de la variation saisonnière en Tr/Ca et Ca constatée.

Différentes conclusions peuvent être formulées à partir du graphique Mg/Ca = f (Ca):

- 1 le fluide le moins évolué (i.e. le plus près de la composition du fluide de dissolution, avec un niveau en Ca élevé, et un rapport Mg/Ca faible) atteint les stations entre mai et septembre, et ce pour toutes les stations. Pendant la deuxième partie de l'année arrive un fluide ayant subi plus de PCP. Ce fluide semble arriver plus tôt (dès septembre) pour les stations 1B et 10B. L'eau ayant subi la PCP arrive donc pendant la période météorologique sèche, alors que les débits sont encore élevés mais ralentissent;
- 2 les stations 1A et 1B semblent être sur une même ligne d'évolution de PCP, avec un degré d'évolution de la précipitation similaire entre les deux stations C'est aussi le cas entre les stations 10A et 10B, mais les domaines Mg/Ca vs Ca ne se superposent pas, les eaux de la 10A étant un peu moins évoluées que celles de la

10B. Ceci est en accord avec une station 10B de débit inférieur à la 10A et qui ralentit très fortement pendant la période d'été, et donc favorable à un assèchement poussé du chemin hydrique et à un dégazage du CO<sub>2</sub> et à la PCP associée;

- 3 les stations supérieures et inférieures sont sur des chemins de PCP très éloignés. En effet, les eaux en 1A et 1B sont en moyenne 70 % plus riches en Ca en ratio Mg/Ca ce qui signifie que la source des stations inférieures est plus riche en Mg que celle des stations supérieures.

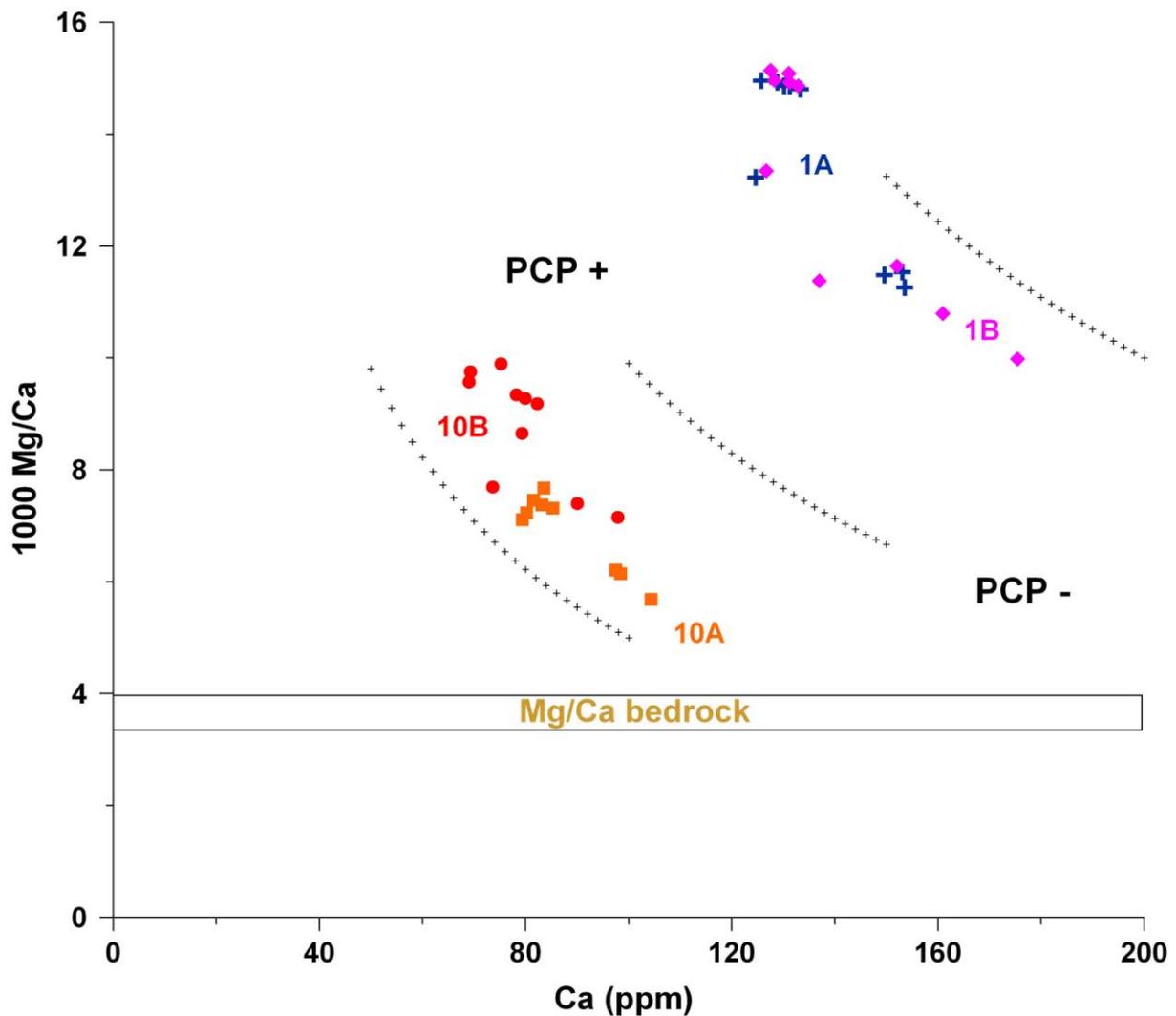


Figure III. 3.: relations entre le rapport Mg/Ca et les concentrations en Ca des eaux d'infiltration à Villars. Les données des stations inférieures et supérieures suivent les courbes d'évolution (croix noires) suivant la précipitation successive de calcite en amont (PCP), mais sur deux chemins d'évolution différents.

### **III. 1. 4. Analyses des dépôts de la grotte de Villars - Etude in situ de l'incorporation des éléments traces**

L'incorporation d'éléments solubles tels Na, Mg, Sr, Ba, U et la famille des terres rares (rare earth elements + yttrium, regroupés sous le nom de REY) a été étudiée dans quatre dépôts de la grotte de Villars, trois que l'on nomme a, b, et c, à la station 1B, qui ont crû respectivement de novembre 2007 à octobre 2008, d'octobre 2008 à septembre 2009 et de septembre 2009 à avril 2010 et un à la station 10A, qui a poussé depuis l'année 2008 jusqu'en mai 2009.

Les dépôts sont échantillonnés de la périphérie vers le centre. Nous discuterons d'abord des concentrations des zones les plus proches de l'axe de croissance pour tous les calculs de coefficient de partition, puis des variations latérales dans un deuxième temps.

Pour mesurer la quantité de Tr incorporée au moment de la précipitation en soustrayant l'effet des variations de concentrations des eaux d'infiltration, on utilise le coefficient de partition  $D_{Tr} = (Tr/Ca)_{calcite} / (Tr/Ca)_{fluide}$ . Les coefficients de partition empiriques calculés ici sont calculés comme le rapport entre le ratio Tr/Ca de l'ensemble de la calcite déposée sur une surface pendant une période et le ratio Tr/Ca moyen du fluide à l'origine du dépôt pendant la même période. Nous ne disposons pourtant pour ces dernières années que d'échantillons d'eau prélevés entre mars 2009 et mai 2010, soit un peu plus d'un cycle annuel, l'eau correspondant au dépôt 1Bc. Nous calculerons donc des  $D_{Tr}$  approchés pour les dépôts annuels, en se basant sur ce cycle annuel de référence, et en estimant l'erreur reposant sur la variabilité interannuelle de la chimie des eaux.

### **III. 1. 4. 1. Détermination des coefficients de partition actuels à Villars**

- Coefficients de partition des éléments majeurs et traces

Les trois dépôts de la galerie inférieure (1B) ont des compositions élémentaires très homogènes pour tous les éléments considérés: l'écart-type relatif va de 1 % pour Ba à 11 % pour le Na. On remarque que le dépôt semestriel a des concentrations similaires aux deux dépôts annuels, ce qui n'était pas attendu au vu du cycle annuel des ratios Tr/Ca dans les eaux au cours de l'année 2009 - 2010.

<b>D</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Ba</b>	<b>U</b>	<b>Y</b>
<b>moy 1B</b>	<b>0.0017</b>	<b>0.024</b>	<b>0.080</b>	<b>0.056</b>	<b>0.10</b>	<b>127.5</b>
rstdv	18%	3%	1%	1%	6%	5%
<b>10A</b>	<b>0.0028</b>	<b>0.029</b>	<b>0.135</b>	<b>0.154</b>	<b>0.12</b>	<b>91</b>

*Tableau. III. 2.: coefficients de partition des principaux éléments majeurs et traces étudiés. La valeur pour la station 1B correspond à la moyenne de trois dépôts.*

Les coefficients de partition pour les stations 1B (trois données) et 10A (une donnée) sont calculés (tableau III. 2.). Ils montrent que les coefficients de partition sont similaires pour les dépôts de la station 1B avec des écarts-type relatifs inférieurs ou égaux à 6 % pour Mg, Sr, Ba, U et Y. Pour Na, la variabilité entre les 3 dépôts est grande:  $D_{Na}$  varie entre  $1,4 \cdot 10^{-3}$  et  $2,8 \cdot 10^{-3}$ . De plus, la variabilité pour une même station est plus faible que la différence entre les 2 stations, et ce pour les six éléments considérés. Les coefficients de partition sont tous plus proches de l'unité pour la station 10A. L'interprétation de la variabilité des  $D_{Tr}$  entre stations sera incluse dans le paragraphe III. 2. sur l'analogie expérimental.

- Coefficients de partition des REY

L'incorporation de chaque terre rare est étudiée pour comprendre comment le spectre de REY de l'eau d'infiltration est enregistré par la calcite. Pour juger de la variation de l'incorporation des REY au sein de leur famille élémentaire il est possible de tracer le spectre des  $D_{REY}$  (fig. III.4.).

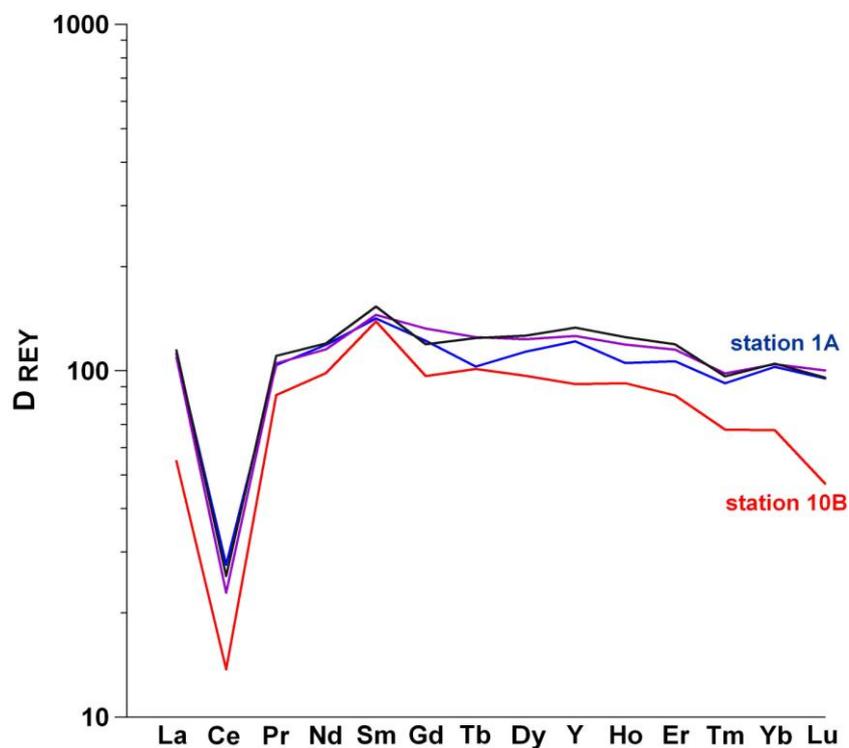


Fig. III. 4.: spectre des coefficients de partition des terres rares dans les dépôts modernes de la grotte de Villars.

A travers la série des REY,  $D_{REY}$  est toujours largement supérieur à l'unité, et proche de 100 sauf pour  $D_{Ce}$ , qui est compris entre 14 et 28. Sans considérer les barres d'erreur, il semble que les REY moyennes ont des coefficients de partition légèrement supérieurs aux terres rares légères (LREE) comme La et Pr ou aux lourdes (de Er à Lu). Le maximum est atteint pour Sm ( $139 \leq D_{Sm} \leq 153$ ) (Fig. III. 4.).

Enfin, le coefficient de partition est plus faible pour toutes les terres rares à la station 10A qu'à la station 1B, significativement (de plus de 15 %) pour tous les REY sauf Sm et Tb. Enfin,  $D_{La}$ ,  $D_{Ce}$ ,  $D_{Yb}$  et  $D_{Lu}$  sont 50 à 100 % supérieurs en 1B, d'où une concavité du spectre qui semble plus marquée pour le dépôt 1A (Fig. III. 4.).

### ***III. 1. 4. 1. Variabilité latérale au sein des dépôts modernes à Villars***

L'échantillonnage radial des dépôts de calcite sur les verres de montre permet de mettre en évidence les différences de concentrations au sein d'un dépôt qui a été alimenté par une même source d'eau. Les variations latérales seront exprimées en termes de concentration et non de coefficient de partition puisque la composition de l'eau varie au fur et à mesure qu'elle s'écoule et que les carbonates précipitent.

Les principaux mécanismes qui influent sur les variations latérales sont donc l'évolution de la composition du fluide sursaturé, mais aussi les conditions de précipitation (épaisseur du film d'eau, renouvellement de l'eau à la surface du point de précipitation) qui influent sur le taux de croissance.

- Variabilité radiale des éléments majeurs et traces

Les concentrations des éléments étudiés précédemment en III. 1. évoluent radialement à partir du centre du verre qui est considéré comme le point initial de précipitation. En particulier, les concentrations en Y chutent en s'éloignant du centre du verre (Fig. III. 5.) et passent de 50 à moins de 1 ppm sur le bord du verre. U et Na diminue également mais plus faiblement (respectivement de 100 à 60 - 70 ppb et de 25 à 15 - 20 ppm) ; de plus, l'évolution n'est pas systématique sur les quatre dépôts. Mg, Sr et Ba montrent des évolutions plus

complexes. Mg semble décroître à travers les trois dépôts 1B mais remonte à l'extrémité du verre. A l'inverse, les concentrations en Sr et Ba croissent vers la périphérie et baissent sur le rebord du verre. Ces deux éléments sont étroitement corrélés dans les dépôts 1B mais les concentrations dans les dépôts 10A ne s'alignent pas sur la régression, ce qui suggère que l'origine des éléments traces diffère entre les dépôts supérieurs et inférieurs (Fig. III. 6.).

Pour mettre en évidence l'effet de précipitation séquentielle qui fractionne les rapports Tr/Ca selon leur coefficient de partition, il convient d'abord de vérifier si l'évolution des concentrations est cohérente avec les coefficients de partition mesurés précédemment (cf III 1.) Ainsi, pour les éléments ayant un  $D_{Tr} \leq 1$  (Na, Mg, Sr, Ba, U), la précipitation séquentielle a pour effet d'augmenter le rapport Tr /Ca du fluide résiduel, donc des dépôts en aval. A l'inverse, pour ceux de  $D_{Tr} \geq 1$  (Y), l'eau résiduelle est appauvrie en Tr/Ca (Fig. III. 7.).

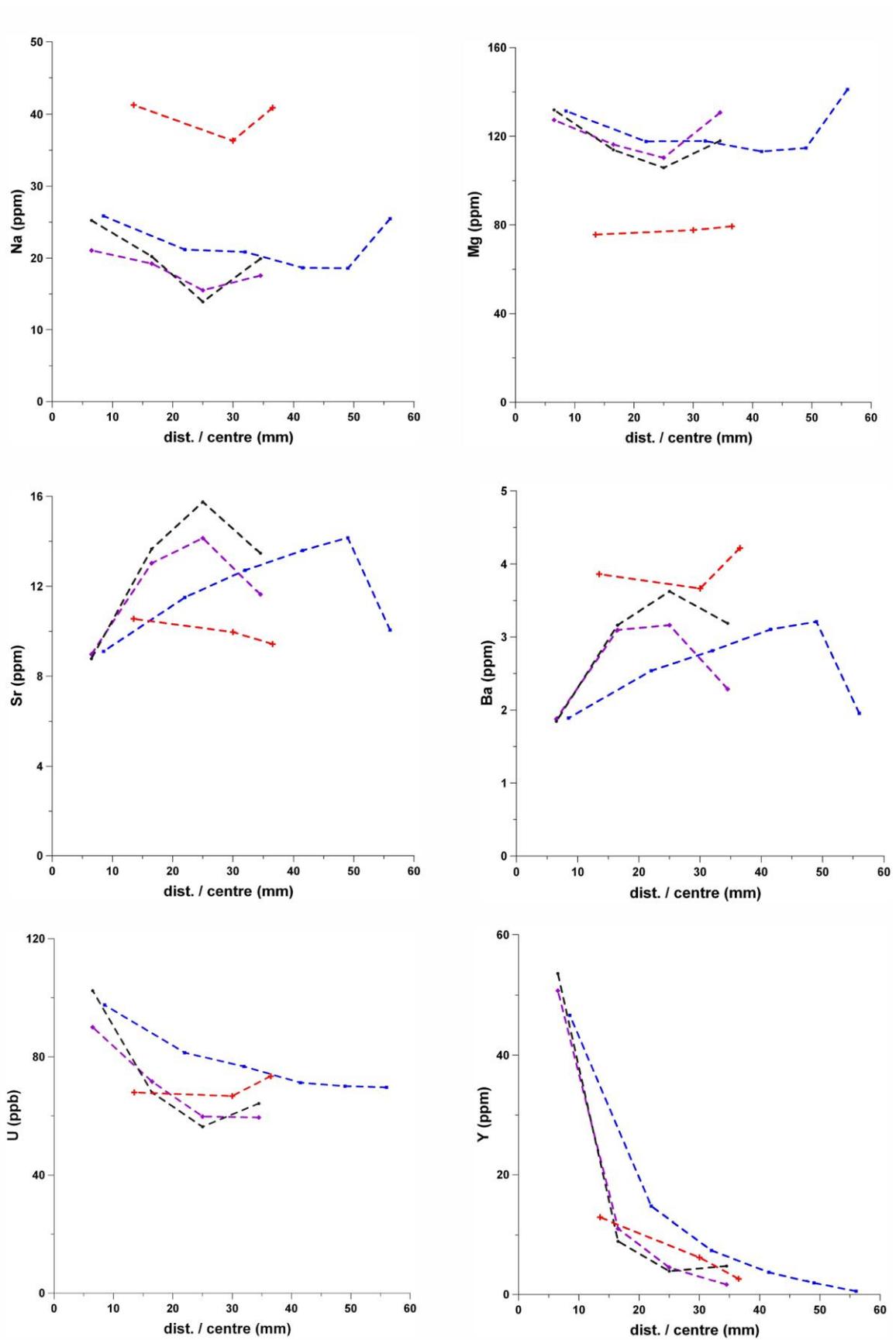


Fig. III. 5.: variabilité latérale de quelques éléments traces dans les dépôts modernes de la grotte de Villars. Les concentrations du dépôt de la station 10A et des dépôts de la station 1B sont indiquées respectivement en rouge et en autres couleurs.

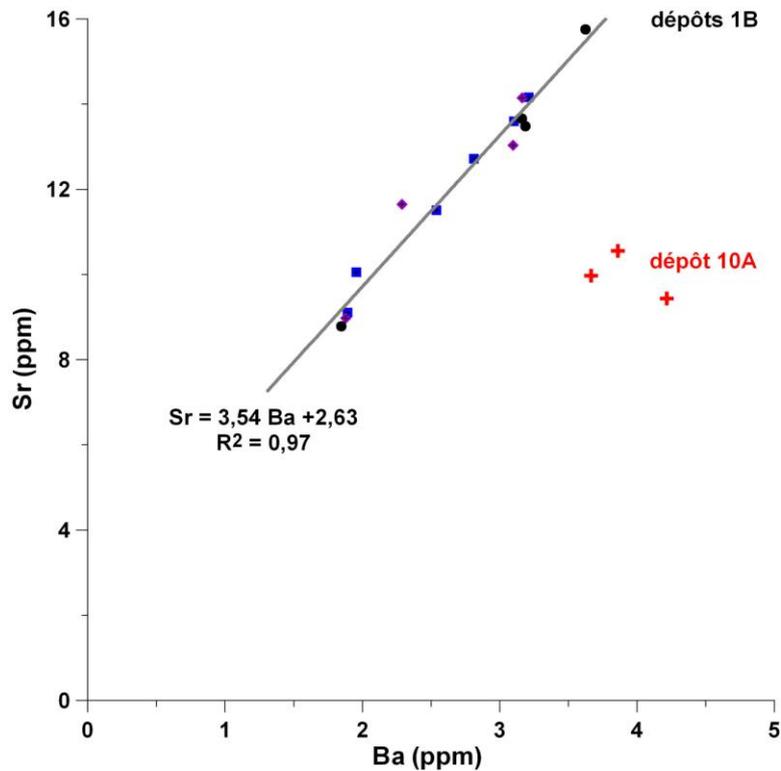


Fig III. 6.: relations Sr-Ba dans quatre dépôts de la grotte de Villars. Les concentrations en Sr et Ba des trois dépôts de la station inférieure 1B sont fortement corrélées, ce qui suggère la stabilité du cheminement hydrologique jusqu'à la station. Les concentrations du dépôt à la station supérieure 10A ne suivent pas la même relation, ce qui suggère que l'origine de ces éléments diffère et se caractérise par un rapport Ba/Sr supérieur.

On remarque que cette logique d'évolution est respectée pour Y notamment, mais aussi pour Sr et Ba, si l'on excepte le bord du dépôt. Au contraire, Na, Mg et U évoluent dans le sens inverse, puisque les concentrations décroissent en allant vers l'extérieur du dépôt (Fig. III. 5.) alors que les fluides devraient s'enrichir. Cela veut dire que leur incorporation baisse drastiquement en s'éloignant du centre, et que d'autres phénomènes que la simple précipitation séquentielle sont à l'œuvre. L'ncorporation de ces éléments dans d'autres phases que la calcite, dans des sels pour Na, ou en association avec des particules pour U, ou bien des changements de la cinétique de croissance pourrait être à l'origine de la baisse progressive de leur concentration vers l'extérieur des dépôts.

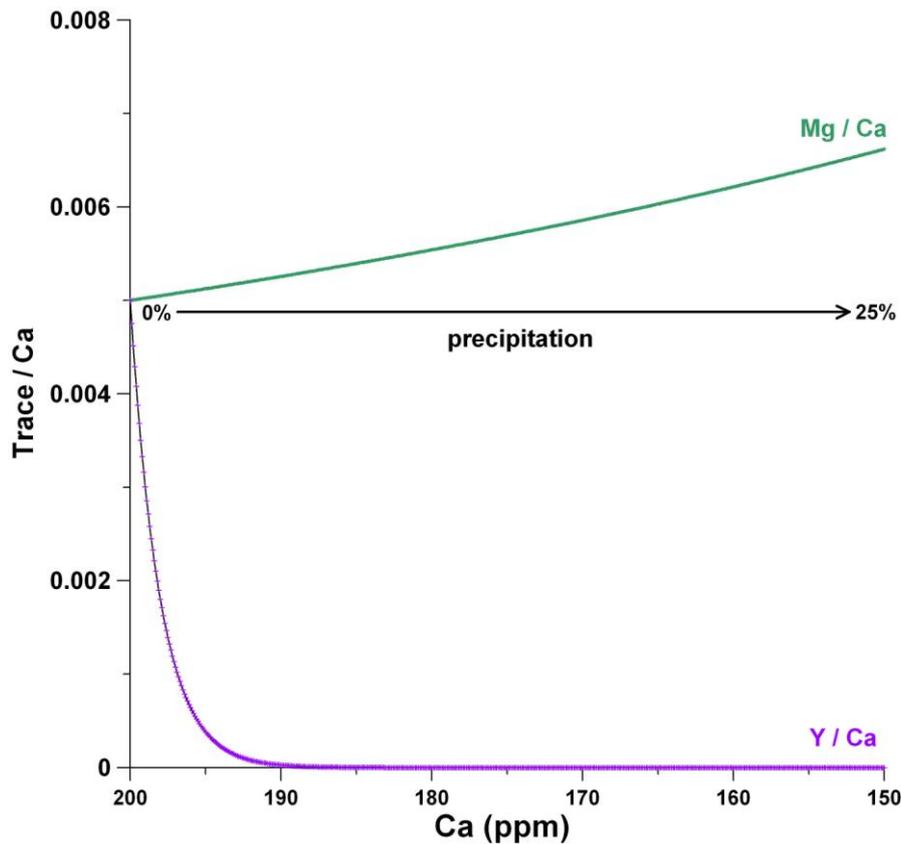


Fig III. 7: modélisation de l'évolution d'un fluide par précipitation séquentielle (avec  $D_{Mg} = 0,025$  et  $D_Y = 100$ ).  
 Fluide de départ fixé arbitrairement à 200 ppm de Ca et 1 ppm de Mg et de Y.

L'évolution de l'yttrium est comparable à celle modélisée en tenant compte de la précipitation séquentielle, alors que ce n'est pas le cas pour Mg (Fig. III. 5. et III. 7.).

Les conditions de précipitation jouent certainement sur l'incorporation du Mg, ainsi que sur le bord extérieur du dépôt sur l'incorporation de Sr et Ba. On peut faire l'hypothèse que la diminution de l'incorporation du Mg est liée à une augmentation du taux de croissance avec l'éloignement du centre. Les valeurs de Sr et Ba du bord sont similaires à celles des premiers dépôts, ce qui pourrait indiquer qu'une partie de ce fluide s'écoule rapidement vers le bord puis précipite. Mais ceci devrait être visualisé au niveau de l'yttrium par exemple, qui ne montre pas de remontée de sa concentration au bord, sauf légèrement pour le dépôt 1B a.

- REY

Les spectres de terres rares sont globalement conservés latéralement, seul l'anomalie en Ce ( $Ce/Ce^* = 2 Ce_n / (La_n + Pr_n)$ ) semble décroître en parallèle des concentrations en terres rares (Fig. III. 8.). Ceci est cohérent avec les  $D_{REY}$  calculés en début de paragraphe, qui sont homogènes sauf  $D_{Ce}$  qui est environ cinq fois plus faible. Il est donc proportionnellement moins appauvri par la précipitation séquentielle que les autres terres rares, et l'anomalie en Ce diminue en fonction de l'éloignement au centre du dépôt.

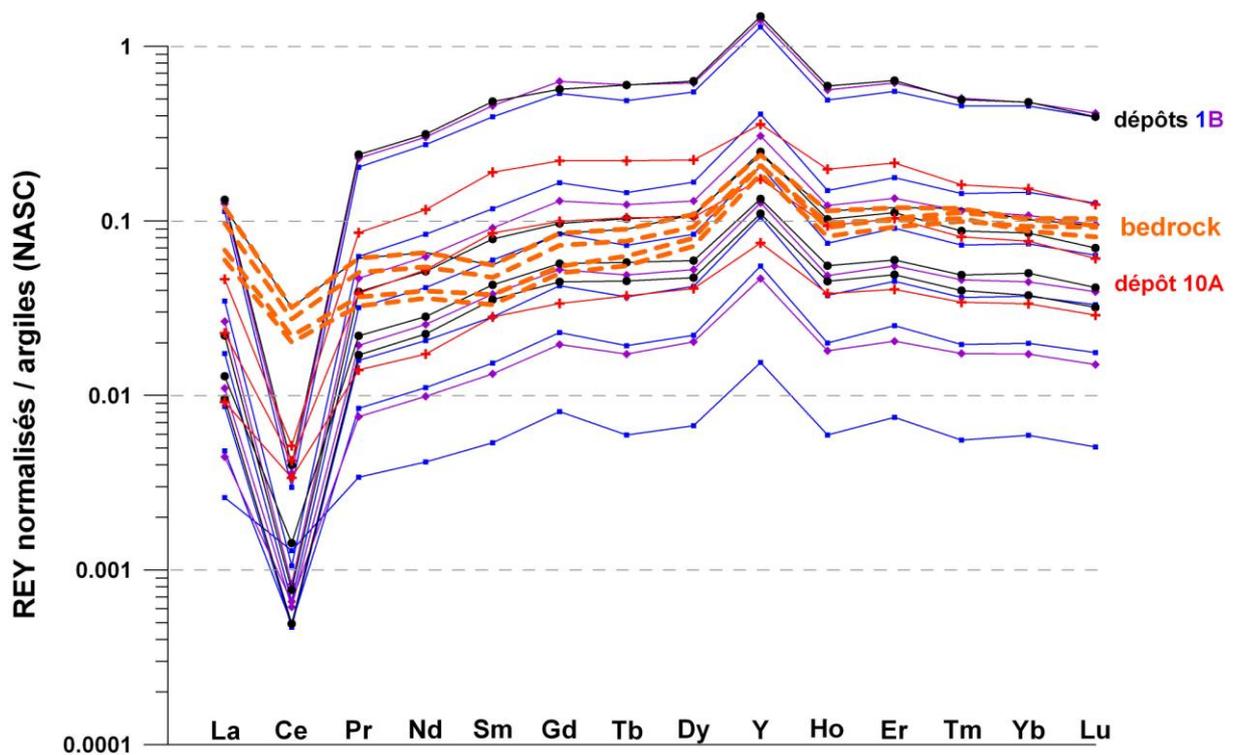


Fig III. 8.: spectres de terres rares d'échantillons de l'encaissant Bajocien (en pointillés orange) et de dépôts modernes de Villars. En carrés bleus, losanges violets et ronds noirs: dépôts de la station inférieure 1B ; en croix rouge: dépôt de la station supérieure 10A.

## **III. 2. Analogue expérimental**

L'analyse des dépôts synthétiques a pour but de déterminer l'incorporation des éléments étudiés dans des conditions contrôlées variables. Les coefficients de partition obtenus à des températures et des débits différents sont comparés entre eux et avec ceux mesurés dans les dépôts actuels de la grotte de Villars.

### **III. 2. 1. Chimie des eaux de dissolution**

L'eau en amont des dépôts a été prélevée dans le bidon 2, juste en amont des robinets. On considère que la chimie n'est pas modifiée entre ce bidon et la goutte quand elle tombe du robinet. Cette approximation est justifiée par des valeurs de pH proches entre le bidon 2 et l'eau qui goutte, ainsi que l'absence de dépôt stalactitique visible sur les robinets à la fin des expériences. Les concentrations en éléments traces dans le bidon 2, les rapports Tr/Ca dans le bidon 2 ainsi que les valeurs moyennes de l'encaissant calculées sur quatre blocs de calcaire de Villars sont rassemblés dans le tableau III. 3.

L'ensemble des résultats pour le bidon 2 montre une variabilité au sein d'une même expérience et entre les deux expériences de 2009 et 2010, menées respectivement à 23 et 13 °C. La première variable est l'intensité de la dissolution, qui est plus importante pour l'expérience à 13 °C d'environ 40 %, d'après le rapport des concentrations en Ca. Pour soustraire cet effet on compare les rapports Tr/Ca, qui montrent également une variabilité importante. Ainsi, entre les deux expériences, les ratios Tr/Ca varient d'environ 10 % pour Y/Ca et d'environ 30 % pour les autres rapports considérés. Les rapports Na/Ca, Ba/Ca et Y/Ca sont plus élevés et Mg/Ca, Sr/Ca et U/Ca sont plus faibles pour à 13 °C.

	Ca ppm	Na ppb	Mg ppb	Sr ppb	Ba ppb	U ppb	Y ppb
Vil II bid2 20/02/09	160		565	40.8		0.166	1.15
Vil II bid2 06/03/09	138	10.0	453	31.1	1.1	0.133	2.06
Vil II bid2 05/05/10	217	22.9	620	40.4	2.5	0.160	2.67
		$10^3$ Na/Ca	$10^3$ Mg/Ca	$10^3$ Sr/Ca	$10^6$ Ba/Ca	$10^6$ U/Ca	$10^6$ Y/Ca
Vil II bid 2 2009		0.072	3.406	0.240	7.9	1.00	11.077
Vil II bid 2 2010		0.106	2.864	0.186	11.7	0.74	12.335
moy calcaire Villars rstd		0.0913 34%	3.176 3%	0.201 7%	10.68 69%	1.02 37%	18.905 7%

Tableau III. 3. Chimie des éléments majeurs et traces dans l'eau d'écoulement de l'expérimentation. Comparaison par rapport aux rapports Tr/Ca du calcaire encaissant de la grotte de Villars utilisé pour la dissolution.

Les ratios moyens Tr/Ca de l'eau du bidon 2 sont comparables aux valeurs du calcaire encaissant. En effet les compositions du bidon pendant les deux expériences sont dans l'intervalle de valeurs des valeurs moyennes du calcaire, pour tous les éléments sauf pour le rapport Y/Ca, qui est inférieur de 20% à plus de 50% dans les eaux de dissolution.

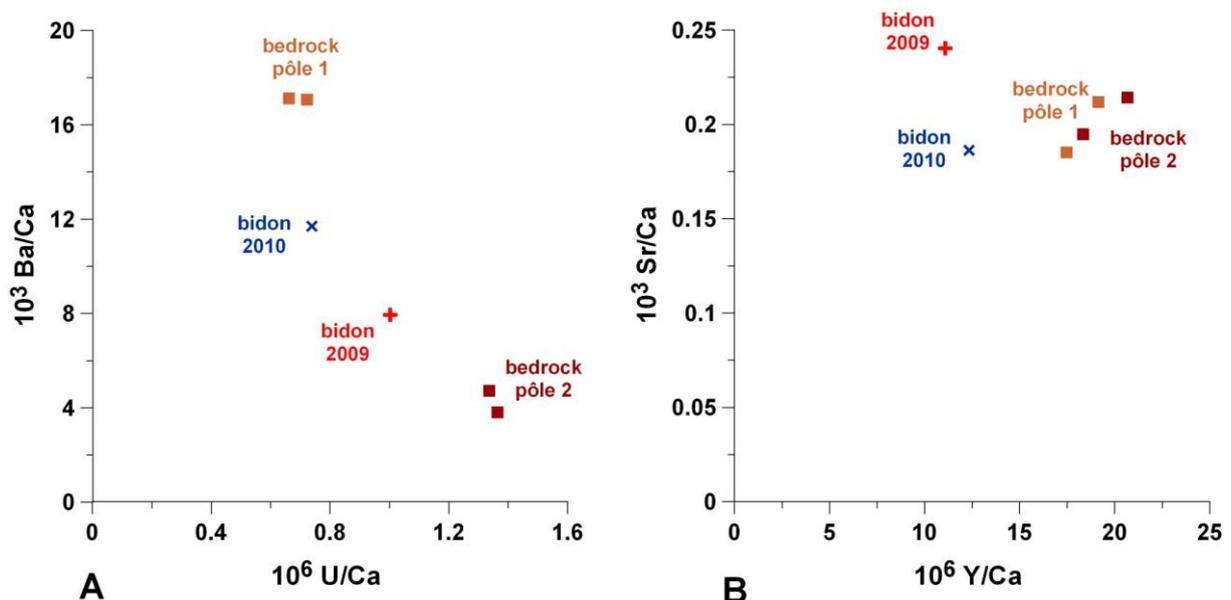


Fig. III. 8.: composition en éléments traces d'échantillons du calcaire encaissant de Villars (carrés) et de ses eaux de dissolution (croix) dans l'expérience in vitro. A: le graphique Ba/Ca vs U/Ca montre que les concentrations des eaux de dissolution reflètent correctement le mélange de deux pôles nettement séparés de l'encaissant ; B: le graphique Sr/Ca vs Y/Ca montre qu'un net déficit en Y existe dans les eaux de dissolution par rapport à l'encaissant.

La différence entre la composition Tr/Ca du calcaire de Villars et l'eau de dissolution peut être causée par différents processus: 1) l'hétérogénéité du calcaire encaissant; 2) la dissolution incongruente du calcaire; 3) la fixation préférentielle sur des particules de certains éléments, ce qui est lié au caractère imparfait de la solubilité de l'élément ou encore sa réactivité.

Le calcaire encaissant de Villars est hétérogène en U et surtout en Ba avec un pôle pauvre à 1,5 - 2 ppm et un riche à 6 - 8 ppm. Les eaux de dissolution se situent proches de la droite de mélange dans le graphique  $Ba/Ca = f(U/Ca)$ , avec toutefois un léger déficit en U (Fig. III. 8. A). Globalement, les concentrations des eaux sont bien expliquées par l'hétérogénéité du calcaire. Les échantillons du calcaire de Villars analysés sont en revanche homogènes en Mg, Sr et Y. Les eaux de dissolution se situent loin du pôle de l'encaissant, avec une dispersion en Mg et Sr et surtout un appauvrissement en Y (Fig III. 8. B). Ceci peut être dû soit à l'incongruence de la dissolution et une rétention de l'Y au sein de la calcite, soit à l'adsorption de l'Y sur des particules libérées par la dissolution du karst, qui ne sont pas transportées jusqu'au dépôt, ou éventuellement à la fixation de l'Y sur les parois en plastique du dispositif.

Les différences de composition des eaux entre les deux expériences sont aussi importantes que la déviation entre les eaux et le calcaire. Cet effet masque la relation entre chimie des eaux et chimie du bedrock. Elle est sans doute due à l'hétérogénéité à petite échelle du calcaire : ainsi les surfaces évoluent par dissolution au cours d'une expérience. Les eaux des deux bidons ayant un temps de résidence de quelques jours, elles acquièrent donc la signature correspondant à la composition des surfaces dissoutes quelques jours avant le prélèvement.

Les spectres de REY des eaux de dissolution sont semblables aux spectres du calcaire, avec toutefois un enrichissement dans les eaux en Y par rapport aux lanthanides (Fig. III. 9.). Les rapports normalisés aux PAAS (Y/Ho)<sub>n</sub> des eaux sont compris entre 2,7 et 3,4, systématiquement supérieurs à la gamme du calcaire (2-2,3). Les rapports (Pr/Yb)<sub>n</sub> des eaux vont de 0,38 à 0,33, ce qui légèrement inférieur à la gamme du calcaire (0,35 à 0,6) qui est bimodale. En termes de rapport LREE/HREE, les eaux ne sont donc pas distinguables du pôle du calcaire appauvri en LREE.

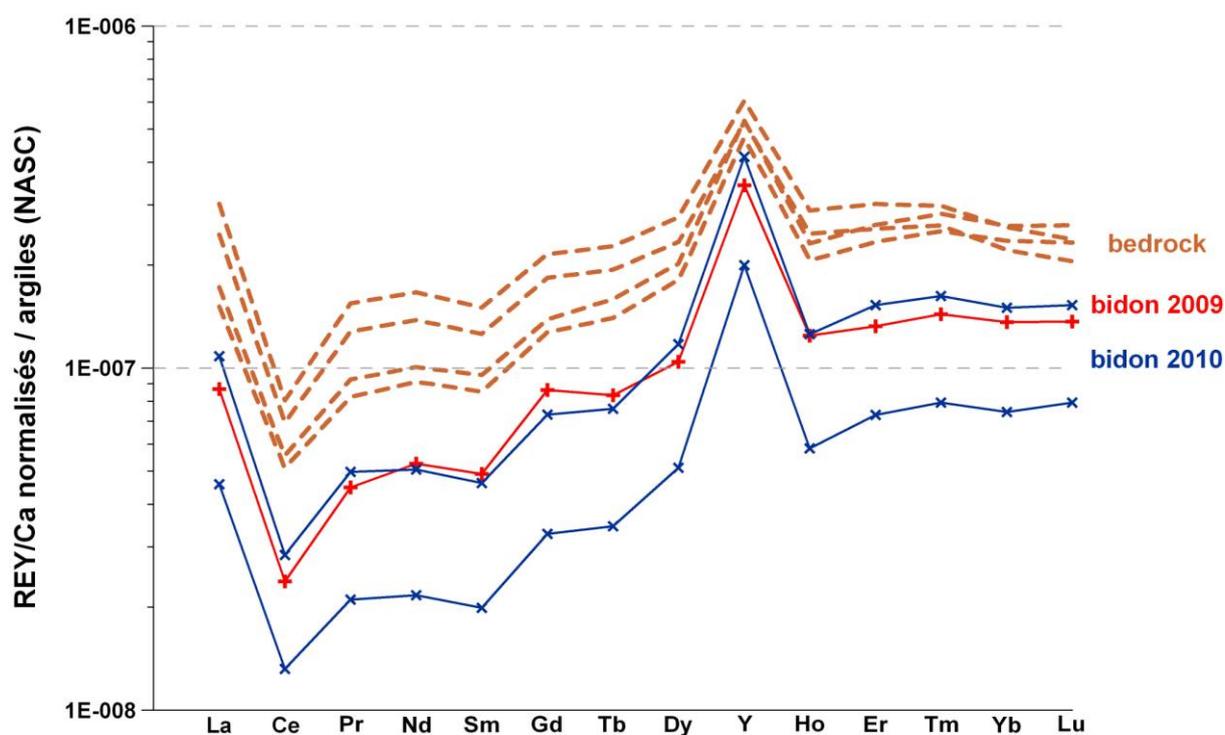


Fig. III. 9.: spectres des rapports REY/Ca du calcaire de Villars (en pointillés orange) et de ses eaux de dissolution (en bleu et rouge).

## **III. 2. 2. Analyses des dépôts de l'expérimentation - Etude *in vitro* de l'incorporation des éléments traces**

### ***III. 2. 2. 1. Détermination des coefficients de partition pour les dépôts expérimentaux***

Les coefficients de partitions  $D$  entre les dépôts *in vitro* et l'eau du bidon 2 sont présentés dans le tableau III. 4. Les verres n° 1 à 4 sont obtenus de façon synchrone pour chaque expérience (donc virtuellement à partir de la même eau), à des débits d'égouttement croissants, et les valeurs des coefficients de partition calculées au niveau du bord le plus interne du dépôt sont précisées pour chaque verre.

La variabilité entre les valeurs de  $D$  va être discutée en deux temps: d'abord entre les deux conditions d'expérimentation, puis entre les dépôts d'une même expérience. La comparaison avec les valeurs obtenues dans les dépôts naturels sera développée dans le chapitre suivant III. 2. 3.

Les coefficients calculés sont dans la gamme de valeurs publiées pour Mg, Sr, Ba et U pour une température souvent égale à 25 °C (CURTI, 1999). En ce qui concerne les REY, nos valeurs sont proches des expériences en système clos reportant un DREE entre 2,5 et 10 (TERAKADO and MASUDA, 1988). En revanche, la valeur de 0,4 pour Na est élevée par rapport aux mesures reportées, inférieures ou égales à 0,006 (OKUMURA and KITANO, 1986; ZHONG and MUCCI, 1995).

Les résultats sont significativement différents entre les deux expériences, pour tous les éléments sauf U. Ainsi le  $D_{Mg}$  obtenu est supérieur à 23 °C qu'à 13 °C, alors que  $D_{Sr}$  et  $D_{Ba}$  sont inférieurs à 23 °C par rapport à 13 °C. Aucune donnée n'est disponible pour Na à 23 °C à cause d'une limite de détection anormalement haute lors de l'analyse de ces quatre dépôts.

La température est le seul paramètre contrôlé qui a changé entre les deux expériences, néanmoins la sursaturation de l'eau de dissolution a aussi varié, étant 40 % supérieure au cours de l'expérience à basse température, ainsi que la  $p\text{CO}_2$  atmosphérique dans la salle d'expérimentation. La variation des autres paramètres a probablement très peu joué: les ratios Tr/Ca dont les variations de quelques dizaines de pourcents ne devraient pas modifier sensiblement l'incorporation ainsi que les débits, dont on verra le faible impact sur les coefficients de partition dans le prochain paragraphe. Deux paramètres primaires sont donc prépondérants pour interpréter les différences de coefficient de partition: la température et la cinétique de précipitation (qui dépend de la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$ , ainsi que la  $p\text{CO}_2$  de l'air).

Il n'est pas possible de conclure sur l'influence de chacun de ces paramètres avec seulement deux expériences. La comparaison avec les dépôts de Villars qui ont précipité à une température proche de l'expérimentation à basse température est nécessaire.

	D	Na	Mg	Sr	Ba	U	Y
<b>2009</b> (T = 23°C)	#1		0.044	0.108	0.091	0.071	4.54
	#2		0.043	0.110	0.077	0.068	7.29
	#3		0.043	0.101	0.049	0.063	4.45
	#4		0.037	0.100	0.086	0.062	6.63
<b>2010</b> (T = 13°C)	#1	0.53	0.022	0.185	0.286	0.087	0.78
	#2	0.39	0.018	0.221	0.392	0.065	2.27
	#3	0.36	0.017	0.200	0.322	0.073	1.84
	#4	0.37	0.017	0.239	0.427	0.060	2.65
	<b>moy 23°C</b>		<b>0.042</b>	<b>0.105</b>	<b>0.076</b>	<b>0.066</b>	<b>5.73</b>
	rstd		8%	5%	25%	6%	25%
	<b>moy 13°C</b>	<b>0.41</b>	<b>0.019</b>	<b>0.21</b>	<b>0.36</b>	<b>0.071</b>	<b>1.88</b>
	rstd	20%	12%	11%	18%	17%	43%

Tableau III. 4.: coefficients de partition obtenus lors des deux séries de précipitation. La moyenne des quatre dépôts est indiquée pour chaque température, à la suite de la valeur pour chaque dépôt.

Les coefficients de partition peuvent être représentés sous forme de spectres de REY (Fig. III. 10.). Les spectres de REY sont relativement plats, avec une légère inflexion vers les HREE. La variabilité entre les éléments est plus faible que la gamme de valeurs pour un même élément.

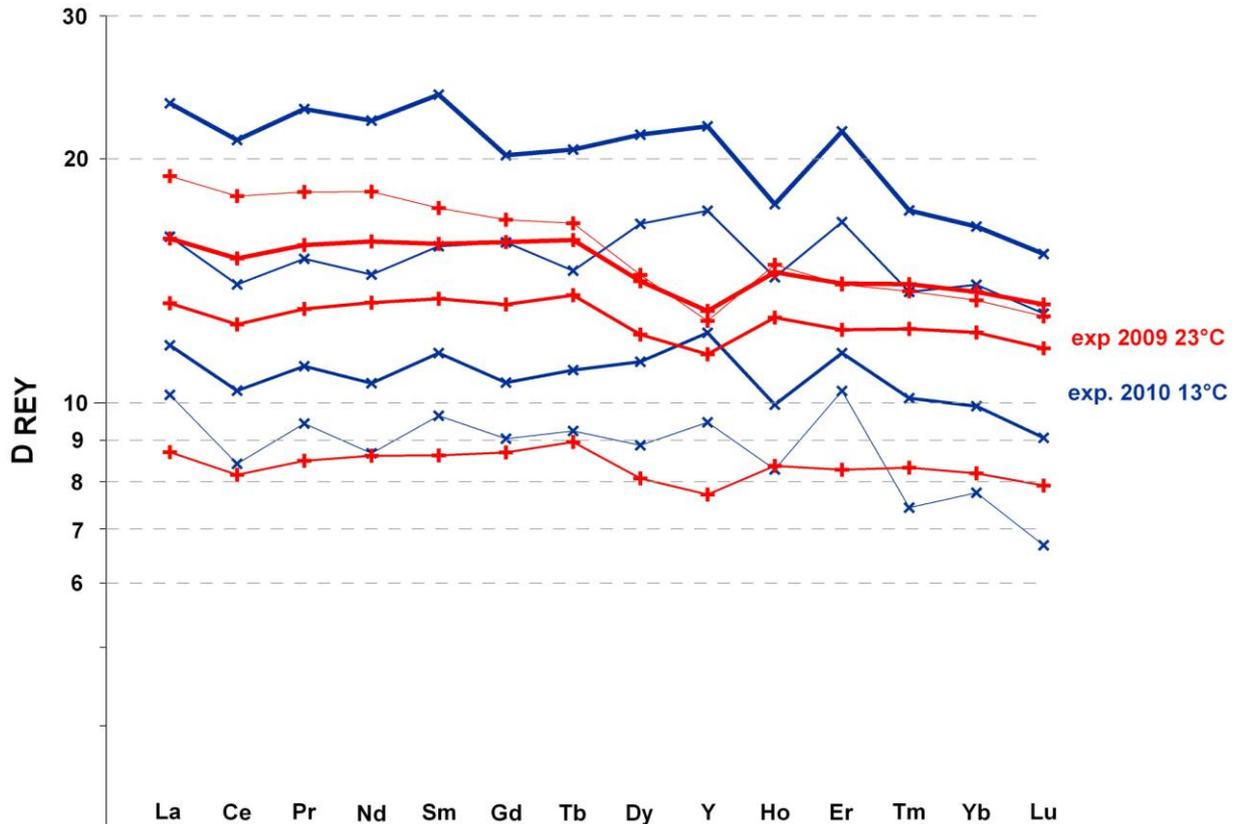


Fig. III. 10.: spectres des coefficients de partition des terres rares ( $D_{REY}$ ) obtenus à partir des huit dépôts de l'expérimentation Vil-II à basse et haute température. Les coefficients de partition sont compris entre 7 et 25 et décroissent légèrement au niveau des terres rares lourdes.

### ***III. 2. 2. Variabilité latérale dans les dépôts expérimentaux***

- Eléments majeurs et traces

L'évolution latérale pour Y est similaire à celle des dépôts de grotte: Y chute exponentiellement en s'éloignant du point d'impact de la goutte, de 50 - 100 ppm à moins d'un ppm (Fig. III. 11.). Sr et Ba décroissent de 30 à 40 % puis cette tendance s'arrête avant l'extrémité du verre, Mg augmente de 50 % et U ne montre pas de tendance nette (Fig. III. 11.).

Les évolutions latérales pour Sr, Ba, Mg et U sont différentes de celles observées pour les dépôts naturels. Ceci pourrait venir de la compétition de plusieurs processus ayant des effets contraires sur la concentration finale dans la calcite, comme l'évolution du fluide et l'hétérogénéité de la vitesse de précipitation. Dans ce cadre de ces dépôts synthétiques, seuls Y et Mg se comportent de façon conforme au modèle de précipitation séquentielle, en accord avec leur coefficient de partition respectivement supérieur et inférieur à l'unité. En revanche, l'évolution des concentrations en Sr, Ba et U ne suivent pas ce modèle. Ceci indique que les facteurs cinétiques jouent un rôle majeur dans leur incorporation.

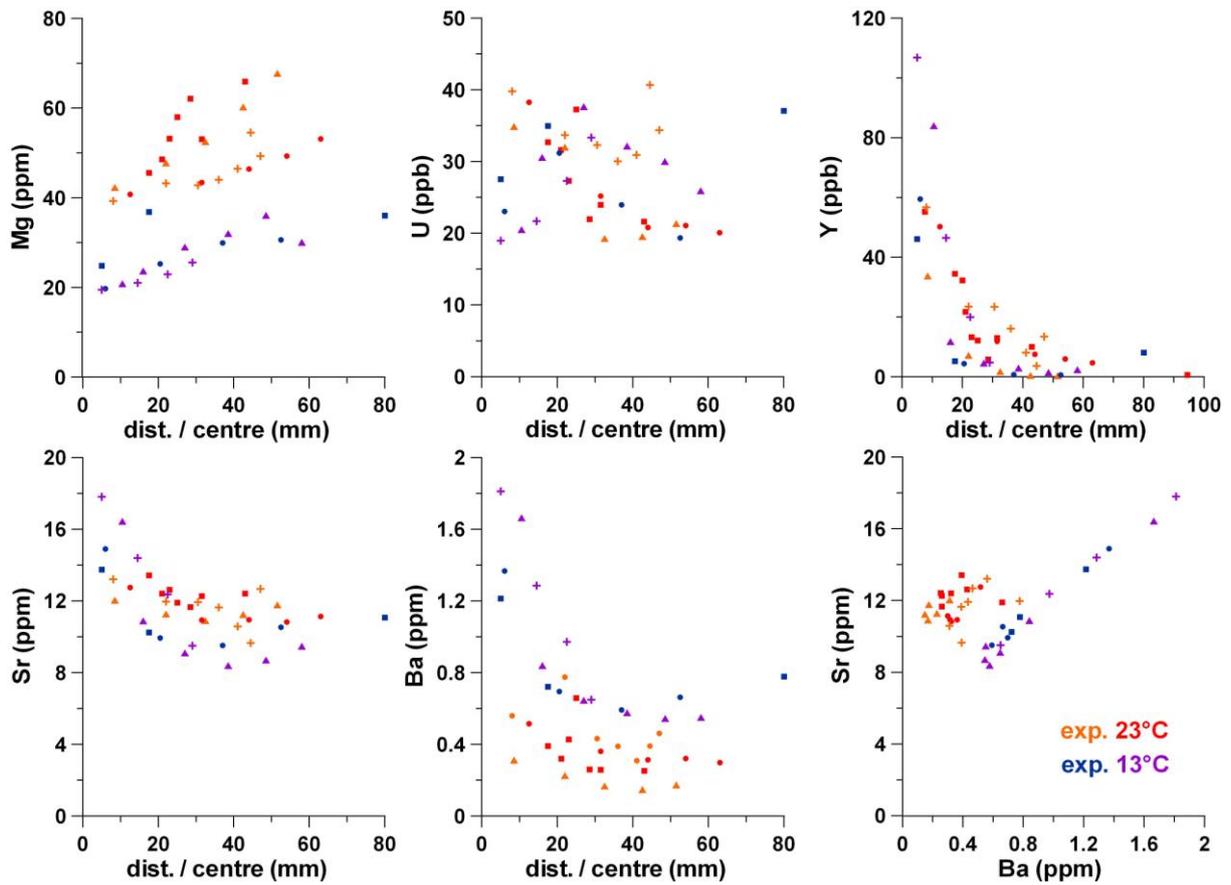


Fig. III. 11. : Évolution latérale de quelques éléments majeurs et traces dans les dépôts de l'expérience Vil-II.

- REY

Les spectres de REY sont très similaires dans tous les dépôts, ainsi que latéralement au sein du même dépôt (Fig. III. 12.). Tous les ratios entre REY sont donc conservés, y compris l'anomalie en cérium. Les REY ne fractionnent donc pas entre eux au cours de la précipitation partielle de calcite, ni à cause de changements des conditions de cristallisation. Cette conclusion est extrêmement importante si elle est confirmée dans les spéléothèmes, car cela voudrait dire que les rapports entre REY sont conservés par rapport à la signature de l'eau d'infiltration. Cela aurait également des conséquences sur les modalités de prélèvement dans

les stalagmites: un échantillonnage latéral étendu pourrait être pratiqué sans risque de modifier le spectre de REY par rapport à celui enregistré sur l'axe de croissance.

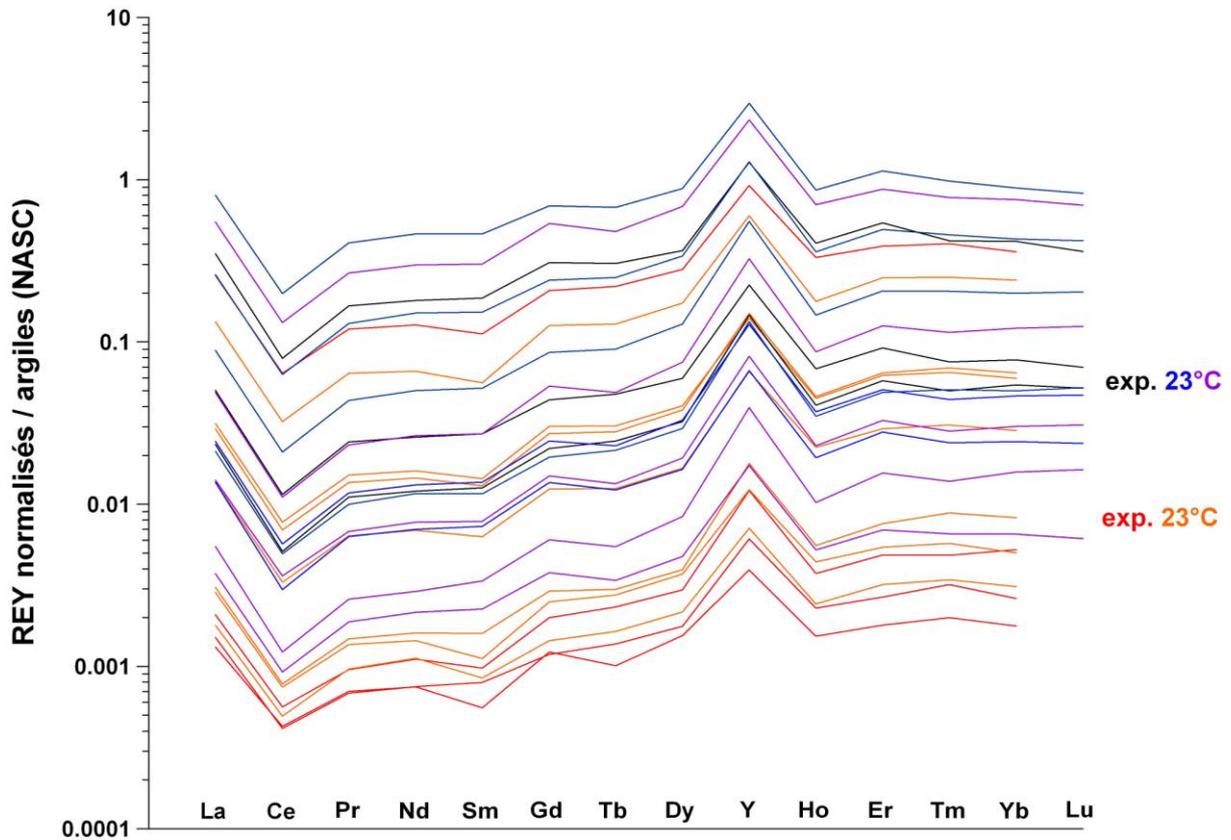


Fig. III. 12.: Spectres de terres rares des dépôts de l'expérience Vil-II. La forme des spectres est conservée latéralement dans tous les dépôts et entre les expériences à 13 °C et 23 °C. N. B.: pour des raisons analytiques (< limite de quantification), les données en Lu manquent pour l'expérience à 23 °C; mais ceci ne joue pas sur l'interprétation des données.

### III. 2. 3. Comparaison avec les dépôts de la grotte de Villars

La comparaison entre les valeurs de D calculées à partir des dépôts synthétiques à 13 °C et des dépôts modernes de Villars à une température proche de celle des conditions expérimentales indique que:

- les valeurs de  $D_{Mg}$  et  $D_U$  sont du même ordre de grandeur pour l'ensemble des dépôts et semblent assez peu dépendant des conditions de précipitation, avec toutefois des valeurs légèrement plus élevées dans la grotte (Fig. III. 13.);

- les valeurs de  $D_{REY}$  sont environ 10 fois plus élevés à Villars que dans les dépôts expérimentaux (Fig. III. 14.). A l'inverse,  $D_{Na}$ ,  $D_{Sr}$  et  $D_{Ba}$  sont respectivement environ 200, 4 et 6 fois plus élevés pour les dépôts à 13 °C qu'à Villars (Fig. III. 13.).  $D$  est donc systématiquement plus proche de l'unité dans le cadre de Vil-II, caractérisé par une sursaturation plus élevée qu'au niveau des sites de Villars (cf. II. 3.). Ceci est cohérent avec les études expérimentales et la théorie d'incorporation des éléments traces selon lesquelles le coefficient de partition empirique se rapproche de l'unité au fur et à mesure que l'on s'éloigne des conditions d'équilibre thermodynamique (MORSE and BENDER, 1990; TESORIERO and PANKOW, 1996);
- enfin, l'anomalie en cérium des spectres de  $D_{REY}$  présente à Villars, est de façon surprenante absente dans les dépôts expérimentaux (Fig. III. 14.). La différence d'un ordre de grandeur des niveaux des  $D_{REY}$  sauf pour le Ce pourrait venir de la différence de spéciation entre les deux contextes: dans Vil II, les REY pourraient être totalement complexés par les carbonates ce qui n'induirait pas de fractionnement spécifique au cérium mais pourrait légèrement fractionner les HREE par rapport aux LREE. A Villars en revanche, l'interaction avec d'autres phases qui retiennent préférentiellement le Ce par rapport aux autres REY pourrait créer une incorporation moindre du cérium par rapport à ses voisins.

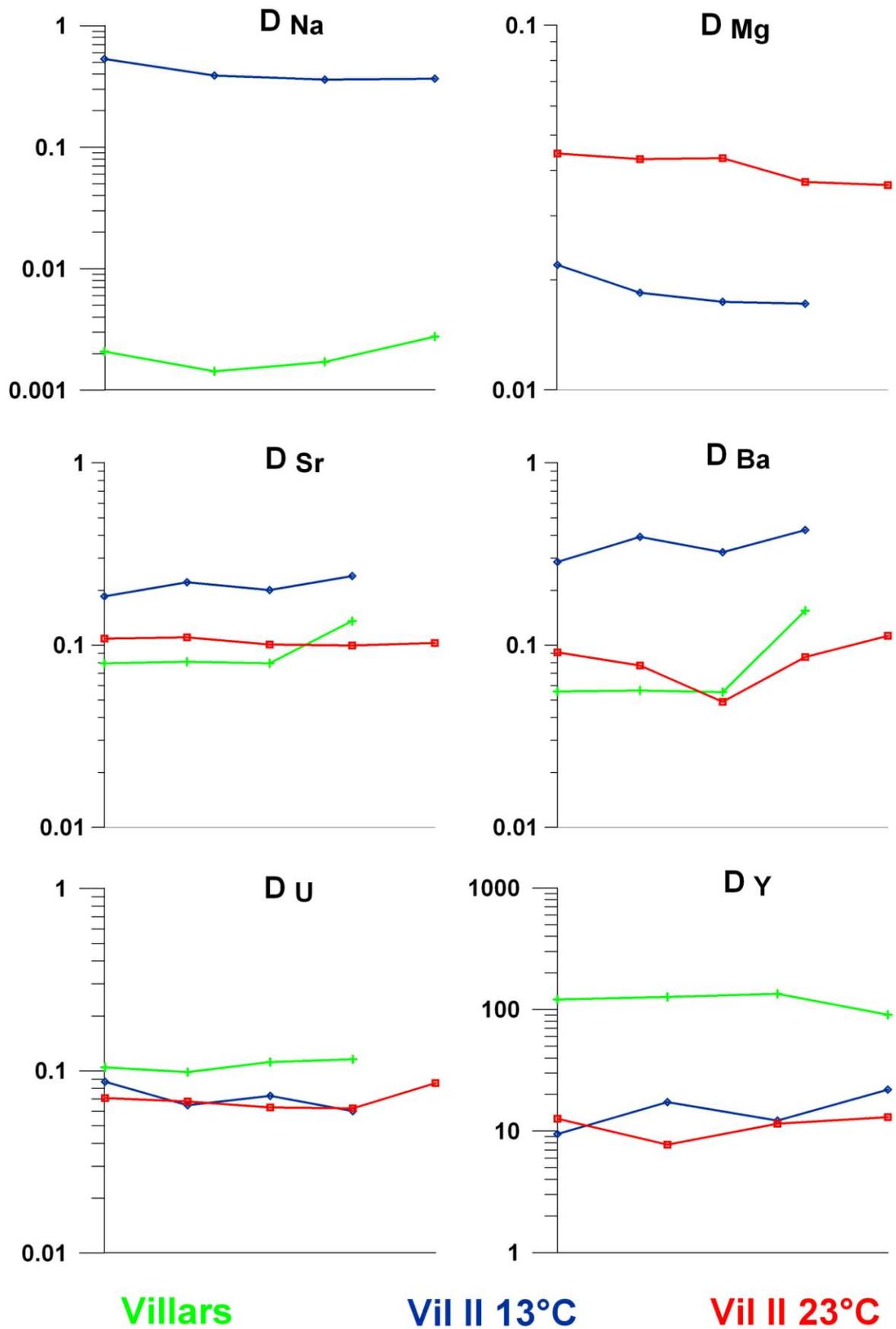


Figure III. 13.: comparaison des coefficients de partition entre les deux expériences (à 13 °C: losanges bleu, à 23 °C: carrés rouge) et la grotte de Villars (carrés verts).

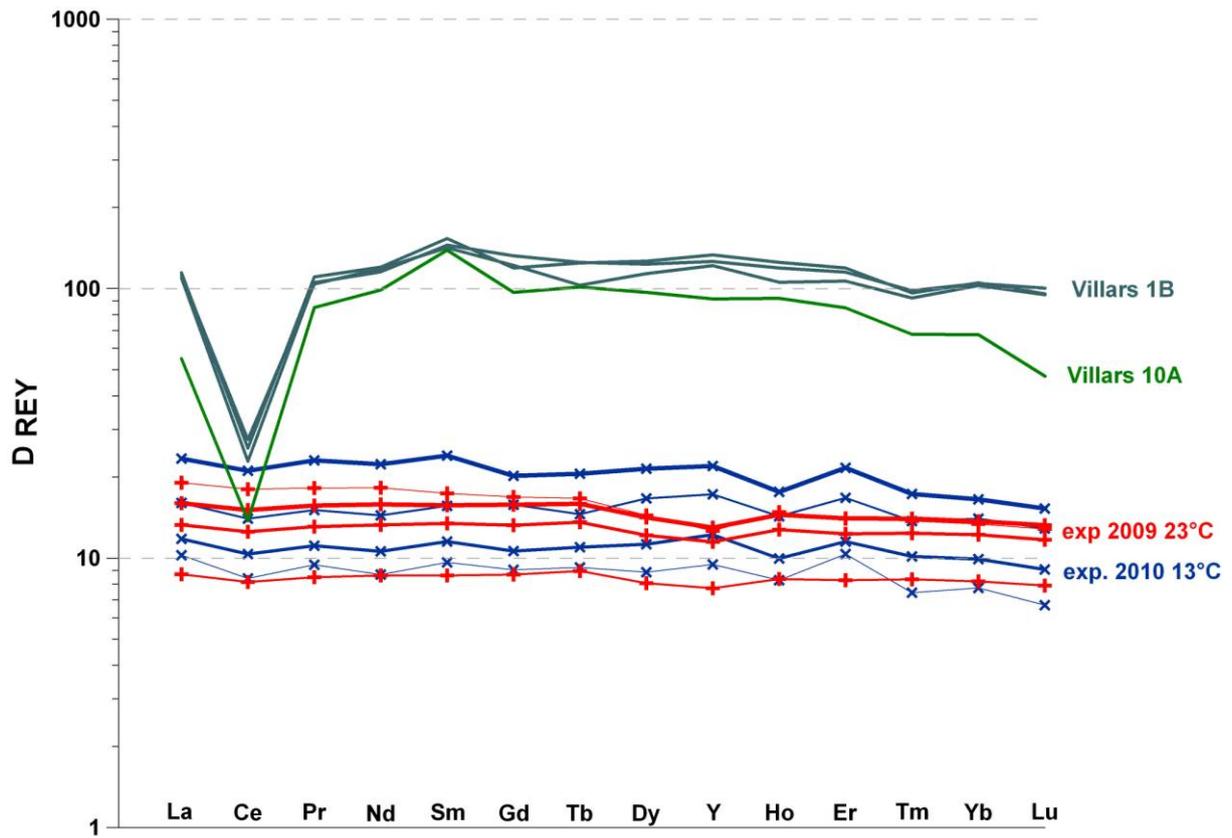


Figure III. 14.: spectres des coefficients de partition des terres rares obtenus à partir des dépôts de l'expérimentation Vil-II (à 13 °C en bleu, à 23 °C en rouge) et de la grotte de Villars (niveau 1B en vert forêt et niveau 10A en vert moyen).

## **IV. L'enregistrement des événements climatiques par les éléments traces**

## **IV. 1. L'enregistrement de la dernière déglaciation**

### **IV. 1.1. Enregistrement de la stalagmite Chau-stm6**

#### *IV. 1. 1. 1. Description du site de prélèvement et de la stalagmite*

La stalagmite Chau-stm6 a été prélevée (D. Genty, années 2000) dans la grotte Chauvet (Ardèche), dans la galerie des Croisillons (cf. II. 1.), située dans une partie profonde du réseau à environ 150 m de l'entrée. Elle a été trouvée descellée et couchée en deux fragments sur le sol archéologique. Elle mesure au total 67,2 cm de longueur et environ 6 cm de largeur. A la verticale de la base de Chau-stm6, la voûte calcaire est basse (environ 1,5 m à 2 m) ce qui implique une faible hauteur de chute à partir de la stalactite qui l'a alimentée (moins de 2 m au début de sa croissance puis moins de 1,4 m à la fin). Elle s'est développée directement sur le sol archéologique de la galerie.

Macroscopiquement, la calcite est translucide et très claire, typique d'une fabrique cristalline colonnaire. Aucune discontinuité marquée n'apparaît à l'œil nu, et le hiatus de croissance révélé par les datations à 13,65 cm de la base n'est visible qu'en lumière transmise. Des lamines poreuses apparaissent périodiquement sur la section polie de la stalagmite, de façon plus importante sur la partie récente de la stalagmite (de 13,65 cm au sommet). Leur forme est parabolique, peu aplatie de part et d'autre de l'axe de croissance, ce qui est en accord avec la faible hauteur de chute.

#### *IV. 1. 1. 2. Modèle d'âge*

L'échelle d'âge s'appuie sur neuf datations U-Th effectuées sur le TIMS du GEOTOP (Montréal, Canada) (GENTY et al., 2006) ainsi que 7 datations MC-ICPMS complémentaires

réalisées ces dernières années par J. Hellstrom à l'Université de Melbourne en Australie (Tab. IV. 1.). Les données U-Th TIMS initiales étaient associées à des erreurs relatives de datation comprises entre 1,3 et 3,5 % donc satisfaisantes mais certaines périodes particulières restaient mal contraintes, comme l'encadrement du hiatus à 13,65 cm ainsi que le Younger Dryas. Les âges U-Th acquis par MC-ICPMS ont une précision généralement supérieure (jusqu'à 0,4 %), ce qui permet également de réduire l'intervalle de confiance à certaines cotes. Après élimination d'une date entachée d'une erreur importante de 1300 ans, l'ensemble des données est cohérent et aucune inversion n'est signalée. L'interpolation entre ces dates et l'extrapolation à la base, au sommet et jusqu'au hiatus dans les parties supérieures et inférieures nous a permis d'établir un modèle d'âge (Fig. IV. 1.).

La courbe de croissance obtenue montre que Chau-stm6 a crû lentement de 34 à 22 ka, puis l'arrêt de la précipitation pendant 6500 ans a créé un hiatus de croissance qui a duré jusqu'à 15,5 ka. Après cet arrêt, elle a grandi à une vitesse de l'ordre de 40 à 60 mm/ka en moyenne entre 15,5 et 14,9 ka, puis plus rapidement (de 120 à 200 mm/ka en moyenne entre 14,9 et 13,5 ka). Ensuite la croissance ralentit assez nettement à une valeur sans doute proche des valeurs glaciaires (environ 10 mm/ka), mais mal contrainte par l'erreur importante sur la date déterminée à 46,85 cm. Enfin, après ce net ralentissement, la vitesse de croissance atteint à nouveau des valeurs très rapides (de 135 à 370 mm/ka) vers 12,4 ka avant que la croissance s'arrête à 11,4 ka.

distance / base (mm)	age U-Th (ans) (ans avant 2000)	erreur 2 $\sigma$ (ans)	Laboratoire	Technique
10.0	32872	625	GEOTOP	TIMS
37.5	29128	1011	GEOTOP	TIMS
92.0	26446	574	GEOTOP	TIMS
134.5	22299	397	Melbourne	MC-ICPMS
139.5	15450	60	Melbourne	MC-ICPMS
152.5	15044	254	GEOTOP	TIMS
169.5	14860	80	Melbourne	MC-ICPMS
215.5	14591	458	GEOTOP	TIMS
324.5	13920	252	GEOTOP	TIMS
374.5	13488	272	GEOTOP	TIMS
468.5	13465	628	Melbourne	MC-ICPMS
480.0	12430	282	Melbourne	MC-ICPMS
511.0	12356	230	GEOTOP	TIMS
570.0	12230	216	Melbourne	MC-ICPMS
590.0	12108	208	Melbourne	MC-ICPMS
664.0	11498	152	GEOTOP	TIMS

Tableau IV. 1. Résultats des analyses U-Th de Chau-stm6 utilisées pour le modèle d'âge.

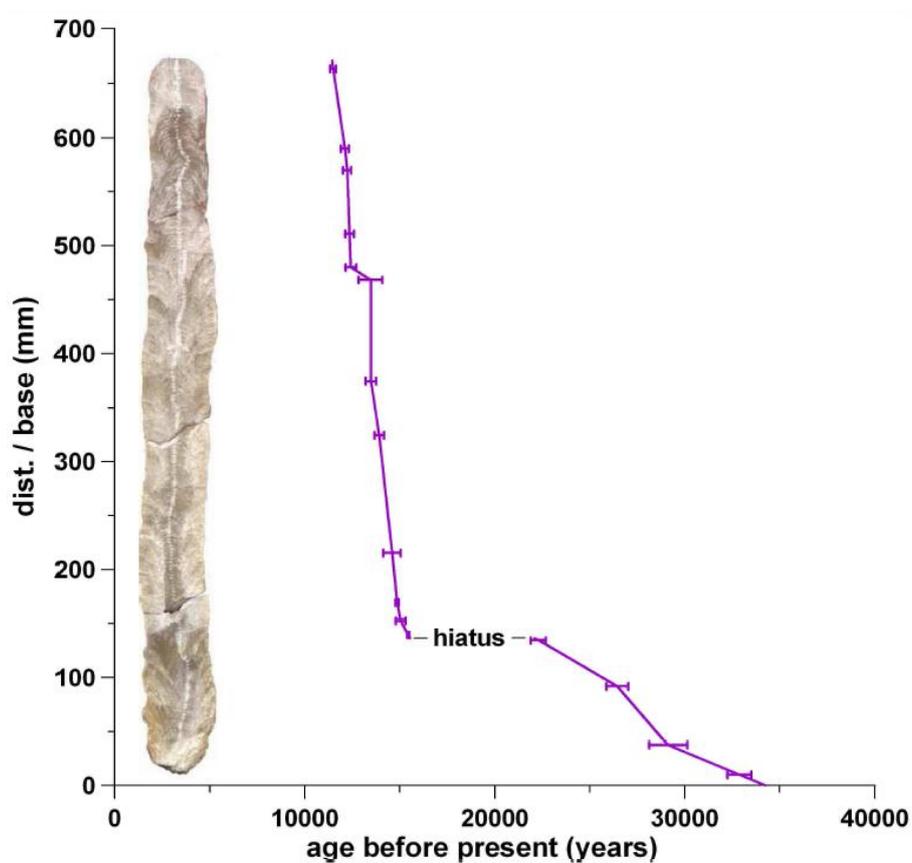


Figure IV. 1. Courbe de croissance de la stalagmite Chau-stm-6 à côté de sa section polie. Le modèle d'âge ici présenté a été établi à partir de datations U-Th.

### ***IV. 1. 1. 3. Enregistrement des éléments traces***

Ce paragraphe fait l'objet d'un article paru dans *Chemical Geology* (BOURDIN et al., 2011). Depuis la rédaction de cet article consacré notamment aux terres rares, la résolution a été améliorée dans la partie récente du profil, portant le nombre total d'échantillons pour les éléments traces à 70 contre 41 initialement, de plus, 22 analyses isotopiques sur MC-ICPMS du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ont été effectuées (J. Riotte, LMGT, Toulouse), et les résultats sont discutés ci-dessous.

Avant le dernier maximum glaciaire (LGM) et le hiatus associé dans Chau-stm6, les concentrations en U et Mg sont élevées alors que les concentrations en Ba et Sr sont faibles relativement à leur moyenne (Fig. IV. 2.). La vitesse de croissance du spéléothème est alors très faible. Juste après le hiatus une transition majeure est enregistrée par les isotopes stables dont les valeurs chutent de 2 ‰, ce qui marque l'arrivée d'un climat plus chaud et/ou plus humide (GENTY et al., 2006). Cette transition est bien datée à une centaine d'années près (Tableau IV. 1.) à 15,5 ka pour le  $\delta^{13}\text{C}$  et en deux temps à 15,5 et 15,0 ka pour le  $\delta^{18}\text{O}$ . Parallèlement, U et Mg chutent vers 15,5 ka alors que Sr et Ba augmentent en deux temps vers 15,5 et 15,0 ka de façon synchrone avec le  $\delta^{18}\text{O}$  (Fig. IV. 2.).

La fin du profil est marquée par une variabilité centennale de tous les éléments traces considérés, avec une tendance descendante marquée pour Mg, faible pour Sr, et sans tendance significative pour Ba. L'évolution des concentrations en U est plus complexe: elles augmentent vers des valeurs proches de celle de la période glaciaire, à la fin du Bølling et au début du Younger Dryas (YD) (de 13,3 ka à 12,0 ka) puis décroît lors de la transition vers le début de l'Holocène. Le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  varie d'une façon similaire aux isotopes stables: celui-ci est faible en glaciaire:  $0,70787 \pm 0,00002$ , puis maximal au Bølling-Allerød (B-A) de 14,5 à 13 ka à  $0,70806 \pm 0,00002$ , et enfin redescend légèrement à la transition vers le YD à

$0,70796 \pm 0,00001$  (Fig. IV. 2). Il faut toutefois considérer ce résultat avec précaution car l'ordre de grandeur des barres d'erreur à  $2\sigma$  sur les valeurs isotopiques est de  $0,00010$ , ce qui est proche des variations enregistrées.

Deux transitions climatiques majeures sont enregistrées dans Chau-stm6: l'entrée dans le B-A vers 15 ka et l'entrée dans le YD vers 12,7 ka. De façon assez surprenante les éléments traces répondent fortement à la première transition et non à la deuxième, alors que les isotopes stables  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  et le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sont très sensibles à l'entrée dans le YD avec des valeurs intermédiaires entre celles de la période pléni-glaciaire et celles du B-A (Fig. IV. 2.). Deux explications se détachent: 1) le taux de croissance ne marque pas un ralentissement très brutal au YD, or certains de ces éléments étant contrôlés au niveau de leur incorporation par la vitesse de croissance, leur variation est atténuée; 2) les ET considérés sont soumis à un effet de seuil et sont donc moins finement sensibles aux variations climatiques que les isotopes stables. Nous verrons que cette deuxième hypothèse ne s'applique pas pour l'enregistrement du MIS 3 à Villars.

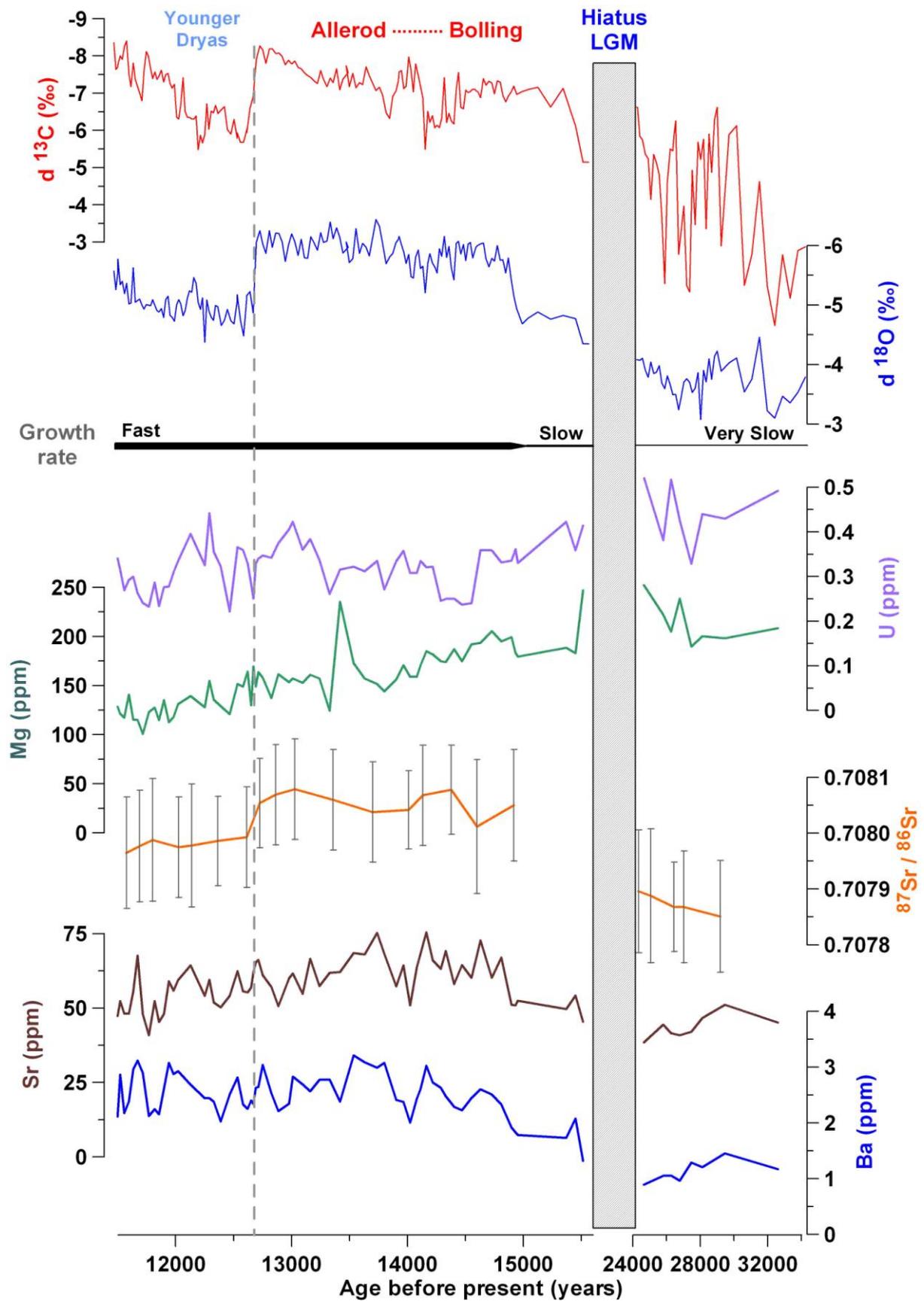


Figure IV. 2. Profils des isotopes stables, de quelques éléments traces (U, Mg, Sr et Ba), et du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  avec des barres d'erreur à  $2\sigma$  de Chau-stm6. N.B.: l'axe du temps est brisé et l'échelle est plus dilatée pour la partie la plus récente du spéléothème.

#### ***IV. 1. 1. 4. Traçage du Sr par son isotopie: modèle de mélange entre l'encaissant et une source exogène***

Les analyses d'isotopie du strontium ont été effectuées ultérieurement aux mesures élémentaires, et à une résolution environ trois fois plus faible (Tableau IV. 2.). La comparaison avec le Sr nécessite donc une interpolation des valeurs en Sr, ce qui peut dégrader la relation potentielle entre le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et les teneurs en Sr. Toutefois, une relation assez forte semble relier ces deux composantes du Sr: un rapport isotopique plus radiogénique (valeur  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  élevée) est associé à des valeurs élémentaires élevées pendant la phase chaude et humide (Fig. IV. 3). Cette relation n'est pas conservée au sein de chaque période climatique, marquée par une variabilité des concentrations en Sr, certainement liée au processus d'incorporation intimement lié au taux de croissance de la calcite, qui fractionne le rapport Sr/Ca mais pas l'isotopie du Sr.

Comme le transport du Sr de ses sources à son incorporation dans la stalagmite est complexe et passe par de la dissolution puis de la précipitation solide, une fonction de transfert est nécessaire pour décrire le mélange entre les différentes sources de Sr. Ici, le modèle utilisé (LI et al., 2005) dépend de deux paramètres:

- 1) un paramètre lié la quantité de calcium de la stalagmite qui provient de l'encaissant.

Le rapport  $\text{Ca}_s/\text{Ca}_i$  représente la fraction entre le calcium exogène sur le calcium provenant de l'encaissant. Ce rapport est a priori faible devant 1, mais difficile à déterminer précisément. Heureusement, ce paramètre est peu sensible dans le modèle. Il sera fixé à 0,1, sachant qu'en prenant des valeurs allant de 0,01 à 0,2, on obtient des résultats divergeant de quelques pourcents, soit moins que le rapport entre l'erreur relative des mesures de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et l'amplitude de variation sur le profil;

- 2) un paramètre lié au fractionnement entre Sr et Ca lors de la précipitation. Il s'agit du coefficient de partition du Sr,  $D_{Sr}$ . C'est un paramètre très sensible dans le modèle, et qui a sans doute varié au cours de la croissance de la stalagmite, difficile à reconstruire précisément étant donné sa sensibilité à de nombreux facteurs.

Les grandeurs introduites dans le modèle sont la signature isotopique de Chau-stm6, variable et celle de l'encaissant, constante (et mesurée à  $0,70752 \pm 0,0001$ ; voir Tableau IV. 2.). Les valeurs de sortie sont la fraction du Sr provenant de l'encaissant ( $F_L$ ) et la signature moyenne de la source de Sr exogène ( $^{87}Sr/^{86}Sr_{ex}$ ).  $F_L$  ne dépend pas des valeurs isotopiques de Chau-stm6 et de l'encaissant, alors que  $^{87}Sr/^{86}Sr_{ex}$  dépend des valeurs élémentaires et isotopiques de Chau-stm6 et de l'encaissant.

Deux séries de résultats sont présentées ici (Tableau IV. 2., Fig. IV. 4), l'une avec un  $D_{Sr}$  constant, l'autre avec un  $D_{Sr}$  reconstitué à partir du taux de croissance interpolé grâce aux datations U-Th, et de la relation exponentielle liant  $D_{Sr}$  au taux de croissance pour les faibles vitesses de croissance (GABITOV and WATSON, 2006):

- en considérant  $D_{Sr}$  constant à une valeur moyenne de 0,07,  $F_L$  est maximale pendant la période glaciaire, à 29% en moyenne, puis chute autour de 20% de moyenne au B-A puis remonte légèrement pendant le YD à 22 puis 24% pendant la transition vers l'Holocène (Fig. IV. 4.). La valeur moyenne de  $^{87}Sr/^{86}Sr_{ex}$  évolue peu: de façon significative sa moyenne augmente de 0,70802 en période glaciaire à 0,70818, puis descend de façon non significative au YD à 0,70816 puis 0,70812 pendant la transition vers l'Holocène;
- en modélisant  $D_{Sr}$  qui varie alors de 0,038 à 0,1, avec une moyenne de 0,07 comme pour le cas précédent, les valeurs de  $F_L$  sont très différentes et varient de

18 % en moyenne en période glaciaire à 24 % au B-A, puis autour de 12-15 % au YD avant de s'élever à 34 % pendant la transition vers l'Holocène (Fig. IV. 4.). L'évolution du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{ex}}$  est en revanche assez proche des résultats avec  $D_{\text{Sr}}$  constant: sa moyenne évolue de 0,70795 en période glaciaire à 0,70822 au B-A, puis redescend à 0,70816 au YD et revient à 0,70822 pendant la transition vers l'Holocène.

Les deux résultats du modèle convergent sur le fait que la fraction  $F_L$  est variable et comprise entre 10 et 40 %, donc toujours plus faible que la fraction de Sr exogène. En outre, la source exogène a une signature faiblement variable, comprise entre 0,70790 et 0,70830, proche de celle de la stalagmite (0,70780 - 0,70810), et assez peu élevée pour du matériel détritique, qui doit en conséquence avoir une composante calcaire importante. L'évolution du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{ex}}$  est semblable entre les deux modèles au cours de la période glaciaire au B-A, avec une augmentation légère de la signature du Sr exogène.

Echantillons	Sr ppm	âge ans	87Sr/86Sr	erreur ± 2σ	modèle de Li et al, (2005)		F L (Sr)	moy.	87Sr/86Sr ex	moy.
Chau-stm6-Sr1	51.1	29189	0.707851	0.00010			25%		0.70796	
Chau-stm6-Sr2	42.5	27036	0.707868	0.00010	Cas/CaL	0.1	30%		0.70801	
Chau-stm6-Sr3	42.2	26447	0.70787	0.00008	(Sr/Ca) L	0.000498734	30%		0.70802	
Chau-stm6-Sr4	40.8	25068	0.70789	0.00012	DSr	0.07	31%		0.70805	
Chau-stm6-Sr5	38.6	24347	0.70790	0.00011	B	3.17376E-05	32%	<b>29%</b>	0.70808	<b>0.70802</b>
Chau-stm6-Sr6	51.1	14919	0.70805	0.00010	87Sr/86Sr L	0.70752	25%		0.70822	
Chau-stm6-Sr7	67.9	14599	0.70801	0.00012			18%		0.70812	
Chau-stm6-Sr8	62.2	14379	0.70808	0.00008			20%		0.70822	
Chau-stm6-Sr9	71.7	14133	0.70807	0.00009			17%		0.70818	
Chau-stm6-Sr10	54.2	14010	0.70804	0.00007			23%		0.70820	
Chau-stm6-Sr11	73.2	13700	0.70804	0.00009			17%		0.70815	
Chau-stm6-Sr12	62.5	13360	0.70806	0.00009			20%	<b>20%</b>	0.70820	<b>0.70818</b>
Chau-stm6-Sr13	59.9	13028	0.70808	0.00009			21%		0.70823	
Chau-stm6-Sr14	53.3	12862	0.70807	0.00009			24%		0.70824	
Chau-stm6-Sr15	64.7	12724	0.70805	0.00008			19%		0.70818	
Chau-stm6-Sr16	55.2	12613	0.70799	0.00009			23%		0.70813	
Chau-stm6-Sr17	51.2	12365	0.70799	0.00008			24%		0.70814	
Chau-stm6-Sr18	63.1	12138	0.70798	0.00011			20%		0.70809	
Chau-stm6-Sr19	59.8	12026	0.70798	0.00009			21%	<b>22%</b>	0.70810	<b>0.70816</b>
Chau-stm6-Sr20	48.0	11801	0.70799	0.00011			26%		0.70815	
Chau-stm6-Sr21	60.3	11689	0.70798	0.00010			21%		0.70810	
Chau-stm6-Sr22	48.6	11577	0.70797	0.00010			26%	<b>24%</b>	0.70812	<b>0.70812</b>
bedrock a			0.70755	0.00007						
bedrock b			0.70749	0.00008						
bedrock c			0.70752	0.00013						
<hr/>										
	vitesse de croissance mm/kans	DSr normalisé	B=f(DSr)	F L (Sr)	87Sr/86Sr ex					
<hr/>										
Chau-stm6-Sr1	7	0.038	1.73E-05	13%		0.70790				
Chau-stm6-Sr2	20	0.052	2.34E-05	22%		0.70797				
Chau-stm6-Sr3	10	0.042	1.92E-05	18%		0.70794				
Chau-stm6-Sr4	10	0.042	1.92E-05	19%		0.70797				
Chau-stm6-Sr5	10	0.042	1.92E-05	20%	<b>18%</b>	0.70799	<b>0.70795</b>			
Chau-stm6-Sr6	92	0.080	3.63E-05	28%		0.70826				
Chau-stm6-Sr7	171	0.096	4.33E-05	25%		0.70818				
Chau-stm6-Sr8	162	0.094	4.27E-05	27%		0.70829				
Chau-stm6-Sr9	162	0.094	4.27E-05	23%		0.70824				
Chau-stm6-Sr10	162	0.094	4.27E-05	31%		0.70828				
Chau-stm6-Sr11	116	0.085	3.88E-05	21%		0.70818				
Chau-stm6-Sr12	11	0.043	1.97E-05	12%	<b>24%</b>	0.70814	<b>0.70822</b>			
Chau-stm6-Sr13	11	0.043	1.97E-05	13%		0.70816				
Chau-stm6-Sr14	11	0.043	1.97E-05	15%		0.70816				
Chau-stm6-Sr15	11	0.043	1.97E-05	12%		0.70813				
Chau-stm6-Sr16	11	0.043	1.97E-05	14%		0.70807				
Chau-stm6-Sr17	197	0.100	4.51E-05	35%		0.70824				
Chau-stm6-Sr18	197	0.100	4.51E-05	28%		0.70816				
Chau-stm6-Sr19	197	0.100	4.51E-05	30%	<b>21%</b>	0.70817	<b>0.70816</b>			
Chau-stm6-Sr20	197	0.100	4.51E-05	37%		0.70827				
Chau-stm6-Sr21	197	0.100	4.51E-05	30%		0.70817				
Chau-stm6-Sr22	197	0.100	4.51E-05	37%	<b>34%</b>	0.70822	<b>0.70822</b>			

Tableau IV. 2. Résultats des analyses de Chau-stm6 et du calcaire Urgonien de la grotte Chauvet, ainsi que des modèles de mélange entre Sr de l'encaissant et Sr exogène. Le tableau supérieur représente les résultats du modèle 1 avec  $D_{Sr}$  constant, alors que celui du bas représente ceux du modèle 2 avec  $D_{Sr}$  calculé à partir du taux de croissance. La fraction de Sr provenant de l'encaissant ( $F_L$ ) et la signature isotopique de la source exogène  $^{87}Sr/^{86}Sr_{ex}$  sont les résultats du modèle et sont présentés dans les colonnes de droite du tableau ainsi que leur moyenne par période climatique. B est la fonction de transfert de Sr lié à la dissolution et précipitation de l'élément (Li et al., 2005).

En revanche, l'évolution de  $F_L$  est très sensible au choix du coefficient de partition du Sr: en considérant  $D_{Sr}$  constant,  $F_L$  diminue pendant la déglaciation, alors qu'en le considérant variable,  $F_L$  croît durant cette transition (Fig. IV. 4.). Alors que le premier modèle est grossier, le deuxième prend en compte la forte variation du taux de croissance, entachée d'une erreur assez importante issue des barres d'erreur des âges U-Th (Tableau IV.1.). De plus la relation entre taux de croissance et  $F_L$  est déterminée expérimentalement et est peut-être différente de celle à Chauvet. Deux sources d'erreur importantes entachent donc le modèle utilisé; cependant il est probablement meilleur que celui avec  $D_{Sr}$  constant. C'est pourquoi le deuxième résultat apparaît comme le plus probable; celui-ci suggère que  $F_L$  est supérieure au Bølling et la transition vers l'Holocène, donc que le flux exogène de Sr est plus modéré dans ce contexte. A l'image de résultats obtenus dans les carottes glaciaires montrant un flux de poussières détritiques supérieur en période glaciaire par rapport aux interglaciaires, ce résultat correspondrait à un apport éolien de ces poussières affaibli pendant les périodes humides. On remarque cependant que  $F_L$  chute à l'Allerød à son niveau glaciaire alors qu'il s'agit de la période la plus chaude d'après les isotopes stables. Cette chute est principalement due à la faible vitesse de croissance particulièrement faible (11 mm/ka) calculée à partir de seulement deux âges à environ 13,4 et 12,4 ka dont l'un a une barre d'erreur importante (Tab. IV. 1 et IV. 2). La sous-estimation de la vitesse de croissance entraînerait celle du  $D_{Sr}$  calculé et donc de  $F_L$  au cours de l'Allerød. Le modèle avec  $D_{Sr}$  variable s'avère très sensible aux variations brutales de la vitesse de croissance de la stalagmite Chau-stm6.

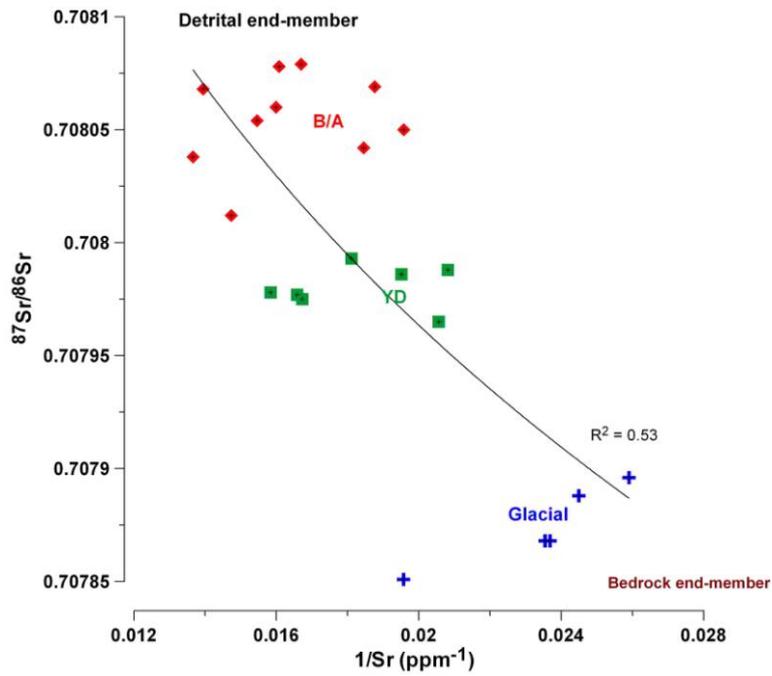


Figure IV. 3.: diagramme  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = f(1/\text{Sr})$  tracé à partir des échantillons  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et de l'interpolation à ces points des valeurs élémentaires.

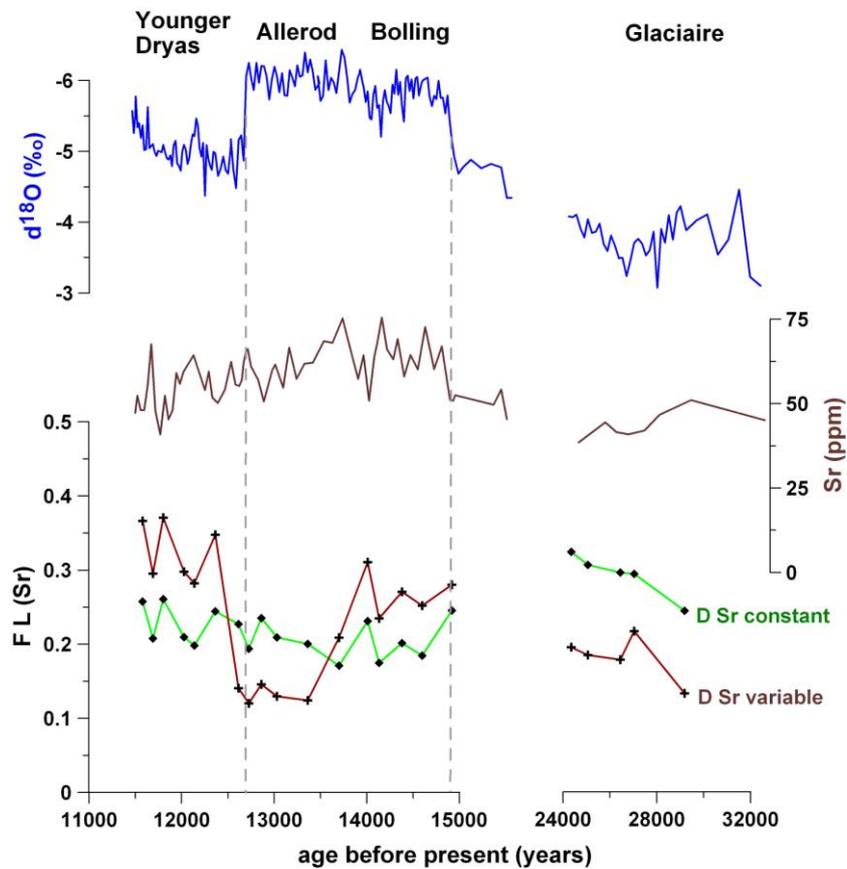


Figure IV. 4.: reconstitution de la fraction du Sr provenant de l'encaissant, comparée aux variations en  $\delta^{18}\text{O}$  (GENTY et al., 2006) et à la concentration en Sr dans la stalagmite Chau-stm6.

## **IV. 1. 2. Enregistrement de la stalagmite Vil-stm11**

### ***IV. 1. 2. 1. Description du site de prélèvement et de la stalagmite***

La stalagmite Vil-stm11 a été échantillonnée dans la partie inférieure du réseau de la grotte de Villars (cf. II. 1.), soit à environ 30 m sous terre (GENTY et al., 2006). C'est une stalagmite de fabrique cristalline colonnaire compacte, de 23,3 cm de long et de 6 cm de large environ.

Macroscopiquement, elle est peut être divisée en trois parties (Fig. IV. 5.): 1) de la base jusqu'à 10,6 cm, la calcite est translucide et sombre, typiquement colonnaire. Elle est de plus opalescente dans les premiers centimètres; 2) à partir de 10,6 cm jusqu'à son sommet, la calcite de Vil-stm11 est constituée d'une alternance de lamines claires et sombres millimétriques; 3) à partir de 17,0 cm environ les lamines s'estompent et la calcite a acquis une teinte sombre proche de celle de la première partie, en alternance avec des passages laminés beaucoup plus denses que dans la deuxième partie. Quelques hiatus détritiques segmentent le spéléothème: le plus large de 0,5 mm à 10,6 cm, mais aussi à 7,1, 20,0 et 21,9 cm.

### ***IV. 1. 2. 2. Modèle d'âge***

La datation absolue de Vil-stm11 est obtenue à partir de 12 mesures U-Th obtenues par TIMS au GEOTOP et 6 mesures U-Th obtenues par MC-ICPMS à l'Université de Melbourne. Les erreurs à  $2\sigma$  sont comparables pour les deux méthodes, et comprises entre 100 et 400 ans sauf pour l'échantillon à 56,2 mm riche en matériel déritique (Tableau IV. 3.).

La stalagmite a commencé à croître à la fin de la dernière période glaciaire vers 16 ka, à une vitesse relativement faible (entre 15 et 28 mm/ka de moyenne entre 16 ka et 13,1 ka), puis a ralenti entre 13,1 et 10,3 ka à  $6 \pm 1$  mm/ka, sans qu'il soit possible même en resserrant les datations de mettre en évidence un hiatus qui aurait pu correspondre au Younger Dryas (Fig. IV. 5.). Ensuite, la croissance de Vil-stm11 accélère jusqu'à 9,7 ka (entre 40 et 120 mm/ka en moyenne) puis un hiatus de croissance de 1000 ans (certainement lié à l'inondation de la galerie comme l'atteste l'épaisse couche détritique à 106 mm qui matérialise le hiatus) interrompt sa pousse (Fig. IV. 5.). Elle recommence à grandir dès 8,7 ka à une vitesse très élevée (supérieure à 80 mm/ka et certainement de plusieurs centaines de mm/ka à 1 mm/an comme le suggèrent les lamines) jusqu'à 8,4 ka puis ralentit jusqu'à son sommet estimé à 5,4 ka à une vitesse moyenne de 20 mm/ka.

<b>distance / base</b> (mm)	<b>age U-Th (ans)</b> (ans avant 2000)	<b>erreur 2<math>\sigma</math></b> (ans)	<b>Laboratoire</b>	<b>Technique</b>
10	15280	350	GEOTOP	TIMS
27.5	14206	175	GEOTOP	TIMS
45	13371	173	GEOTOP	TIMS
52	13138	314	Melbourne	MC-ICPMS
56.2	12447	377	GEOTOP	TIMS
58.0	<i>11494</i>	<i>1030</i>	<i>Melbourne</i>	<i>MC-ICPMS</i>
60.5	11891	135	Melbourne	MC-ICPMS
62.5	11218	181	GEOTOP	TIMS
68.7	10299	179	GEOTOP	TIMS
77.5	9944	167	GEOTOP	TIMS
92.5	<i>9957</i>	<i>191</i>	<i>GEOTOP</i>	<i>TIMS</i>
104.5	9727	105	Melbourne	MC-ICPMS
108	<i>8603</i>	<i>270</i>	<i>Melbourne</i>	<i>MC-ICPMS</i>
122.5	8696	154	GEOTOP	TIMS
150	8567	165	GEOTOP	TIMS
170.5	8421	322	Melbourne	MC-ICPMS
191.5	7027	151	GEOTOP	TIMS
226.5	5671	263	GEOTOP	TIMS

Tableau IV. 3. Résultats des analyses U-Th de Vil-stm11. Les données en italiques ne sont pas utilisées pour le modèle car elles produisent des inversions d'âge et portent des erreurs plus importantes que les points d'ancrage voisins.

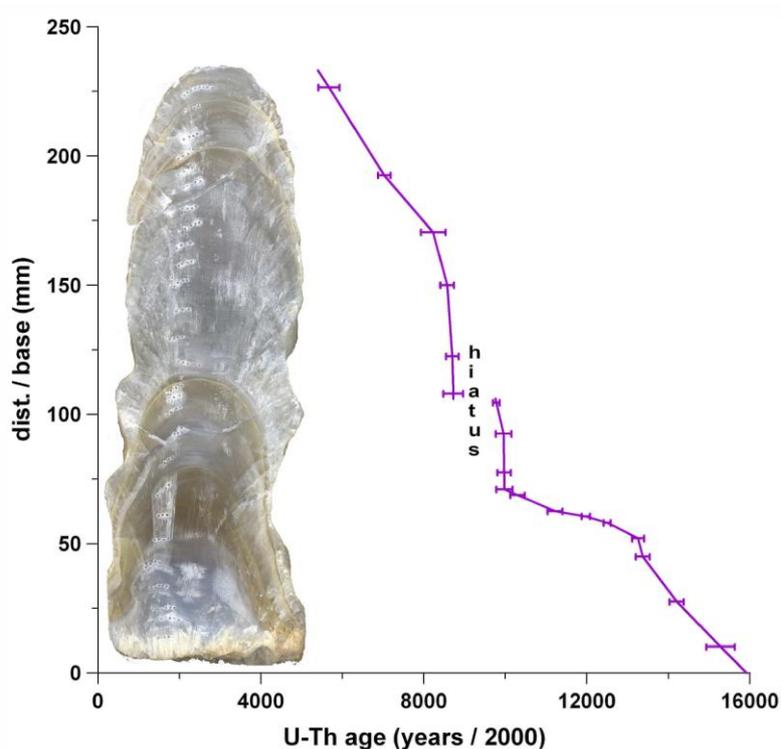


Figure IV. 5.: courbe de croissance de Vil-stm11 à côté de sa section polie.

#### IV. 1. 2. 3. Profil des éléments traces dans Vil-stm11

53 échantillons ont été prélevés pour l'analyse des éléments traces de Vil-stm11, tous les 4 mm environ ce qui correspond à 200 ans environ, avec une résolution plus basse (de 400 à 800 ans) due à la croissance ralentie du spéléothème au cours de la période 13,3 - 10,1 ka.

Tous les éléments traces étudiés ont des concentrations variables, dans l'ordre décroissant: les terres rares et Mn qui varient d'un rapport 1 à 100 - 200, Ba de 1 à 7, Mg de 1 à 5, U, Na de 1 à 4 et Sr de 1 à 2,4. Quatre périodes principales sont identifiées à partir des éléments majeurs Mg, Ba et Sr, et de l'uranium. Leur profil a pour caractéristique d'être peu bruité au sein de chacune de ces périodes (Figure IV. 6.):

- de 16 ka à environ 13,5 ka, les concentrations en U (plus de 600 ppb), Mg (700 - 800 ppm), Ba (6 - 7 ppm), Sr (13 - 14 ppm) et en REY ( $\Sigma$ REE de 2 à 10 ppm) sont élevées

relativement au reste du profil. Ba, Sr et U et les REY montrent de plus une tendance à la baisse;

- parallèlement au ralentissement de croissance, les concentrations de Ba, Sr et Mg chutent vers 13,5 ka et restent assez constantes jusqu'à 11 ka alors que pour U et les REY les concentrations remontent après avoir atteint un minimum vers 13,5 ka à des niveaux inférieurs toutefois aux niveaux de début de profil. Ces minima en U et REE correspondent avec le minimum local en  $\delta^{13}\text{C}$  (Fig. IV. 6.);
- tous les éléments marquent une transition à partir de 10,6 ka et surtout à 10,0 ka de façon synchrone des isotopes stables: U et les REY atteignent un maximum local confirmé par deux échantillons à presque 500 ppb et 2 ppm respectivement, Sr et Ba augmentent de 7 à 10 et de 2 à 6 ppm respectivement, alors que Mg chute de presque 600 à 350 ppm. Parallèlement, le  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  atteignent les valeurs les plus faibles du profil, le taux de croissance est maximal et le rapport d'activités  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  initial baisse légèrement de 1,24 à 1,20 (Fig. IV. 6.). La période allant de 10 ka jusqu'après le hiatus à 8,7 ka est caractérisée par des valeurs élevées de Sr et U;
- juste après 8,7 ka, U et Mg chutent à respectivement 200 - 250 ppb et 180 ppm, tandis que Sr et Ba continuent à augmenter jusqu'à 11 ppm. Les REY chutent de plus de 1000 ppb à des valeurs comprises entre 100 et 400 ppb. La période allant de 8,5 ka environ jusqu'au sommet de la stalagmite daté par extrapolation à 5,4 ka est caractérisée par à une grande stabilité des concentrations, notamment de Mg, Sr, Ba et U (Fig. IV. 6.), correspondant à des écart-types relatifs de 7 à 15 % respectivement sur les 18 échantillons considérés.

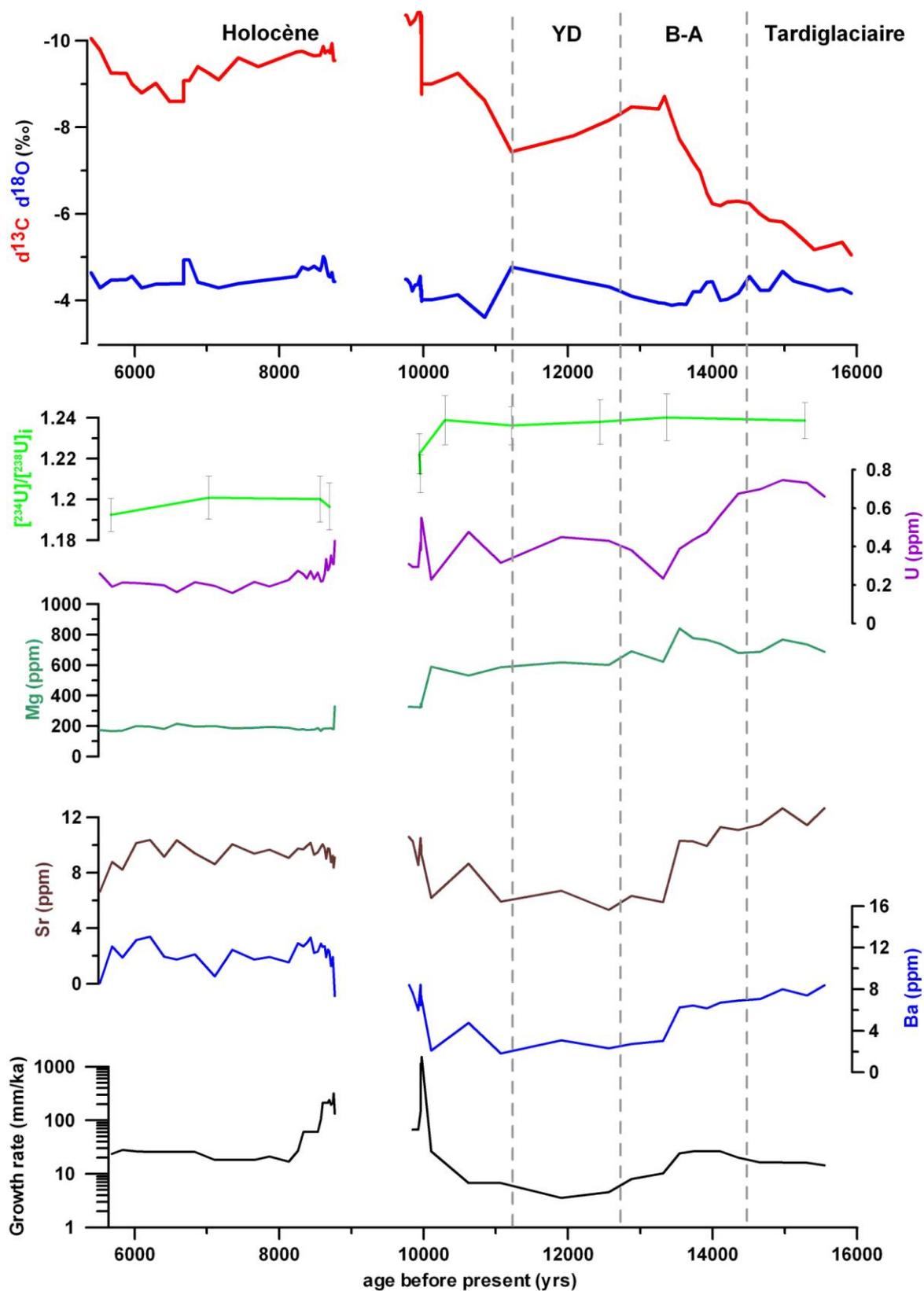


Figure IV. 6.: enregistrement des isotopes stables (GENTY et al., 2006), du rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  initial, et des teneurs pour quelques éléments traces (U, Mg, Sr et Ba). Le taux de croissance interpolé à partir des âges U-Th est également tracé tout en bas, sur une échelle logarithmique.

La comparaison entre les concentrations dans Vil-stm11, et celles de l'encaissant que l'on multiplie par un coefficient de partition local moyen (obtenu par le suivi actuel de la grotte de Villars cf chapitre III) permet de calculer un ordre de grandeur de la contribution de l'encaissant (comme nous l'avons vu au chapitre I) pour chaque élément. Trois catégories d'éléments peuvent être distinguées:

- les éléments comme Sr dont la contribution de l'encaissant correspond environ à la concentration stalagmitique;
- les éléments comme Na, Ba et dans une moindre mesure U et Mg dont la contribution de l'encaissant n'explique qu'une fraction de la concentration stalagmitique. L'excédent provient donc de sources exogènes, notamment marines pour Na et Mg comme cela a pu être montré dans les eaux actuelles de la grotte de Villars (BAKER et al., 2000), cf Chap. III.);
- les éléments comme les REY ou Mn dont la contribution de l'encaissant surpasse les concentrations stalagmitiques. Ils sont peu solubles et ne sont donc pas transportés entièrement vers la zone de précipitation du karst inférieur. Comme ces éléments ont une forte affinité pour la phase particulaire notamment dans des eaux oxydantes pour Mn et pour la phase colloïdale pour les REY (FAIRCHILD and TREBLE, 2009), il est probable que ces éléments sont séquestrés dans une phase qui chemine peu efficacement vers la surface des stalagmites. Comme ces éléments ont des coefficients de partition supérieurs à 1 (CURTI, 1999), chapitre III de ce travail) ils pourraient également être appauvris par la précipitation de calcite en amont.

Les spectres de REY de l'encaissant et de la stalagmite (Figure IV. 7.) apportent des informations supplémentaires sur l'origine des REY dans Vil-stm11. Le fractionnement HREE/LREE est similaire ainsi que le rapport Y/Ho entre les échantillons de la stalagmite et

l'encaissant, mais l'anomalie en Ce est beaucoup plus marquée et les autres HREE sont légèrement plus affaiblis dans Vil-stm11. Deux hypothèses majeures se dégagent: soit les REY incorporés dans le spéléothème proviennent principalement de l'encaissant et sont ensuite fractionnés au cours de la dissolution ou du transport, soit ils proviennent du mélange de plusieurs sources dont l'une est très nettement appauvri en Ce pour compenser la faible anomalie négative observée de l'encaissant (environ 0,4). Ce dernier scénario est peu probable puisqu'il faudrait trouver une source encore plus appauvrie en Cérium que la calcite de la stalagmite. Les REY semblent donc provenir majoritairement de l'encaissant.

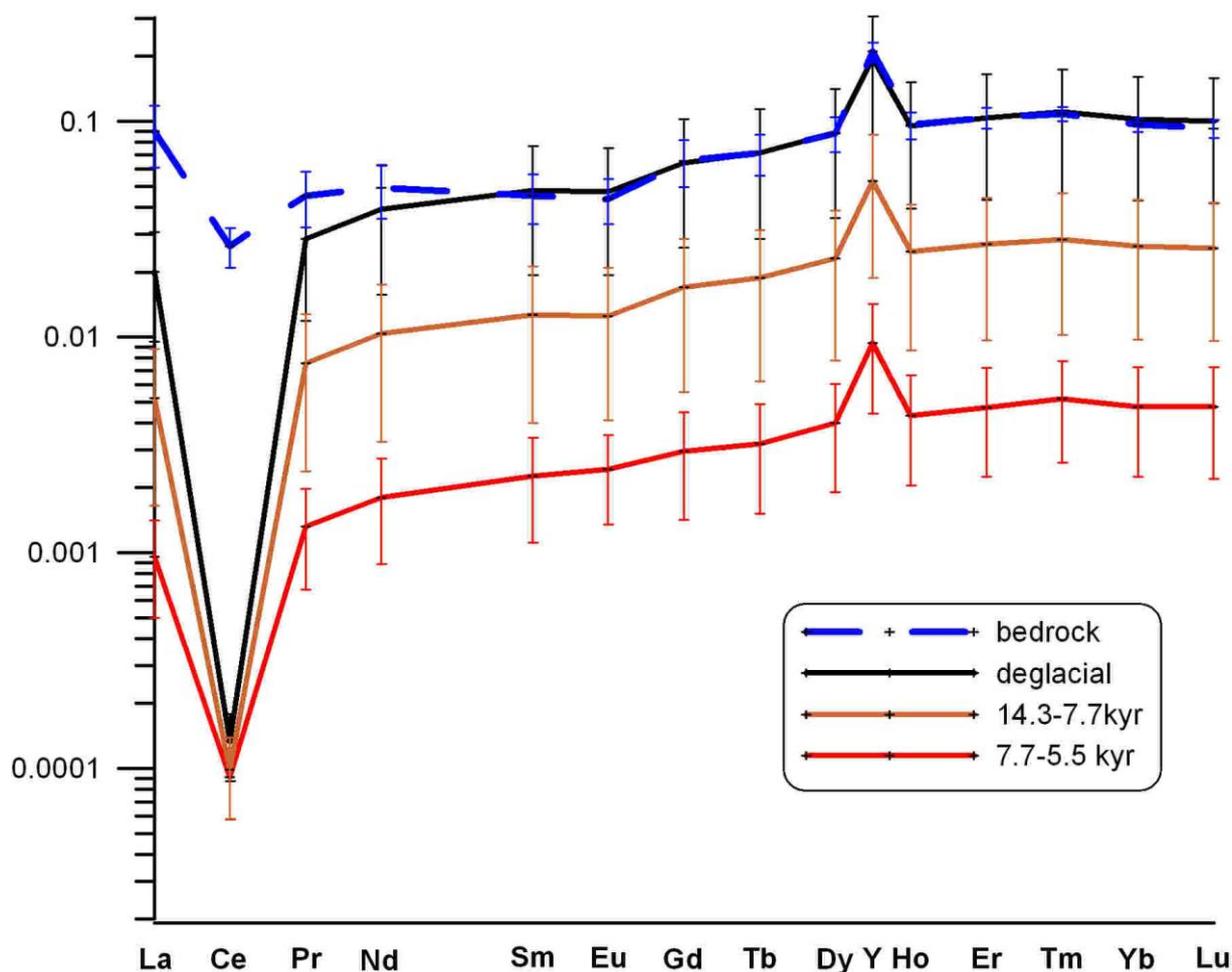


Figure IV. 7.: spectres moyens de REY normalisés aux argiles (NASC) de l'encaissant à Villars et de Vil-stm11 par période climatique.

#### ***IV. 1. 2. 4. Interprétation paléoenvironnementale des profils en éléments traces et des isotopes stables ( $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta^{234}\text{U}$ ) pour Vil-stm11***

Le  $\delta^{13}\text{C}$  est souvent un excellent marqueur de l'intensité de la production de  $\text{CO}_2$  biogénique dans le sol, notamment dans la grotte de Villars (GENTY et al., 2003b; WAINER et al., 2009) et notamment dans cette stalagmite (GENTY et al., 2006). Cette production découle des conditions climatiques, puisqu'elle est favorisée par des précipitations importantes, et par une température relativement élevée. Les profils des éléments traces sont influencés directement par l'hydrologie, que ce soit par le lessivage du sol ou les processus de dissolution/reprécipitation, et seulement indirectement par la température, par l'intermédiaire de l'évaporation, ou de la production de  $\text{CO}_2$  qui gouverne en partie le taux de croissance. Enfin, les facteurs contrôlant les variations du  $\delta^{234}\text{U}$  restent encore mal contraints, mais le temps de résidence dans le karst et l'agressivité des eaux sont les processus les plus souvent cités (HELLSTROM and MCCULLOCH, 2000). Dans le premier cas c'est l'hydrologie qui est principalement responsable du déséquilibre dans les eaux, dans le second la température et l'hydrologie sont co-responsables.

Les variations nettes de Mg, U et  $\delta^{234}\text{U}$  séparent le profil en quatre parties: de 16 ka à 13,3 ka, de 13,3 ka à 10,0 ka, de 10,0 à 8,7 ka et de 8,7 ka à 5,4 ka. Les deux premières périodes, de 16 ka à 10 ka, sont associées à des valeurs élevées, les deux dernières de 10 ka à 5,4 ka présentant des valeurs plus faibles. Les baisses brutales de Mg et du  $\delta^{234}\text{U}$  impliquent une chute brutale du temps de résidence autour de la transition à 10 ka. Le profil haute résolution de Mg suggère que la baisse de sa concentration s'est faite en deux étapes, la première à 10,0 ka qui a duré une centaine d'année, et la seconde à 8,7 ka, en une vingtaine d'année au maximum selon les âges interpolés. Un changement du cheminement hydrologique n'est pas à exclure à 8,7 ka; il expliquerait les faibles variations des éléments

dont l'encaissant est significativement contributeur (Sr, Mg, U, REE) qui serait compatible avec le lessivage de différents pôles de l'encaissant. Il conviendrait aussi à expliquer ces variations brutales à un âge où elles devraient être relativement stable (ALLEN et al., 1999; CHEDDADI et al., 2005).

La fin de la première période (de 16 à 13,3 ka) est marquée par la chute du  $\delta^{13}\text{C}$  de 2,5 ‰ synchronisée d'une chute en U entre 14,0 et 13,3 ka et la chute de Sr et Ba brutale entre 13,5 et 13,3 ka. Celle-ci est difficile à interpréter car Mg augmente légèrement jusqu'à 13,5 ka puis chute comme Sr et Ba jusqu'à 13,3 ka. La chute du  $\delta^{13}\text{C}$  est sans doute liée principalement à une augmentation de température, comme en témoigne le faible changement de Mg, Sr et Ba ainsi que l'augmentation de 10 - 15 % de Mg qui pourrait être due à une hausse du coefficient de partition de cet élément. La chute en U pourrait correspondre à une baisse de sa mobilisation dans le sol qui proviendrait d'un changement vers des conditions plus réductrices, liées à la production plus élevée de matière organique. La chute tardive de Mg, Sr et Ba débutant à 13,5 ka est plus tardive de 500 ans par rapport aux changements affectant le  $\delta^{13}\text{C}$  et U; ceci pourrait s'expliquer soit par le franchissement vers des conditions plus humides d'un seuil hydrologique à 13,5 ka, soit par le décalage de l'arrivée importante de précipitations par rapport à l'augmentation des températures. A part Mg et  $\delta^{234}\text{U}$  qui semblent varier peu entre 13,5 et 10,0 ka, tous les autres paramètres semblent réagir au Younger Dryas: le  $\delta^{13}\text{C}$  réaugmente à son niveau de 13,6 - 13,7 ka (sans pour autant montrer une transition abrupte comme observée à Chauvet), le taux de croissance atteint le minimum du profil à moins de 10 mm/ka entre 13,0 et 11,0 ka, U réaugmente à son niveau de 13,7 - 13,8 ka, suggérant des conditions modérément plus oxydantes. Sr et Ba atteignent leurs minimas de façon synchronisée entre 13,3 et 11,1 ka, ce qui est sans doute causé à la fois par une moins grande mobilisation dans le sol, et également par la baisse du coefficient de partition due à la baisse du taux de croissance. L'absence de variation des niveaux en Mg et en  $\delta^{234}\text{U}$  montre la

faiblesse de l'enregistrement des variations hydrologiques par ces deux traceurs, malgré la présence d'échantillons à 12,9, 12,6 et 11,9 ka pour les traces, et à 12,6 et 12,1 ka pour les isotopes stables, contraint chronologiquement par des âges U-Th précis à près de 100 ans (Tableau IV. 2).

Le taux de croissance, Sr et Ba sont les paramètres les plus sensibles à la dégradation climatique du YD, sans qu'il soit possible de déterminer la part de la baisse de température de celle due aux précipitations dans ces changements.

L'entrée dans la troisième période (à 10 ka) correspond à l'arrivée de conditions plus chaudes et plus humides. Un seuil hydrologique expliquant les larges transitions de Mg, du  $\delta^{234}\text{U}$  et du taux de croissance bien au-delà des conditions de l'optimum du B-A est clairement dépassé vers 10 ka. Sr et Ba augmentent aussi nettement, atteignant leurs niveaux pré - 13,5 ka. Le taux de croissance et le  $\delta^{13}\text{C}$  atteignant des valeurs extrêmes à plus de 100 mm/ka et moins de -10 ‰ respectivement témoignent de l'arrivée de conditions chaudes et humides vers 10 ka. Il est donc surprenant de constater que les niveaux de Ba et Sr n'augmentent pas plus par rapport à ceux de la fin de la période glaciaire. Plusieurs mécanismes antagonistes doivent jouer sur les concentrations finales dans Vil-stm11: la mobilisation des éléments dans le sol et le taux de croissance étant corrélés positivement à la température et l'humidité, alors que le temps de résidence est corrélé négativement à ces deux paramètres climatiques.

L'Holocène tel qu'enregistré par Vil-stm11 commence vers  $10,0 \pm 0,2$  ka. La plupart des paramètres analysés montrent que la première moitié de l'Holocène est marquée par une forte variabilité climatique et/ou hydrologique à Villars, d'autant plus difficile à déchiffrer que les changements climatiques au cours de cette période sont sans doute plus ténus que pour les grandes transitions climatiques précédentes, et qu'un hiatus de croissance vient perturber

l'enregistrement pendant un millénaire. Comme décrite précédemment (sous-chapitre IV. 1.2.2.), cette interruption pourrait éventuellement être liée à l'inondation du réseau. Alors que certains paramètres comme le  $\delta^{13}\text{C}$  et le taux de croissance témoignent d'un optimum climatique à partir de 10 ka jusqu'à 8 - 8,5 ka, d'autres traceurs comme  $\delta^{234}\text{U}$ , Mg, et U sont encore au milieu de leur transition vers leurs niveaux plus stables qu'ils acquièrent vers 8 ka. Enfin, Sr se stabilise dès 10 ka autour de sa valeur moyenne Holocène. Il est donc difficile de dire quelle période est plus humide entre le début de l'Holocène et l'Holocène moyen. Cependant, le hiatus et le taux de croissance élevé au début de l'Holocène suggèrent que les conditions les plus humides ont eu lieu durant cette période. La période de 10 à 8,7 ka pourrait être caractérisée par une température plus élevée, qui jouerait sur l'activité du sol mais pas sur le temps de résidence des eaux dans le karst. Toutefois la possibilité d'une cause locale tel un changement hydrologique du réseau alimentant la stalagmite, changeant la composition de l'encaissant dissous par l'eau pendant son infiltration ou l'agressivité des eaux, n'est pas à exclure. Pour trancher il faudrait analyser un duplicata situé si possible dans une zone de la grotte éloignée du lieu de croissance de Vil-stm11.

#### ***IV. 1. 2. 5. Tentative d'interprétation des profils de terres rares et de leur fractionnement***

Les variations des terres rares et de leurs rapports de fractionnement sont discutées séparément dans ce paragraphe car elles ne correspondent pas systématiquement aux transitions enregistrées par les autres éléments. Les paramètres tels que la somme des concentrations en terres rares ( $\Sigma\text{REE}$ ) et l'anomalie en cérium caractérisée par le rapport  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  varient fortement alors que les ratios  $\text{Pr}/\text{Yb}$  et  $\text{Y}/\text{Ho}$  sont stables globalement et montrent quelques excursions positives ou négatives (Figure IV. 8.). Il existe une corrélation négative entre  $\Sigma\text{REE}$  et  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$ :

- pendant la période tardiglaciaire (avant 14,5 ka),  $\Sigma\text{REE}$  est maximal et  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  minimal (Fig. IV. 8.);
- $\Sigma\text{REE}$  baisse alors que  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  augmente de 14,3 à 13,3 ka. Il s'agit de la plus importante transition du profil pour ces paramètres, qui correspond à la chute du  $\delta^{13}\text{C}$  et de U;
- $\Sigma\text{REE}$  et  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  réaugmente et rechute respectivement pendant le YD à des valeurs proches de leurs valeurs à 15 ka;
- la transition à 10 ka n'est pas significative:  $\Sigma\text{REE}$  et  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  restent à des valeurs proches de celles du YD;
- après le hiatus,  $\Sigma\text{REE}$  est élevé jusqu'à 8,3 ka, alors que  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  est d'abord élevée puis chute à des valeurs proches du glaciaire jusqu'à 8,3 ka;
- enfin, de 8,3 à 7 ka,  $\Sigma\text{REE}$  baisse tandis que  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  augmente, puis ils sont relativement stables jusqu'à 5,4 ka.

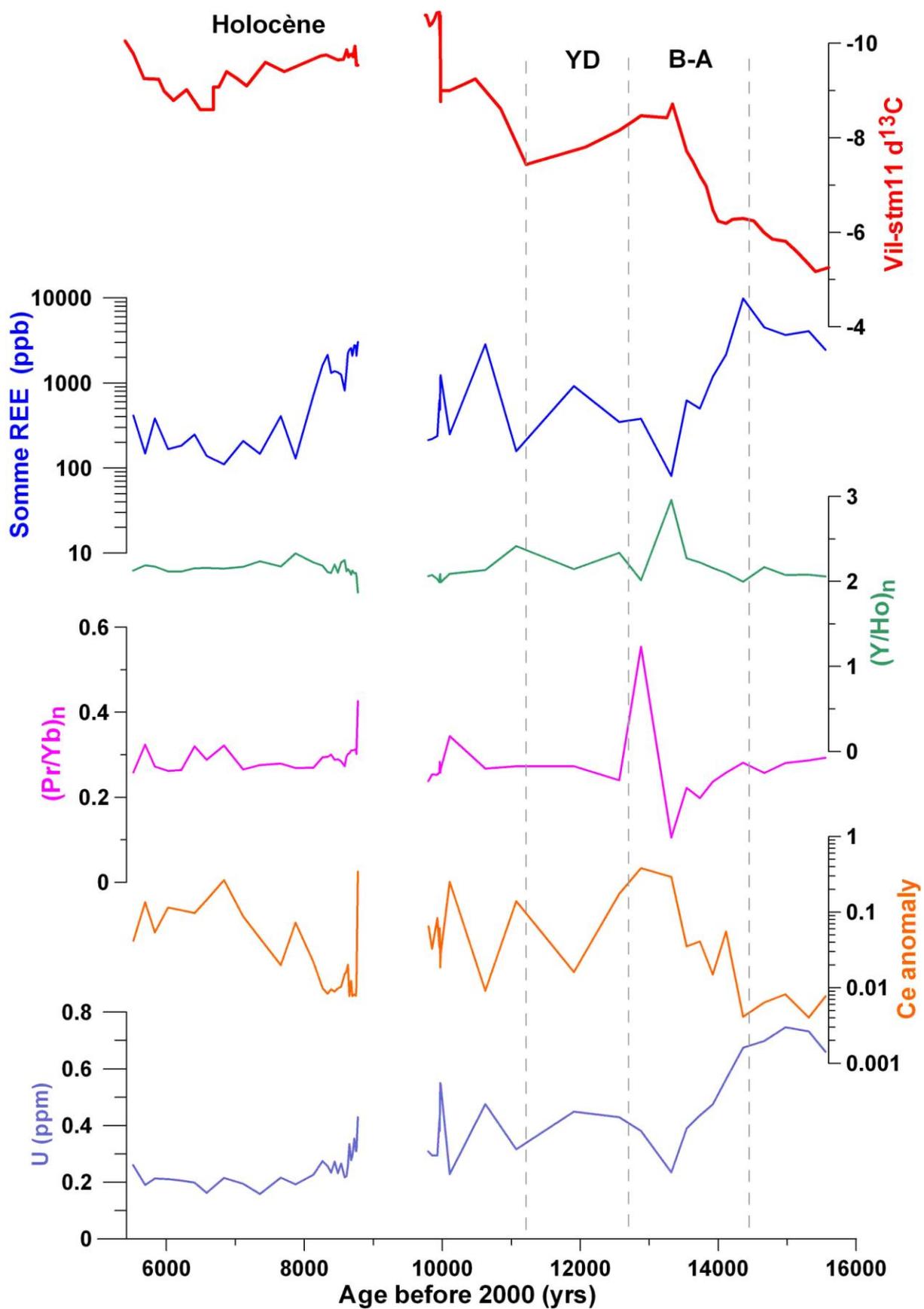


Fig IV. 8.: variations du fractionnement élémentaire des REY dans Vil-stm11 illustrées par l'anomalie en cérium  $Ce/Ce^*$  et les rapports élémentaires normalisés  $(Pr/Yb)_n$  et  $(Y/Ho)_n$ . Les profils en  $\delta^{13}C$ , de la somme des concentrations en terres rares ( $\Sigma REE$ ) et en U sont tracés comme repères.

Les évolutions de l'anomalie en Ce et de  $\Sigma$ REE sont assez fortement corrélées avec celles de U (Fig. IV. 9 et Fig. IV. 10.), ce qui pourrait suggérer un contrôle commun, par exemple par le biais de l'état redox de l'eau d'infiltration ou par la complexation commune par les ions carbonates. L'anomalie en Ce a été considérée comme un traceur potentiel des conditions redox en milieu marin (DE BAAR et al., 1983) ou dans les paléosols (GALLET et al., 1996), tandis que la quantité totale de REE en solution est liée au bilan de la compétition entre leur stabilisation par des complexes de type carbonates ou acides humiques et leur retrait par adsorption sur des phases qui précipitent, comme les oxydes de fer et de manganèse.

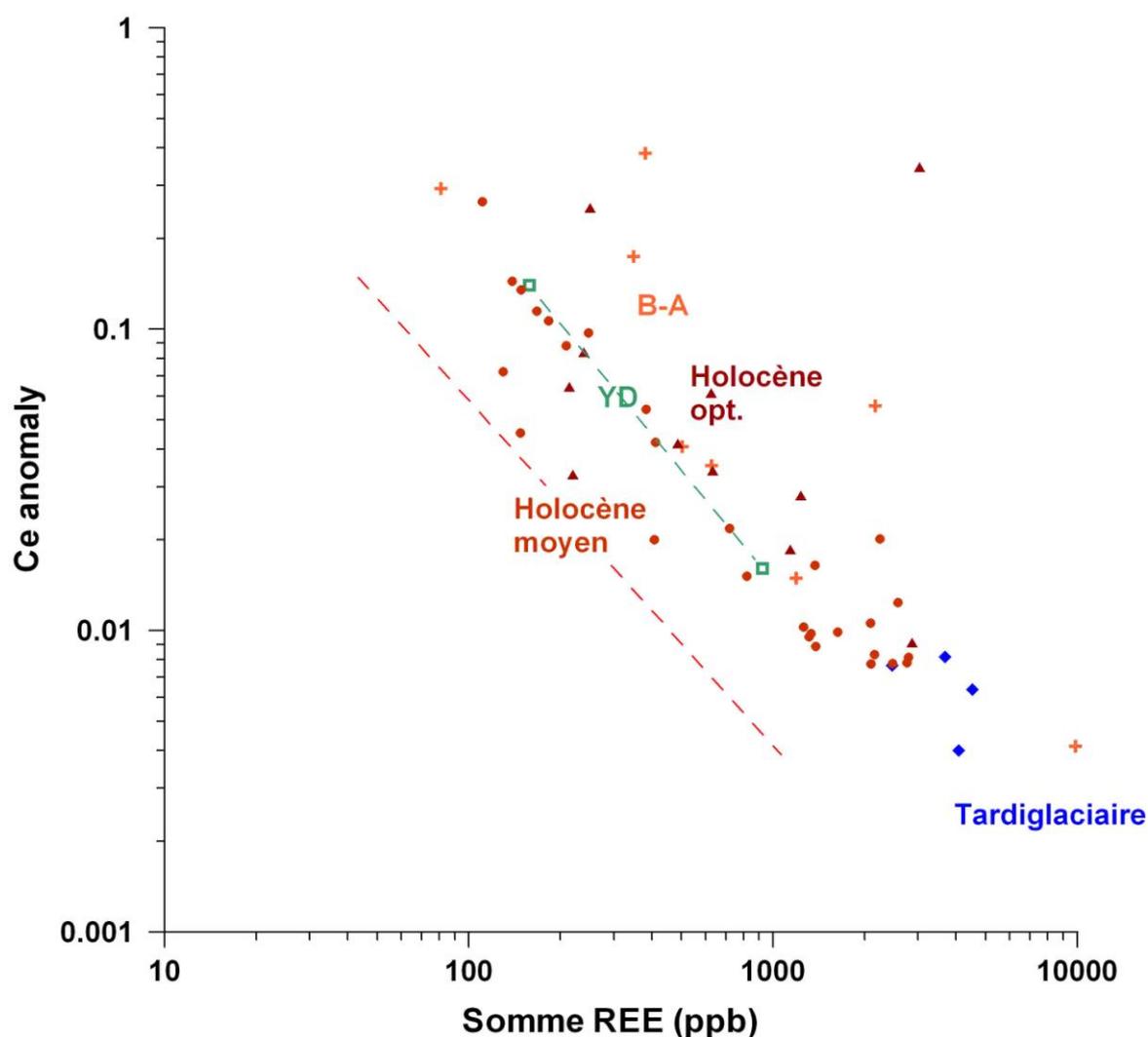


Fig IV. 9.: relation entre l'anomalie en Ce et la somme des concentrations en REE dans la stalagmite Vil-stm11. Les échantillons du tardiglaciaire sont repérés par des losanges, ceux du B-A par des croix, ceux du YD par des carrés vides, ceux de l'optimum Holocène par des triangles et ceux de l'Holocène moyen par des disques.

Au cours du Bølling-Allerød se produit une chute des concentrations en REY de deux ordres de grandeur alors que l'anomalie en Ce gagne deux ordres de grandeur et que les niveaux en U chutent (Fig. IV. 10.). La chute des REE a pu être causée par l'augmentation de la phase organique qui a séquestré les terres rares. L'apparition de matière organique abondante n'a pas créé de fractionnement au sein du spectre de REY, sauf pour Ce. Ceci pourrait s'expliquer par la compétition entre l'adsorption sur les oxy/hydroxydes métalliques (OHM) et sur les acides organiques (AO). Le ratio OHM/AO est élevé en période froide et sèche et faible en période chaude et humide. Or, l'adsorption des REY sur les OHM peut s'accompagner d'une forte préférence pour le Ce par rapport aux autres terres rares (OHTA and KAWABE, 2001), alors que la complexation des REY par les AO empêche ce fractionnement (DAVRANCHE et al., 2005). L'eau résiduelle qui nourrit la stalagmite possède donc une anomalie en Ce plus marquée en période froide et sèche.

Les spectres de REY des paléo-eaux d'infiltration ont été reconstruits à partir des concentrations de Vil-stm11 et des coefficients de partition actuels mesurés dans les niveaux inférieurs de la grotte (Fig. IV. 11.). Ils montrent que l'anomalie en Ce était très marquée (soit  $Ce/Ce^* \ll 1$ ) en tardiglaciaire par rapport à l'encaissant, assez marquée au cours du B-A et YD ainsi que de 8,7 à 7,7, alors que le spectre de REY des eaux entre 7,7 et 5,4 ka devait être proche de celui de l'encaissant. Le lien entre la variation de l'anomalie en Ce et le climat n'est pas toujours respecté, notamment pour l'optimum Holocène caractérisé par un  $\Sigma REE$  élevé et un  $Ce/Ce^*$  faible. Ceci peut s'expliquer par l'apport au-delà d'un certain seuil de précipitation de matériel détritique en plus grande quantité ce qui augmenterait le rapport OHM/AO. Cependant, l'apport massif de terres rares exogènes est peu probable hormis pour trois échantillons (à 12,9, 10,1 et 8,8 ka) qui ont des rapports Pr/Yb anormalement élevés, et ne peut donc pas expliquer les fluctuations de  $Ce/Ce^*$  sur de longues périodes.

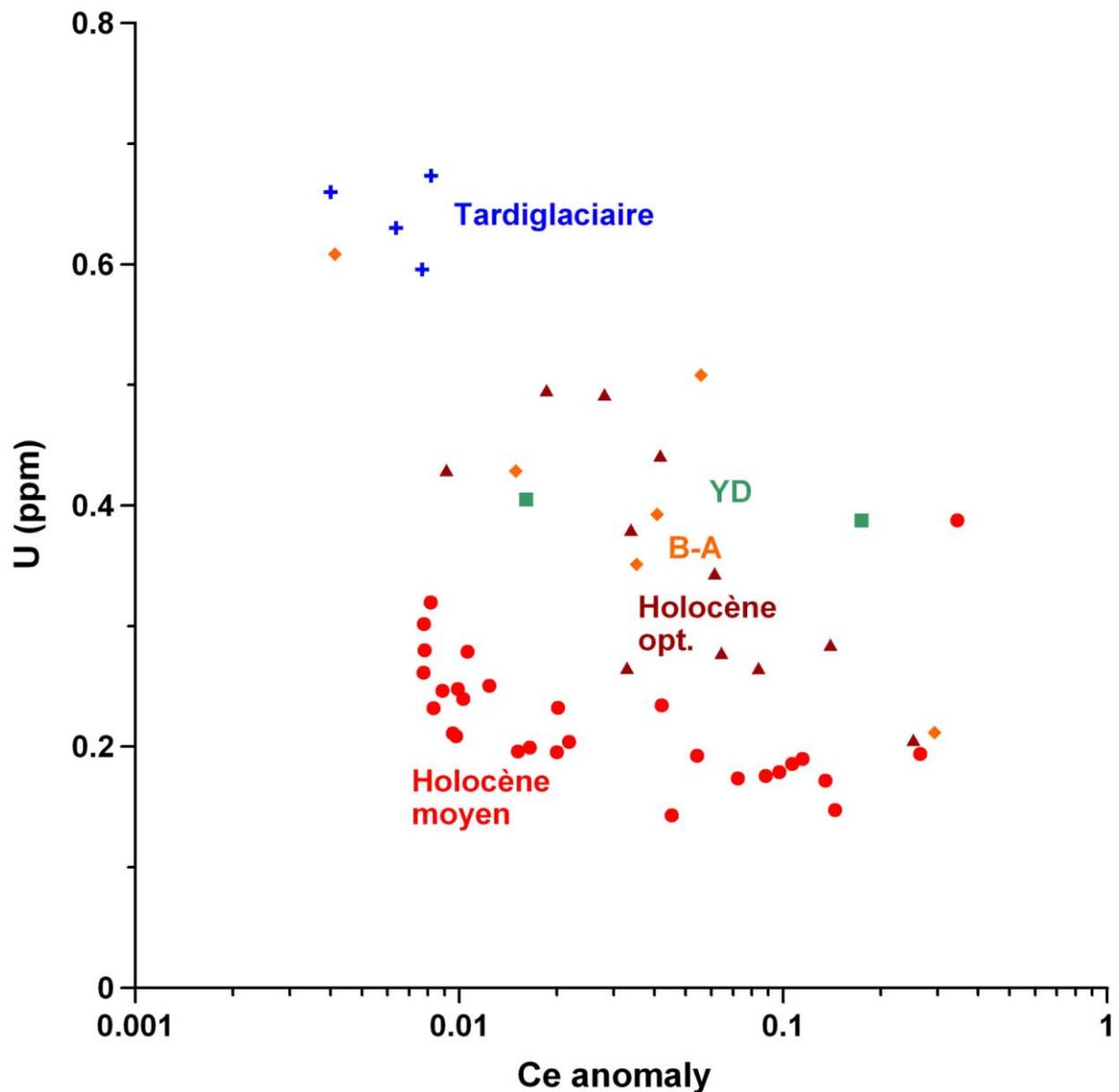


Fig IV. 10.: relation entre la concentration en uranium et l'anomalie en cérium dans la stalagmite Vil-stm11. En bleu: fin du glaciaire; orange: B-A; vert: YD; bordeaux: optimum Holocène; rouge: Holocène moyen.

En résumé, l'anomalie en cérium se présente comme un traceur potentiel du rapport OHM/AO dans l'eau d'infiltration, donc des conditions de formation des complexes des terres rares, sous réserve que l'origine des REY ne change pas au cours du temps et que l'on se situe sous un certain seuil hydrologique au dessus duquel le ratio OHM/AO réaugmente en fonction de l'intensité des précipitations.

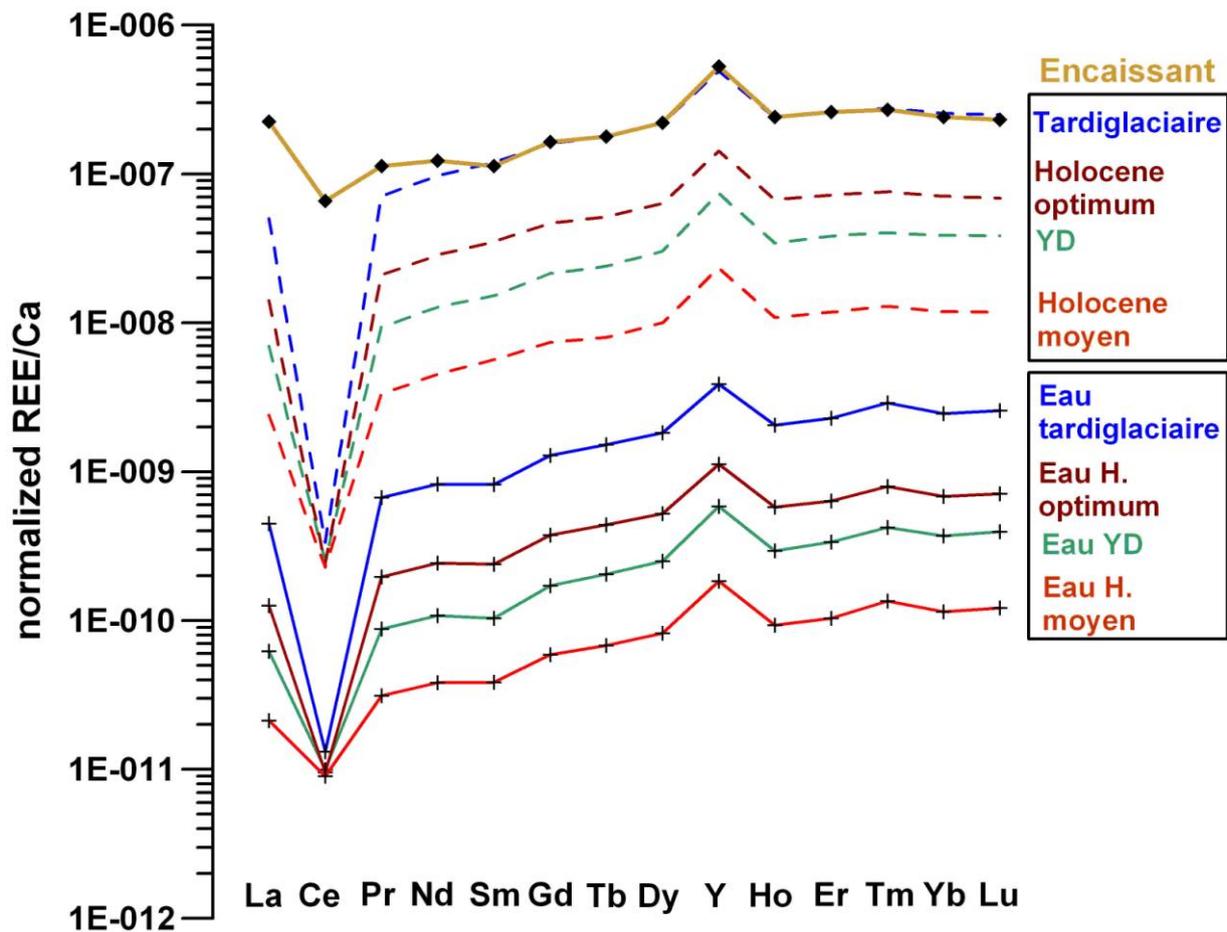


Fig. IV. 11.: spectres de REY normalisés aux argiles (NASC) et rapportés au calcium, de l'encaissant (en beige), de Vil-stm11 par période climatique (en pointillés), et de la reconstitution moyenne de l'eau d'infiltration à ces périodes (en trait pleins). En bleu: fin du glaciaire; en vert: YD; en bordeaux: optimum Holocène; en rouge: Holocène moyen. Les coefficients de partition de chaque REY sont considérés constants pour toutes les périodes et égaux aux valeurs mesurées actuellement aux niveaux 1B à Villars (cf. III. 1. 4).

#### IV. 1. 3. Bilan de l'enregistrement de la dernière déglaciation à Chauvet et Villars

Les enregistrements de Villars et de Chauvet peuvent être comparés, soit pour estimer la qualité du calage temporel entre deux sites éloignés de quelques centaines de kilomètres donc susceptibles de subir des variations climatiques synchrones, soit pour tester la cohérence de l'évolution des paramètres mesurés. Ici, la différence de calage temporel et de la réponse aux changements climatiques est clairement exprimée par les isotopes stables, et également

par les éléments traces, avec un retard apparent sur le site de Villars notamment au niveau de la sortie du YD vers l'Holocène, déjà entamée vers 12,0 - 11,5 ka à Chauvet et qui commence seulement vers 11,0 ka à Villars (Fig. IV. 12.).

La comparaison des valeurs moyennes par période permet de juger si les évolutions sont comparables sur les deux sites. Les moyennes sont calculés sur des périodes définies par le  $\delta^{13}\text{C}$  et les concentrations mesurées sont re-échantillonnées uniformément sur l'ensemble de la période considérée pour s'affranchir des biais de résolution et donc donner du poids aux valeurs des points situés en période de faible croissance des stalagmites. Trois périodes (glaciaire, B-A, YD) sont définies pour l'enregistrement de Chau-stm6 et cinq périodes (glaciaire, B-A, YD, Optimum Holocène de 10,6 à 9,8 ka et Holocène moyen de 8,7 à 5,4 ka) pour celui de Vil-stm11 (Tableau IV. 4.).

Les évolutions de Mg et U sont similaires à Chauvet et Villars, avec une baisse importante de la fin de la période glaciaire à l'actuel interglaciaire. Ces variations sont interprétées en termes de temps de résidence pour Mg.

Si Sr et Ba augmentent incontestablement dans Chau-stm6 en réponse à la déglaciation, les variations mesurées dans Vil-stm11 sont plus complexes à interpréter puisque les concentrations initialement hautes à la fin de la dernière période glaciaire chutent pendant le B-A et restent faibles jusqu'à l'Holocène (Tableau IV. 4.). Plusieurs mécanismes antagonistes sont certainement en jeu, comme le taux de croissance, l'apport et le lessivage de matériel exogène qui conditionne la concentration de Ba dans l'eau d'infiltration, et le temps de résidence des eaux.

En ce qui concerne les terres rares (REY), il convient de rappeler que ce travail est précurseur quant à l'analyse de ces éléments dans les stalagmites de zone climatique actuelle tempérée. Leur niveau élevé en période glaciaire semble être une caractéristique commune aux deux spéléothèmes analysés. Etant donné que les spectres de REY des stalagmites peu

fractionnés par rapport à l'encaissant et l'importance du réservoir de REY dans celui-ci, les REY des stalagmites proviennent très majoritairement de cet encaissant, et ce pour toutes les périodes climatiques. Il s'agit d'une situation inverse à l'étude pionnière sur une stalagmite de Chine subtropicale qui a révélé des concentrations bien supérieures pendant les périodes d'intense activité de la mousson (ZHOU et al., 2008a). De même, les pics en Y dans une stalagmite patagonienne ont été interprétés comme témoins du dépassement d'un seuil de débit d'infiltration qui permet le transport de particules détritiques silicatées riches en REY (SCHIMPF et al., 2011).

Les rapports de fractionnement des REY varient faiblement puisque les spectres de REY de Chau-stm6 et Vil-stm11 sont proches de ceux de l'encaissant. Toutefois, certains peuvent être discutés avec précaution puisque leur variabilité est proche de l'ordre de grandeur de l'erreur analytique associée à ces rapports (~10 %).  $(Pr/Yb)_n$  est le rapport de fractionnement le plus stable dans Chau-stm6 et témoigne du faible fractionnement différentiel entre HREE et LREE le long du profil. Dans Vil-stm11, il semble que ce rapport soit légèrement plus faible en période glaciaire et au YD où il descend jusqu'à 0,27, alors qu'il atteint 0,31 - 0,32 au B-A et à l'optimum Holocène et que les valeurs de l'encaissant sont comprises entre 0,35 et 0,60. Le rapport  $Y/\Sigma REE$  est variable dans Chau-stm6 mais sans corrélation apparente avec les périodes climatiques. Au contraire, il est relativement constant dans Vil-stm11 au cours de toutes les périodes climatiques sauf le B-A.

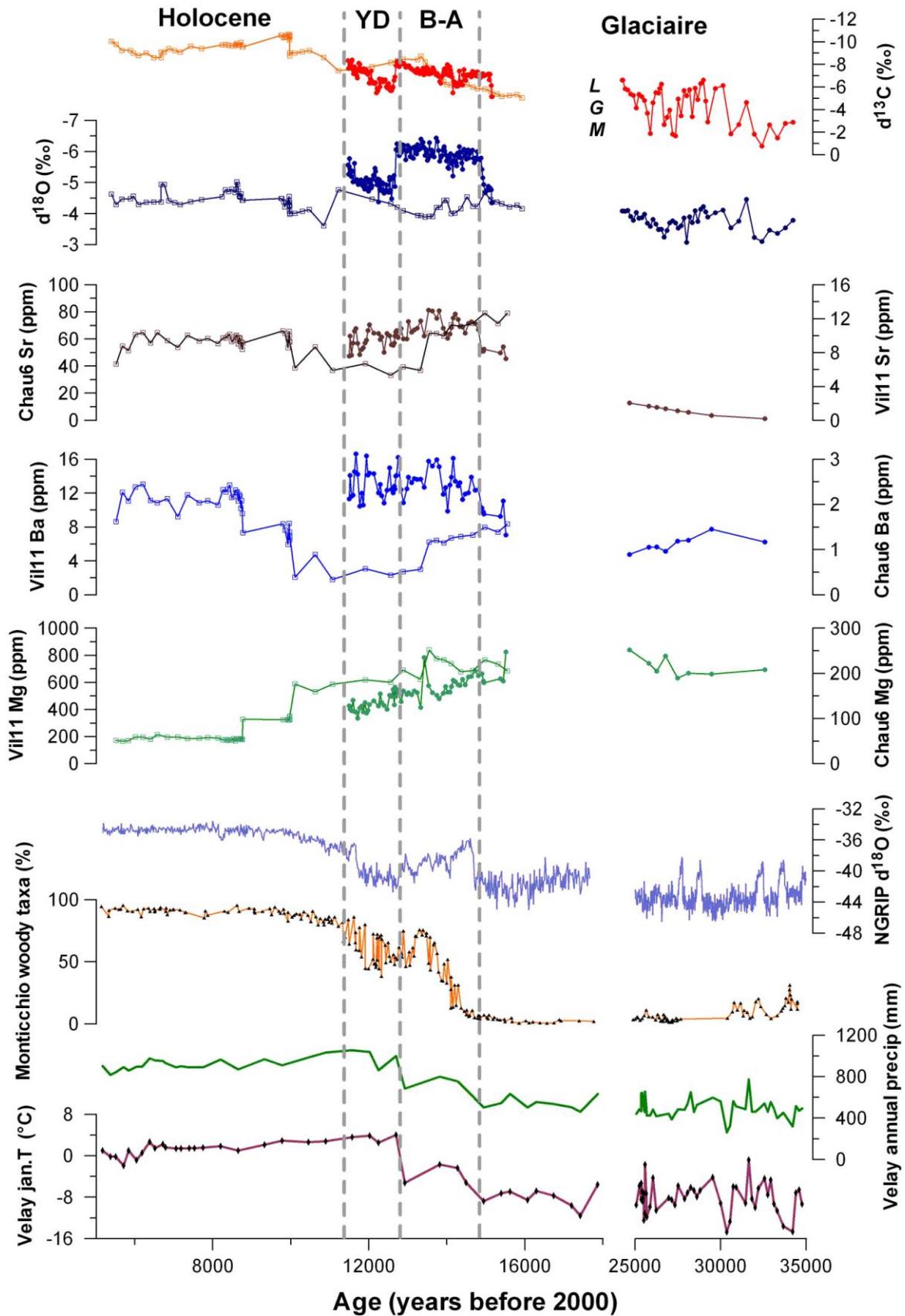


Figure IV. 12.: évolution des éléments majeurs et traces à Villars et Chauvet pendant la déglaciation et comparaison avec d'autres enregistrements de l'Hémisphère Nord: reconstructions de température et de pluviométrie du Velay (CHEDDADI et al., 2005), pourcentage de pollen d'arbres au lac de Monticchio (ALLEN et al., 1999) et  $\delta^{18}O$  à North GRIP (SVENSSON et al., 2008).

	climatic phase	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Mg (ppm)	U (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)	$\Sigma\text{REE}$ (ppb)	Prn/Ybn	Cen/Cen*	Y/ $\Sigma\text{REE}$	T	precip.
<b>Chau-stm6</b>	glacial	-4.8	-4.0	230	0.46	44	1.2	84	0.44	0.48	0.56	very low	low
	B-A	-7.2	-5.7	173	0.34	66	2.3	40	0.43	0.56	0.59	high	very high
	Y-D	-6.9	-5.0	131	0.31	60	2.5	28	0.42	0.57	0.59	low	high
<b>Vil-stm11</b>	glacial	-5.9	-4.3	727	0.65	11.5	7.2	4105	0.27	0.015	1.49	very low	low
	B-A	-8.3	-4.0	671	0.34	6.5	3.2	304	0.31	0.277	1.64	high	very high
	Y-D	-7.8	-4.5	602	0.38	6.3	2.4	537	0.27	0.079	1.53	low	high
	optimum Holocène	-9.5	-4.2	402	0.36	9.0	6.3	1435	0.32	0.167	1.25	very high	very high
	Holocène moyen	-9.4	-4.5	188	0.21	9.4	11.3	460	0.28	0.082	1.46	high	high

Tableau IV. 4.: valeurs moyennes par période climatique des principaux paramètres mesurés. Les résultats bruts ont été re-échantillonnés temporellement afin de soustraire le biais provenant de la variation de résolution du profil.

## **IV. 2. Enregistrements à Villars de la variabilité climatique au stade isotopique MIS3**

La discussion sur la variabilité climatique du stade 3 observée sur deux stalagmites (Vil-stm9 et Vil-stm27) de la grotte de Villars a fait l'objet d'un article inséré à la fin de ce sous-chapitre. Cette publication s'articule autour de l'enregistrement des variations climatiques vues uniquement ici par le strontium. Néanmoins, une présentation complémentaire et plus complète des stalagmites étudiées ainsi que les apports d'autres traceurs climatiques est détaillée ci-dessous.

### **IV. 2. 1. Description des stalagmites Vil-stm9 et Vil-stm27 et modèles d'âge**

#### ***IV. 2. 1. 1. Description des stalagmites Vil-stm9 et Vil-stm27***

Les stalagmites Vil-stm9 et Vil-stm27 ont été échantillonnées dans les galeries profondes de la grotte de Villars, à environ 40 mètres sous terre (D. Genty, années 2000). Elles mesurent respectivement 1475 et 820 mm de longueur (Fig. IV. 13.). La première a une largeur moyenne de 7 cm et est composée d'alternances de calcite compacte translucide et de lamines blanches. La seconde, plus trapue, est large d'environ 10 cm jusqu'à 15 cm du sommet où elle s'amincit régulièrement jusqu'à la pointe qui mesure environ 4 cm de large. Cette stalagmite Vil-stm27 de calcite sombre en alternance avec des parties claires très riches en vacuoles pluri-millimétriques pouvant contenir des inclusions fluides visibles à l'œil nu. Ces deux stalagmites possèdent une fabrique cristalline colonnaire, typique de la plupart des spéléothèmes.

#### ***IV. 2. 1. 2. Datations U-Th et modèles d'âge***

Tous les âges U-Th utilisés dans cette étude pour construire le modèle d'âge ont été précédemment publiés (GENTY et al., 2003b; GENTY et al., 2010). Vil-stm27 s'est développée de 50 à 31 ka et Vil-stm9 de 83 à 31 ka. Dans l'optique d'avoir un signal répliqué du comportement des éléments traces, les courbes de croissance des deux stalagmites présentées ci-dessous concernent uniquement la période commune de croissance, entre 50 et 31 ka (Fig. IV. 13.). Elles reposent sur 13 et 21 datations U-Th réalisées respectivement pour Vil-stm9 et Vil-stm27. Les erreurs associées à ces âges sont typiquement comprises entre 0,5 et 1 ka à  $2\sigma$  (Fig. IV. 14. et Fig. IV. 15.). Le calage temporel de ces deux stalagmites est donc suffisamment précis à l'échelle millénaire, mais demeure insuffisant pour identifier des variations de vitesse de croissance à l'intérieur des événements millénaires.

Les profils de croissance des deux spéléothèmes sont bien répliqués et montrent une croissance bimodale pour la période 50 - 31 ka:

- de 50 à 41 ka les stalagmites se développent rapidement à des vitesses moyennes respectives de 70 et 90 mm/ka;
- de 41 à 31 ka, les stalagmites croissent plus lentement à des vitesses moyennes respectives de 11 et 16 mm/ka.

Il existe cependant de petites différences entre les deux profils de croissance: la croissance de Vil-stm27 marque un net palier entre 44 et 42 ka qui n'est pas identifié sur la courbe de croissance de Vil-stm9. Cette dernière différence peut s'expliquer par le faible nombre de données U-Th disponibles pour Vil-stm9 sur cette courte période de temps (42-44 ka). Etant donné que le modèle d'âge de Vil-stm9 est moins bien contraint entre 42 et 44 ka que celui de Vil-stm27 et que les incertitudes sur les âges sont de l'ordre de 1 ka, il n'est pas impossible que ce palier soit masqué dans le modèle d'âge de Vil-stm9.

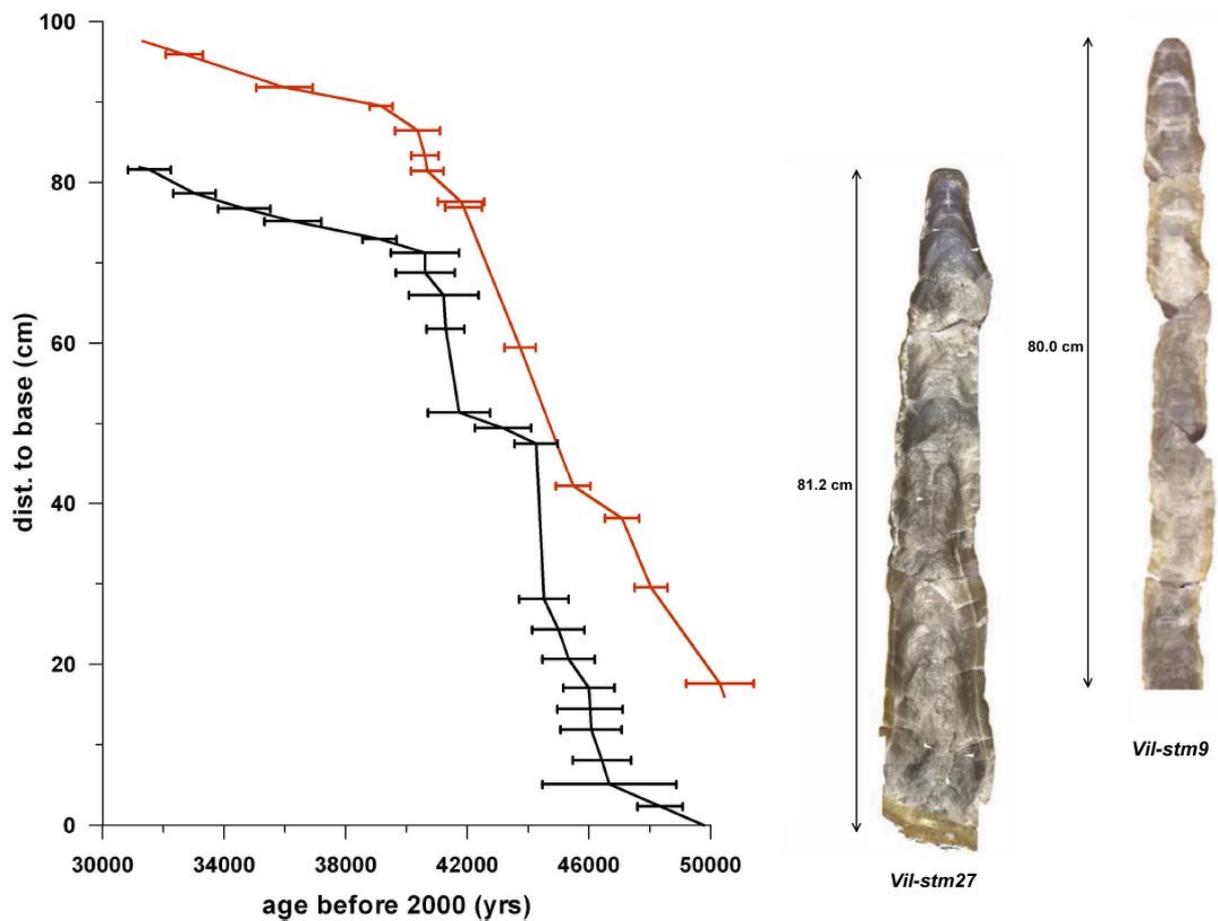


Figure IV. 13.: courbes de croissance de Vil-stm9 et Vil-stm27 représentées à côté de leur section polie. Analyses U-Th effectuées par TIMS ; barres d'erreur à  $2\sigma$  (GENTY et al., 2010).

#### IV. 2. 2. Enregistrement des teneurs en éléments traces

La mesure des concentrations en Sr le long des stalagmites Vil-stm9 et Vil-stm27 a mis en évidence une identification assez originale et précise des événements climatiques de Dansgaard-Oeschger (D-O). Ce travail étant présenté dans l'article soumis à Geology (Annexe), ce paragraphe présente et commente de façon beaucoup plus étendue les informations obtenues à partir des profils de l'ensemble des éléments traces analysés pendant ce travail de thèse.

Les profils en éléments traces (ET) obtenus pour les stalagmites Vil-stm9 et Vil-stm27 présente une résolution assez fine: 139 et 206 échantillons ont été analysés sur des périodes de 18,5 et 17 ka respectivement, ce qui équivaut à des résolutions moyennes de 130 et 80 ans. Cela est suffisant pour détecter des événements millénaires ou même pluri-centenaires. Dans le détail, la résolution temporelle des analyses n'est pas toujours homogène en raison, d'une part, du faible taux de croissance observé en particulier au cours de la période la plus récente des profils et, d'autre part, une zone correspondant à un joint entre deux segments de Vil-stm9 a été impossible à échantillonner correctement, ce qui représente environ 1,7 ka.

#### ***IV. 2. 2. 1. Evolution générale des éléments traces (ET) à Villars de 50 à 31 ka***

Alors que la composition isotopique des isotopes stables montre une nette tendance à augmenter entre 50 à 31 ka (GENTY et al., 2003b; GENTY et al., 2010), les ET montrent des évolutions différentes (Fig. IV. 14 et Fig. IV. 15.). Dans les deux stalagmites, les concentrations en Mg tendent à augmenter pendant cette période, Ba à chuter, alors que le Sr présente un profil relativement stable. Le profil de l'uranium est plus complexe. Les teneurs en U ont tendance à s'élever jusque vers 35-37 ka puis à stagner voire redescendre légèrement à la fin du profil. Les profils de terres rares (REY) ne montrent pas de tendance claire, toutefois les concentrations semblent légèrement plus fortes entre 35 et 38 ka (Fig. IV. 17.).

Tous les ET montrent des fluctuations relatives importantes et parfois abruptes de leurs concentrations, et cela de manière similaire pour les deux stalagmites: Mg varie d'un rapport 1 à 2,5, Sr et U de 1 à 4, Ba de 1 à 5 et les REY de 1 à 70. Ces variations en ET sont d'abord présentées séparément pour chaque stalagmite, puis dans le cadre de la discussion et après un exercice de calage temporel des stalagmites, elles seront interprétées ensemble.

- Eléments traces dans la stalagmite Vil-stm9

Les profils en Sr et Ba varient assez similairement, et leurs variations peuvent être discutées ensemble. Leurs concentrations sont assez variables et assez élevées de 50 à 47 ka, puis atteignent un minimum de 47 à 46 ka avant de remonter très vite jusqu'à 45,5 ka et d'atteindre un maximum, local pour Ba et global pour Sr (év. A) (Fig. IV. 14.). Ensuite, jusqu'à 43 ka, Sr décroît et Ba croît à nouveau, les variations rapides restant corrélées positivement. De 43 à 42,5 ka, Sr et Ba chutent des deux tiers, puis réaugmentent très brutalement jusqu'à 42,4 ka pour Ba (év. B), et plus progressivement pour Sr jusqu'à 41,9 ka (Fig. IV. 14.). Ba et Sr décroissent ensuite progressivement mais fortement tout deux jusqu'à 40,7 ka. Ba et Sr croissent à nouveau brutalement de 40,7 à 40,6 ka (év. C). Sr et Ba décroissent ensuite progressivement jusqu'à un minimum vers 37 - 38 ka difficile à préciser à cause du manque de points entre 37,4 et 39 ka. Sr remonte toutefois de 15 % vers 39,2 ka (év. C2), sans qu'un tel événement soit discernable dans les niveaux de Ba. Les concentrations en Sr et Ba sont ensuite multipliées par 2,5 entre 37,4 et 35,9 ka (év. D) puis diminuent jusqu'à 34,5 ka avec toutefois un sursaut des concentrations à 35 ka (év. D2). Sr et Ba remontent jusqu'à 33,9 ka (év. E) puis redescendent jusqu'à 33,3 ka. Enfin, Ba augmente de nouveau jusqu'à 33 ka, et Sr jusqu'à 32,3 ka (év. F) avant de redescendre jusqu'à 31,9 ka. Le signal en Ba et Sr semble remonter ensuite, mais cela n'est matérialisé que par un seul point ne permettant pas d'identifier nettement un dernier événement.

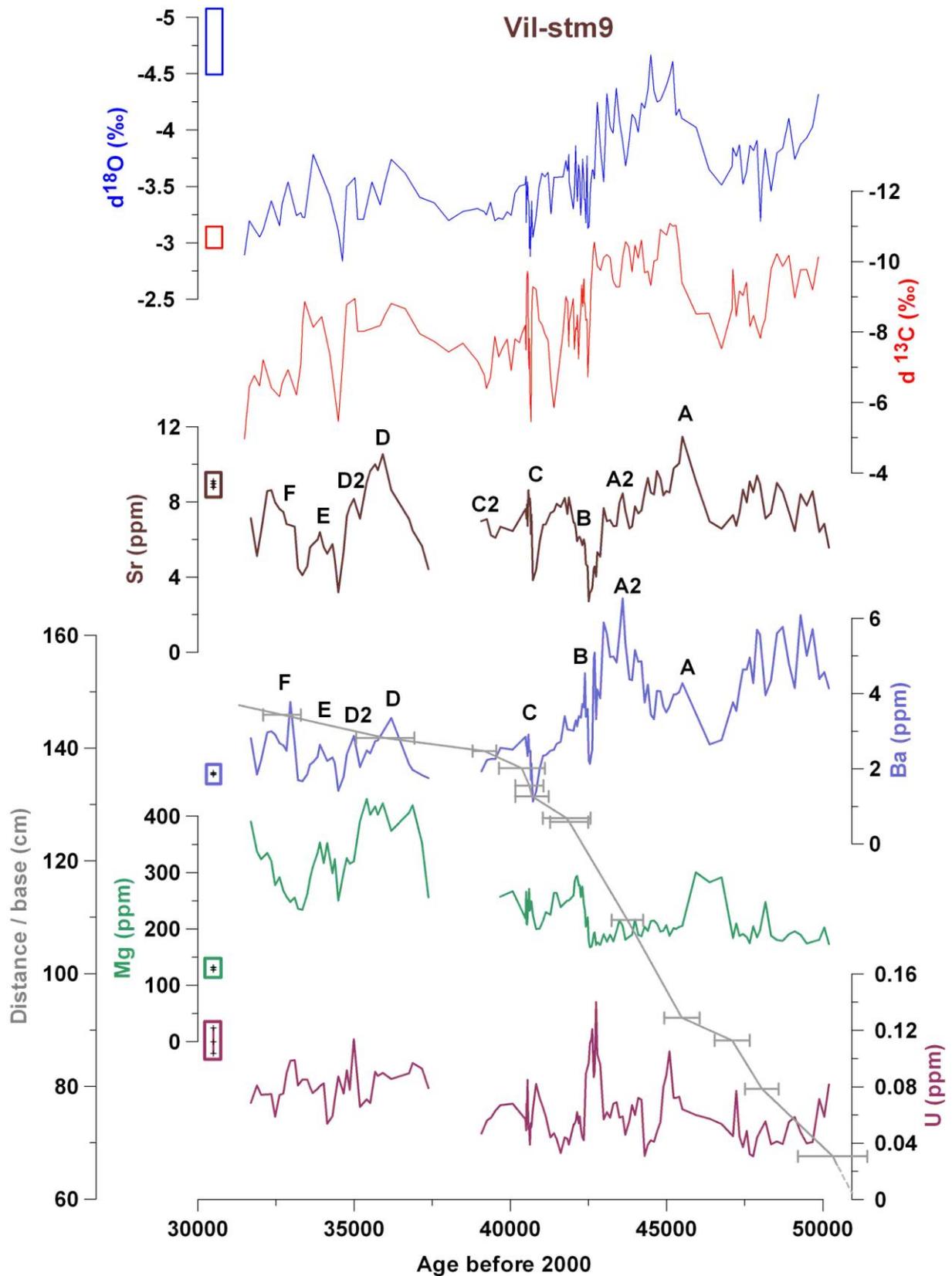


Figure IV. 14.: profils des isotopes stables (GENTY et al., 2003b) et de quelques éléments majeurs de Vil-stm9. Les concentrations et signatures isotopiques de dépôts modernes sont indiquées à gauche de chaque profil. La courbe de croissance de Vil-stm9 (en gris) est représentée ici pour information.

Les concentrations en Mg sont faibles de 50 à 47,1 ka, et varient faiblement en anti-corrélation avec Sr et Ba (Fig. IV. 14.). Puis Mg augmente vers 47 ka et reste élevé jusqu'à 45,9 ka au moins. Puis pendant l'év. A, Mg redescend aux niveaux pré-47 ka et décroît de 10-15% progressivement jusqu'à 42,5 ka. Ensuite, de façon synchrone à Sr et Ba, Mg remonte pendant l'év. B jusqu'à 42,1 ka. Mg redescend jusqu'à 40,8 ka, avant d'augmenter légèrement pendant l'év. C et d'osciller autour de valeurs moyennes jusqu'à 39 ka. L'év. C2 n'est pas significativement enregistré par Mg. La concentration de Mg est multipliée par 1,6 au cours de l'év. D, mais la transition de Mg ne ressemble pas à celle de Sr et Ba. Mg atteint un plateau très tôt vers 36,9 ka et ne redescend que vers 35,2 ka. Mg réaugmente vers 33,9 ka au cours de l'év. E et reste corrélé à Sr et Ba jusqu'à 33,3 ka. Mg augmente légèrement pendant l'év. F mais continue à augmenter jusqu'à la fin du profil estimée à 31,7 ka.

Les variations rapides de l'uranium apparaissent plutôt anti-corrélées avec celles de Sr, U atteignant des maxima à 45,1 ka pendant la descente de Sr et surtout entre 42,9 et 42,4 ka pendant le minimum global de Sr atteignant des valeurs de 80 à 140 ppb (Fig. IV. 14.). U chute ensuite à 40-50 ppb pendant l'év. B et reste à des niveaux faibles jusqu'à 41,3 ka avant de remonter progressivement jusqu'à 40,8 ka. U chute à nouveau pendant l'év. C, et oscille ensuite pour se stabiliser à des valeurs assez élevées autour de 60-70 ppb. U semble décroître jusqu'à 50 ppb pendant l'év. C2. A partir de 37,3 ka jusqu'à 34 ka, Mg semble décorrélé du Sr: il reste assez stable jusqu'à 35,7 ppb autour de 90 ppb et ne marque pas l'év. D. Il fléchit entre 35,6 et 35,2 ka pour remonter à 35 ka et chuter progressivement jusqu'à 34,1 ka. U est à nouveau élevé dans la gamme des 80-100 ppb entre 34 et 32,6 ka à une période où Sr est plutôt faible, puis les niveaux redescendent autour de 70 ppb.

Similairement, Y et les REE montrent des variations rapides souvent anti-corrélées au Sr (Fig. IV. 16.). Y est notamment bien corrélé avec U si l'on enlève les valeurs élevées en fin de profil. Les valeurs les plus notables du profil en Y (et en REE) sont celles atteintes lors du

minimum de Sr entre 42,9 et 42,5 ka et un retour aux valeurs pré - 42,9 ka lors de l'év. B. Y est ensuite parfaitement anti-corrélé au Sr jusqu'à 40,8 ka, il décroît ainsi jusqu'à un minimum vers 40,7 ka et remonte pendant l'év. C. Après une remontée drastique à partir de 39 ka, Y est maximal jusqu'à 37,4 ka et décroît ensuite pendant l'év. D, augmente de nouveau pendant la chute de Sr entre 34,8 et 34,5 ka et rechute de 34,5 à 34,3 ka pendant l'év. E. Toujours en opposition à Sr, Y augmente jusqu'à 33,3 ka puis baisse pendant l'év. F jusqu'à 32,5 ka. Enfin les niveaux en Y remontent jusqu'à 31,9 ka.

- Eléments traces dans la stalagmite Vil-stm27

La variabilité rapide de Ba et Sr dans Vil-stm27 est très similaire à celle enregistrée dans Vil-stm9. Les concentrations en Sr et Ba baissent globalement de 48 jusqu'à 46,6 ka (Fig. IV. 15.). Puis Sr augmente drastiquement de 46,6 à 45,3 ka environ et passe de 4 à plus de 10 ppm (év. A'). Ba commence à augmenter de façon synchrone mais il atteint un pic à 46,5 ka puis redescend légèrement jusqu'à 46,1 ka où un nouveau pic de Ba, synchrone à l'augmentation de Sr, apparaît (év. A'2). Ba et Sr restent à des niveaux élevés de 45,7 à 44,6 ka, atteignant des maxima rarement synchrones. Ensuite, Sr chute fortement de 44,6 à 42,9 ka, de même que Ba dont le signal est plus variable sur cette période. Le pic de Sr à 43,6 ka est constitué d'un seul point, de plus il n'est pas répliqué par Ba, il est donc à considérer avec prudence et ne sera pas interprété. Sr réaugmente d'abord lentement jusqu'à 41,7 ka puis brusquement jusqu'à 41,4 (év. B'), alors que Ba remonte progressivement après une oscillation à 42,4 - 42,2 ka jusqu'à 41,7 ka. Sr et Ba chutent en même temps à 41,3 ka avant d'augmenter de nouveau vers 41,25 ka (év. C'). Comme pour l'év. A', Sr reste sur un plateau après la transition alors que Ba rechute aux niveaux pré-41,3 ka. Sr baisse lentement à partir de 41,2 ka, puis un brève oscillation affecte Sr et Ba à 40,6 ka (év. C'2). Sr et Ba restent à des

niveaux élevés jusqu'à environ 39 ka puis baissent jusqu'à 38,2 ka. Les teneurs en Ba et surtout en Sr remontent ensuite progressivement jusqu'à 36,2 ka (év. D') où ils atteignent des valeurs maximales respectivement à 2,4 et 9,8 ppm. Par la suite, les variations de Ba suivent de près celles de Sr mais étant moins marquées, seules celles enregistrées par Sr sont considérées comme référence: Sr chute jusqu'à un minimum de 4 ppm à 34,8 ka puis il remonte jusqu'à atteindre 8,6 ppm à 33,6 ka (év. E'). Les concentrations en Sr retournent autour de 5 ppm vers 33,2 ka avant de remonter à 9,7 ppm à 32,9 ka (év. F'). Sr descend de nouveau près des 5 ppm à 32 ka puis remonte à plus de 10 ppm à 31,7 ka (év. G'). Enfin le signal s'affaïsse finalement autour de 6-7 ppm à la fin du profil.

Les concentrations en Mg sont faibles (autour de 200 ppm) jusqu'à 46,7 ka puis augmente jusqu'à 320 ppm à 46,2 ka au début de l'év. A' (Fig. IV. 15.). Elles redescendent lentement jusqu'à 170 ppm à 42,8 ka, remontent lentement jusqu'à 220 ppm à 41,7 ka, puis montent brusquement au début de l'év. B' avant de rechuter de 41,5 à 41,3 ka à moins de 200 ppm. Mg remonte de façon synchrone à Sr pendant l'év. C' à 290 ppm, puis décroît très légèrement jusqu'à 38,6 ka, cette évolution est néanmoins interrompue par l'oscillation C'2, caractérisée par un pic en Mg synchrone du creux en Sr. Mg augmente fortement entre 38,4 à 37,6 ka au début de l'év. D', passant de 240 à 440 ppm, puis décroît jusqu'à 34,8 ka. Mg grimpe exactement en même temps que Sr pendant l'év. E', et plus faiblement pendant F' et G' avec toutefois, pour ces deux dernières transitions, un retard d'environ 100 ans sur Sr.

Les variations rapides de la concentration en uranium sont globalement légèrement anti-corrélérées à celles du Sr ( $R^2 = 0,2$ ). Les concentrations en U, autour de 100 ppb à 48 ka augmentent jusqu'à plus de 150 ppb alors que celles en Sr baissent (Fig. IV. 15.). U chute alors au début de l'év. A', remonte brièvement vers 46,3 ka pendant le léger repli de Sr, avant de reprendre sa chute. Pendant le long maximum de Sr, le niveau en uranium est très variable, entre 50 et 150 ppb, ses creux correspondant souvent aux pics de Sr. U continue d'évoluer

rapidement en antiphase du Sr jusqu'à 43,6 ka, puis se stabilise autour de 130 ppb jusqu'à 41,7 ka. A partir de 41,6 ka, U chute sous les 100 ppb soit pendant l'év. B' puis remonte juste avant et pendant l'év. C' jusqu'à 150 ppb. Il redescend sous les 100 ppb à 41,1 ka puis remonte légèrement et se stabilise à 130 ppb jusqu'à 40,6 ka. Un creux en U apparaît en même temps que celui en Sr à 40,6 ka. Ses variations suivent celles de Sr jusqu'à la fin, U augmentant pendant les év. D', E', F' et G', de façon synchrone au Sr.

Les profils en terres rares (REY) dans Vil-stm27 sont légèrement anti-corrélés à celui en Sr ( $R^2 = 0,18$  pour Y). Par exemple, Y est maximal avant l'év. A', puis chute pendant l'év. A' avant de remonter après 44,2 ka (Fig. IV. 16.). Y baisse légèrement pendant l'év. B', tandis que son évolution est complexe pendant l'év. C': Y baisse d'abord au début de l'événement puis remonte au-delà des valeurs pré- et post-év. C' de 41,25 à 41,2 ka. Un creux en Y est associé à ceux en Sr et U à 40,6 ka. Les niveaux en Y sont relativement faibles (de 1 à 2 ppm) de 40 ka à 38,8 ka puis ils remontent autour de 3-4 ppm pendant la chute de Sr de 38,8 à 38,3 ka. Ils sont ensuite relativement constants pendant l'év. D', avant de chuter légèrement et d'atteindre à nouveau les 2 ppm en même temps que le pic de Sr à 36,2 ka. De 34,8 ka jusqu'à la fin, Y est anti-corrélé avec Sr, et atteint trois minima pendant les événements E', F' et G'.

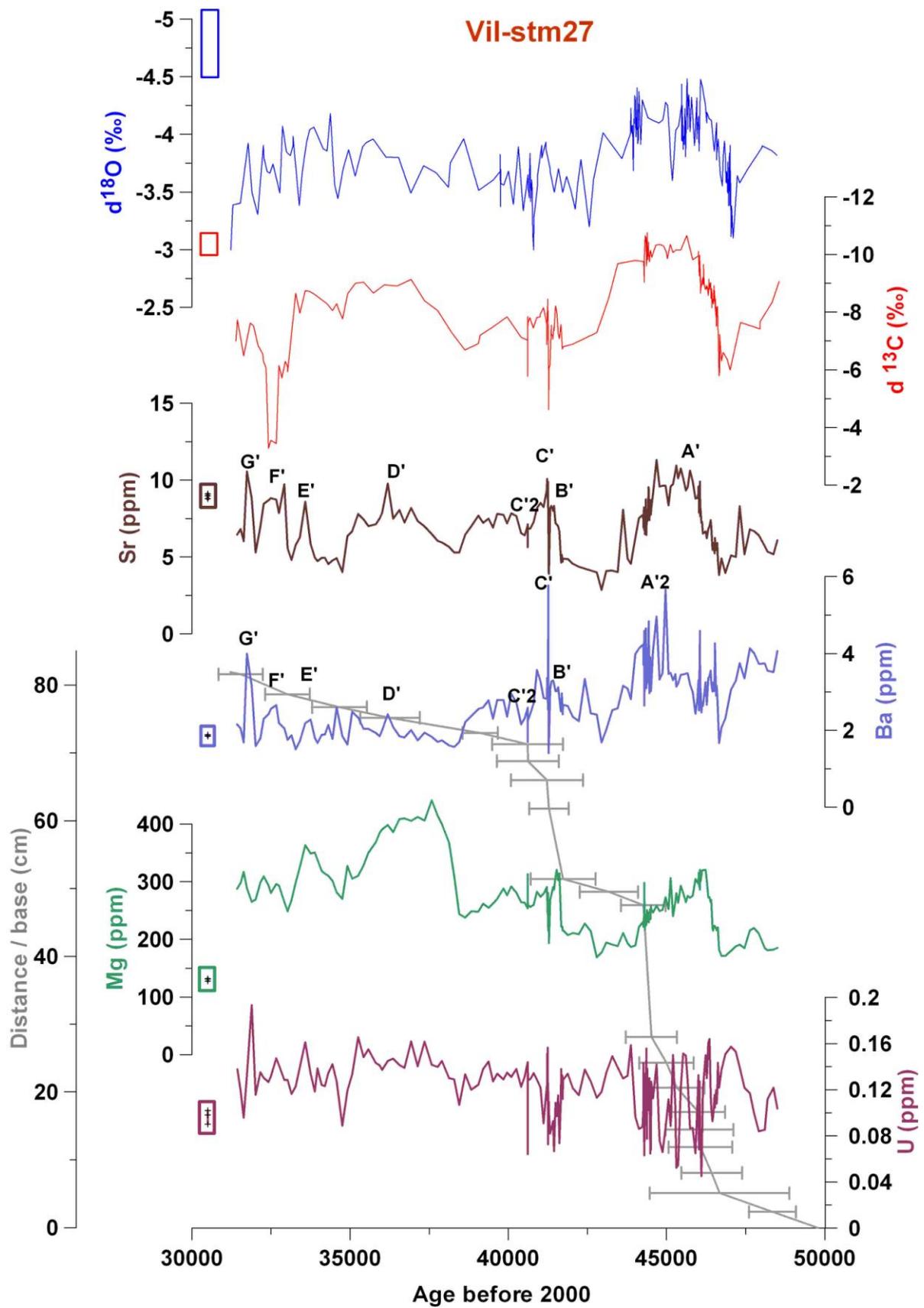


Figure IV. 15.: profils des isotopes stables (GENTY et al., 2010) et de quelques éléments majeurs de Vil-stm27. La courbe de croissance en gris est également représentée.

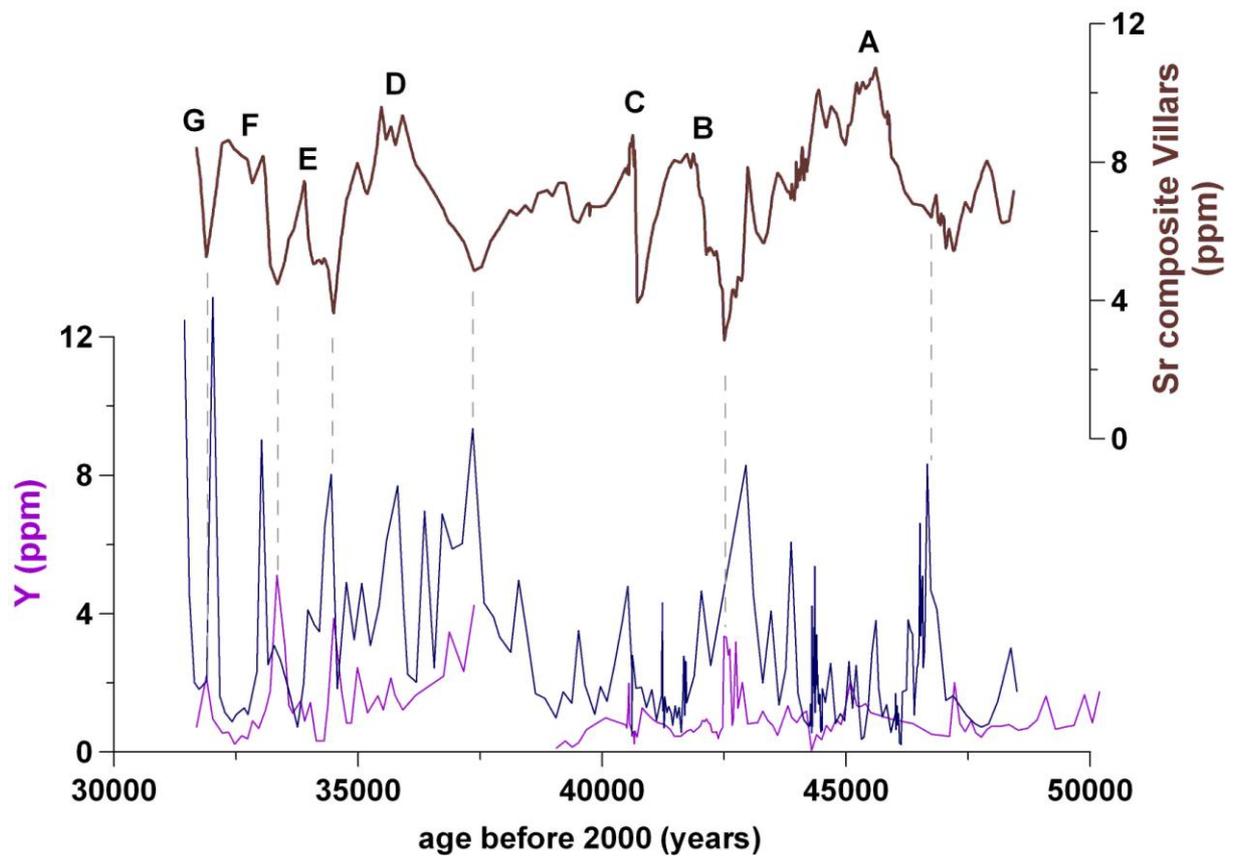


Figure IV. 16.: profils en Y de Vil-stm9 (en violet) et de Vil-stm27 (en bleu foncé). Le profil composite en Sr (voir paragraphe suivant) est représenté comme référence.

- Comparaison et synchronisation des signaux mesurés dans Vil-stm9 et Vil-stm27

La superposition des signaux de Vil-stm9 et Vil-stm27 permet de mettre en évidence de grandes similarités entre les deux profils à la fois pour les isotopes stables et les éléments traces. On observe toutefois des décalages de plusieurs centaines d'années entre les transitions, qui proviennent des incertitudes sur les âges absolus des deux stalagmites. Sr étant l'élément chimique ayant enregistré le mieux les transitions climatiques, il a été choisi ici pour synchroniser les deux enregistrements de la grotte de Villars. De plus, comme le modèle d'âge de Vil-stm9 est légèrement mieux contraint que celui sur Vil-stm27 (les erreurs sur les âges U-Th étant inférieures (GENTY et al., 2010)), le modèle de Vil-stm9 est utilisé comme

référence chronologique. Les pics, creux et milieux de transition du profil de Sr de Vil-stm27 sont donc ajustés à ceux de Vil-stm9 afin de construire un modèle d'âge commun et les échantillons intermédiaires sont interpolés à partir de ces nouveaux âges (Figure IV. 17.).

Les enregistrements en Sr synchronisés sont très similaires dans la nouvelle échelle d'âge commune. En effet, les événements A à F de Vil-stm9 ont chacun leur homologue dans Vil-stm27, les événements A' à F' (Fig. IV. 17.). L'amplitude des variations et le niveau absolu en Sr sont eux aussi assez bien reproduits, même si des disparités demeurent au début et à la fin du profil. Par exemple, le signal en Sr de Vil-27 est plus faible de plus de 2 ppm de 48 à 46 ka, inversement, entre 34 et 32 ka, le signal dans Vil-stm27 atteint des pics légèrement plus élevés que celui dans Vil-stm9. Mais dans cette partie du profil à croissance plus faible, la basse résolution peut créer un biais qui réduirait apparemment certains maxima.

Les profils des autres éléments traces (Ba, Mg, Y et REY) et des isotopes stables ( $^{18}\text{O}$  et  $^{13}\text{C}$ ) sont également mieux en phase après synchronisation avec Sr. Ceci prouve la robustesse de l'échelle d'âge commune. Toutefois, des différences subsistent entre les deux enregistrements et ne peuvent pas toujours être résolues. Cela indique que certains traceurs géochimiques semblent co-varier dans les deux stalagmites mais parfois de façon non synchrone. Les profils d'isotopes stables montrent localement des anticorrélations entre 47 et 48 ka ainsi qu'entre 41 et 42 ka. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'erreur sur l'interpolation des âges entre les nouveaux points d'ancrage est plus grande pour les isotopes stables que pour Mg et Ba, du fait de l'échantillonnage différent entre les isotopes stables et les éléments traces. Les profils en Mg sont bien répliqués sauf au niveau de l'événement A pendant lequel Vil-stm9 semble précéder Vil-stm27 d'environ 1 ka (Fig. IV. 17.). Les profils en Ba sont bien calés chronologiquement comme le prouvent les transitions abruptes synchrones qui jalonnent ces profils. En revanche, l'amplitude des variations semble plus grande dans Vil-stm9 que dans Vil-stm27. Les événements B, D, E et F sont plus marqués

dans la première stalagmite, tout comme les variations en début de chaque profil entre 48 et 47 ka. De même, l'événement majeur A est enregistré différemment, avec un maximum plus élevé pour Vil-stm9 et surtout plus tardif. L'enregistrement en Ba semble donc plus sensible dans Vil-stm9 que dans Vil-stm27.

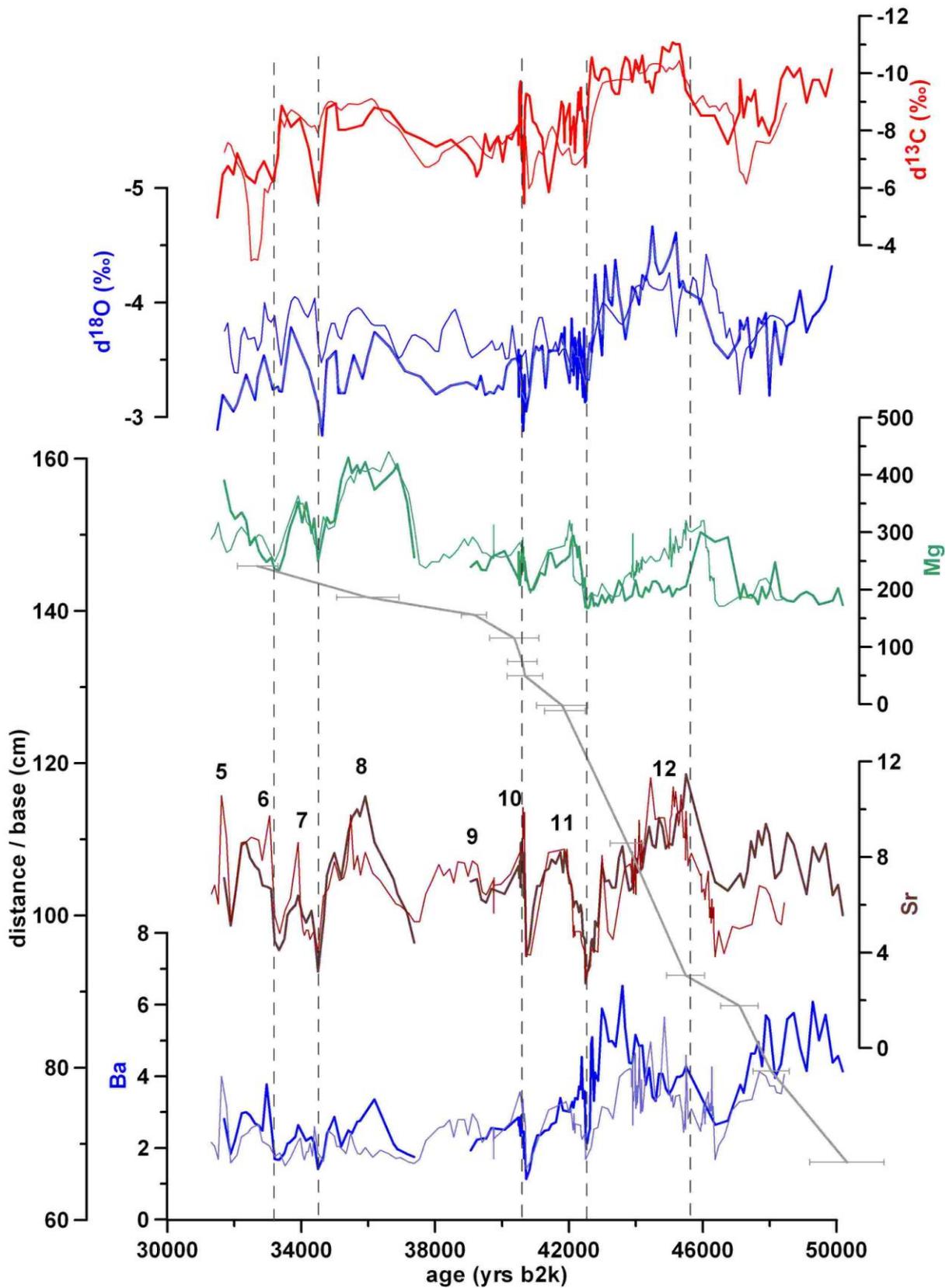


Figure IV. 17.: profils des isotopes stables (GENTY et al., 2003b; GENTY et al., 2010) et des éléments majeurs pour Vil-stm9 (en trait gras) et Vil-stm27 (en trait fin) après synchronisation à l'aide du Sr. La chronologie U-Th de Vil-stm9 est utilisée comme référence, et seul le modèle d'âge des profils de Vil-stm27 a ici été modifié par rapport à celui mesuré à l'origine.

### **IV. 2. 3. Etude de la variabilité des sources en Sr par l'analyse de ses isotopes**

La mesure du rapport isotopique du Sr ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ), élément-clé dans notre étude des éléments traces dans les stalagmites de la grotte de Villars, a porté sur quelques échantillons de Vil-stm9 à des niveaux stratégiques correspondant à des extrema des concentrations observées en Sr. Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre de masse à double focalisation et à multi-collection MC-ICPMS Neptune<sup>plus</sup> du LSCE selon le protocole détaillé en Annexe 2. Les résultats bruts ainsi obtenus sont présentés ci-dessous (Tableau IV. 5.). L'objectif premier ici est de vérifier si les variations de Sr liées aux D-O sont accompagnées de variations isotopiques importantes, et par conséquent si la proportion et la signature de plusieurs sources de Sr ont pu varier sur la période 50 - 31 ka étudiée, ou si la source de Sr est restée constante pendant cette période.

Echantillons	Sr ppm	âge ans	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	erreur $\pm 2\sigma$	modèle de Li et al, (2005)		F L (Sr)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr ex}$
Vil-stm9 Sr5	5.2	31880	0.710520	0.000105	Cas/CaL	0.1	42%	0.712606
Vil-stm9 Sr6	8.6	32330	0.710525	0.000071	(Sr/Ca) L	0.000203	25%	0.711508
Vil-stm9 Sr7	4.2	33388	0.710517	0.000071	DSr	0.03	52%	0.713633
Vil-stm9 Sr8	5.8	33680	0.710440	0.000097	B	5.52E-06	38%	0.712132
Vil-stm9 Sr9	4	34544	0.710619	0.000098	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr L}$	0.707636	55%	0.714201
Vil-stm9 Sr10	8.1	34970	0.710605	0.000070			27%	0.711700
Vil-stm9 Sr1	9.9	35712	0.710478	0.000077			22%	0.711287
Vil-stm9 Sr11	5.2	37237	0.710633	0.000077			42%	0.712801
Vil-stm9 Sr12	6.1	39480	0.710777	0.000074			36%	0.712526
Vil-stm9 Sr13	8.6	40578	0.710857	0.000073			25%	0.711952
Vil-stm9 Sr14	4.2	40780	0.710802	0.000091			52%	0.714226
Vil-stm9 Sr15	8.1	41710	0.710778	0.000069			27%	0.711937
Vil-stm9 Sr16	6.1	42220	0.710789	0.000069			36%	0.712545
Vil-stm9 Sr2	3.3	42582	0.710675	0.000076			66%	0.716606
Vil-stm9 Sr17	6.6	43804	0.710611	0.000065			33%	0.712081
Vil-stm9 Sr3	10.2	45415	0.710774	0.000075			21%	0.711628
Vil-stm9 Sr4	7.0	46370	0.711029	0.000068			31%	0.712566
Vil-stm9 Sr18	9.4	47884	0.711197	0.000067			23%	0.712274
bedrock Vil a			0.707621	0.000054				
bedrock Vil b			0.707651	0.000071				
		vitesse de croissance mm/kans	DSr	B=f(DSr)			F L (Sr)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr ex}$
Vil-stm9 Sr5	12	0.021	3.94E-06				30%	0.711751
Vil-stm9 Sr6	12	0.021	3.94E-06				18%	0.711163
Vil-stm9 Sr7	12	0.021	3.94E-06				37%	0.712211
Vil-stm9 Sr8	12	0.021	3.94E-06				27%	0.711468
Vil-stm9 Sr9	12	0.021	3.94E-06				39%	0.712517
Vil-stm9 Sr10	12	0.021	3.94E-06				19%	0.711311
Vil-stm9 Sr1	12	0.021	3.94E-06				16%	0.711011
Vil-stm9 Sr11	7	0.018	3.37E-06				26%	0.711666
Vil-stm9 Sr12	25	0.026	4.86E-06				31%	0.712219
Vil-stm9 Sr13	19	0.024	4.49E-06				21%	0.711694
Vil-stm9 Sr14	30	0.028	5.12E-06				48%	0.713746
Vil-stm9 Sr15	30	0.028	5.12E-06				25%	0.711825
Vil-stm9 Sr16	48	0.032	5.86E-06				38%	0.712719
Vil-stm9 Sr2	48	0.032	5.86E-06				70%	0.717826
Vil-stm9 Sr17	98	0.039	7.20E-06				43%	0.712863
Vil-stm9 Sr3	98	0.039	7.20E-06				28%	0.711987
Vil-stm9 Sr4	25	0.026	4.86E-06				27%	0.712312
Vil-stm9 Sr18	90	0.038	7.02E-06				30%	0.712688

Tableau IV. 5.: valeurs du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Sr mesurées pour la stalagmite Vil-stm9 et pour le calcaire encaissant de Villars. Haut du tableau: la fraction de Sr venant du calcaire (F L(Sr)) et la signature de la source externe ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr ex}$ ) sont calculées à partir d'un  $D_{Sr}$  constant égal à 0,03. Bas du tableau: idem mais avec un  $D_{Sr}$  dépendant de la vitesse de croissance de Vil-stm9.

Comme pour la stalagmite Chau-stm6 (cf le sous-paragraphe IV. 1. 1.), un modèle de mélange des sources (LI et al., 2005) a été appliqué aux valeurs isotopiques de Vil-stm9 et du calcaire encaissant de Villars, en prenant en compte dans un premier temps un coefficient de partition du Sr constant, puis variable en fonction de la vitesse de croissance. Ces modèles simples négligent la grande incertitude qui pèse sur la vitesse de croissance instantanée à la fois à cause des erreurs U-Th et de la variabilité climatique rapide. Cette dernière influe

pourtant sur le taux de croissance de la stalagmite, mais ne peut pas être mieux résolu avec le modèle d'âge actuel.

La fraction de Sr provenant du calcaire (FL) est calculée comme suit:

$$FL = ((^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_c(t) - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{ex}}(t)) / ((^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_l - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{ex}}(t))$$

avec  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_c(t)$ : signature isotopique de la stalagmite au temps t

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{ex}}(t)$ : signature isotopique moyenne de la source externe au temps t

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_l$ : signature du calcaire encaissant.

FL est principalement influencée par la concentration en Sr et assez peu par le  $D_{\text{Sr}}$ . Ainsi les résultats des deux modèles convergent et montrent que FL est faible (de 15 à 30 %) pour les échantillons repérés en orange dans le Tableau IV. 5., correspondant à des niveaux de Sr importants (de 8 à plus de 10 ppm) et des périodes relativement chaudes. A l'opposé, FL est élevée pour les échantillons sur fond bleu (de 30 à 70 %), ayant un faible niveau en Sr (de 3 à 7 ppm) et des périodes relativement froides (Tab. IV. 5.). Comme FL est nécessairement inférieure à 100%, les minima du profil en Sr déterminent les valeurs maximales qu'a pu atteindre  $D_{\text{Sr}}$  en ces points. Le coefficient de partage  $D_{\text{Sr}}$  est ainsi inférieur à  $0,045 \pm 0,010$  pour l'échantillon Vil-stm9 Sr2 (Tableau IV. 5.), et même inférieur à  $0,040 \pm 0,010$  pour le minimum (Sr = 2,9 ppm) de Vil-stm27 à 42,5 ka et à  $0,037 \pm 0,010$  pour le minimum (Sr = 2,7 ppm) de Vil-stm9 à 42,5 ka. Or, la gamme de valeurs du  $D_{\text{Sr}}$  à Villars va actuellement de 0,08 à 0,13. Ceci prouve que le coefficient de partage  $D_{\text{Sr}}$  varie de façon importante à Villars entre les périodes froides et sèches de la dernière période glaciaire et la période actuelle caractérisée par un  $D_{\text{Sr}}$  environ deux à trois fois plus élevé.

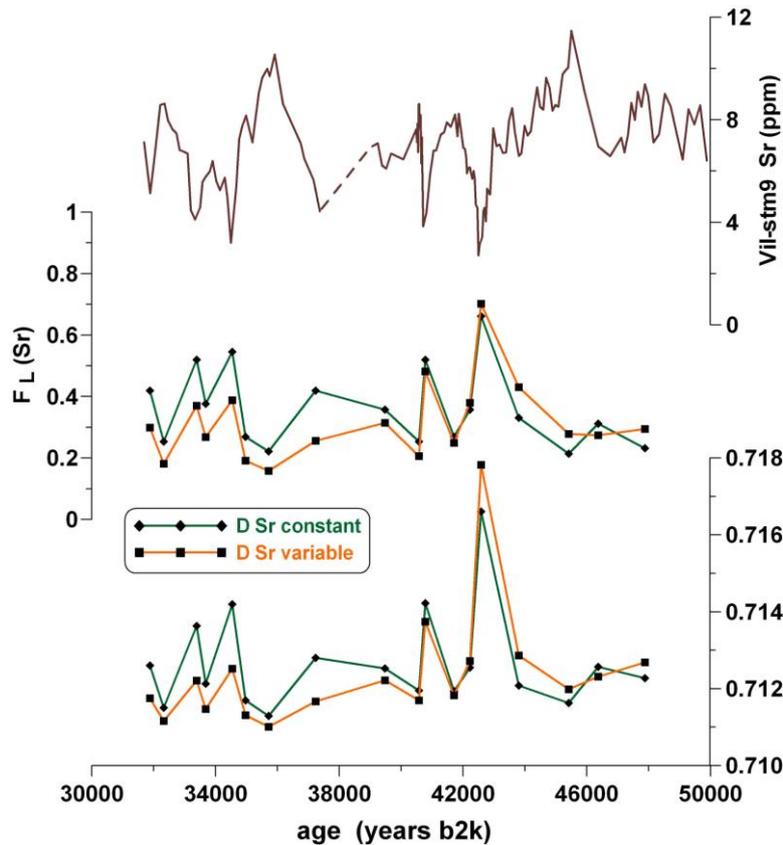


Fig. IV. 18. : reconstitution de la fraction du Sr provenant de l'encaissant FL (Sr) et de la signature moyenne de la source exogène de Sr dans Vil-stm9, dans l'hypothèse d'un coefficient de partition  $D_{Sr}$  constant ou variable. Le profil de la concentration en Sr de Vil-stm9 est également rappelé en haut.

Les valeurs du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des échantillons stalagmitiques, de l'ordre de 0,7105 - 0,7110 sont, contrairement au cas de Chau-stm6, bien plus élevées que le calcaire encaissant de la grotte, de rapport isotopique 0,7076 (Tableau IV. 5.). Les valeurs calculées pour la moyenne des sources exogènes de Sr sont donc également élevées (comprises entre 0,711 et 0,717). Alors que les valeurs isotopiques de Vil-stm9 sont assez proches, celles des sources exogènes calculées sont variables, car elles dépendent des variations de FL. L'échantillon Vil-stm9 Sr2, caractérisé par une forte FL (66%), correspond donc à une source exogène particulièrement riche en Sr radiogénique, de signature 0,7166. Les différences entre les deux modèles n'induisent pas de changement majeur des signatures des sources, qui varient de 0,7113 à 0,7166 avec un  $D_{Sr}$  constant, contre 0,7110 à 0,7178 avec des coefficients  $D_{Sr}$  variables (Tab. IV. 5. et Fig. IV. 18.).

Une ou plusieurs sources de Sr de signature(s) isotopique(s) élevée(s) ( $> 0,711$ ) a (ont) fourni de 30 % à plus de 80 % du Sr contenu dans Vil-stm9. L'hypothèse d'une source océanique marquée peut être rapidement écartée, car celle-ci est homogène et de signature isotopique actuelle 0,7091 (SPOONER, 1976). De plus, les analyses actuelles dans la grotte de Villars montrent que les aérosols marins contribuent pour moins de 5 % au Sr dissous dans les eaux d'infiltration (BAKER et al., 2000). La contribution de sources terrigènes est donc probable, soit à partir de l'altération des roches magmatiques du Massif Central qui affleurent à quelques kilomètres de la grotte (et dont l'érosion a recouvert le karst de Villars dans le passé), soit à partir de poussières du Sahara, dont la signature peut dépasser 0,720 et varie selon le mode d'altération des minéraux contributeurs (COLE et al., 2009). Les indices d'humidité au Sahara ont varié au cours du MIS3, de façon synchrone des SST de l'Atlantique Nord-Est (TJALLINGII et al., 2008). Ainsi il est possible que la signature de la contribution des poussières d'Afrique du Nord ait variée selon les phases des cycles de DO. Toutefois, la gamme et la variabilité des sources exogènes de Sr sont remarquablement différentes entre les sites de Chauvet (Tab. IV. 2.) et Villars (Tab. IV. 5 et Fig. IV. 18.). Ceci pourrait provenir d'une différence de source majoritaire entre ces deux sites, ce qui remet en cause un impact majeur du flux de poussières saharien vers l'Europe de l'ouest sur la signature exogène en Sr. Il est donc possible qu'à Villars une source locale de Sr très radiogénique présente comme relique dans le karst de Villars contribue aux signatures élevées enregistrées dans les spéléothèmes de la grotte.

Les variations de la signature isotopique et de la concentration en Sr à Villars au cours des cinquante derniers millénaires sont présentées à partir des mesures effectuées sur Vil-stm9, Vil-stm11 et des dépôts modernes (Figure IV. 19.). Elles montrent l'opposition entre la concentration en Sr, sensible à la variabilité rapide et ne montrant pas de tendance à long terme et le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , peu sensible à la variabilité rapide mais montrant une

évolution assez continue de 0,711 il y a 50 ka à 0,709 aujourd'hui. Ainsi les isotopes du Sr n'apparaissent pas ici à Villars être un traceur des changements climatiques locaux de type D-O. L'évolution au cours du temps du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  semble être gouvernée par les variations de signature de la (ou des) source(s) externe(s) de Sr. Plusieurs pistes d'interprétation sont ici proposées:

- la tendance à long-terme que constitue la chute quasi-régulière du  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sur la période 50 - 0 ka) peut caractériser le type d'érosion des sources exogènes. Ceci nécessite donc une étape d'identification géographique et géologique de ces sources;
- associés aux conditions de température et de précipitation, les types de sol et de couverture végétale doivent évoluer au cours des cycles climatiques. Le niveau d'acidité de ces sols évoluent avec cette couverture végétale et donc cela peut expliquer les changements isotopiques observés avec des valeurs plus faibles pour des sols plus acides pendant la phase chaude et humide actuelle: la phase carbonatée de signature plus faible en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  contribuerait de façon plus importante au Sr des eaux d'infiltration;
- en enlevant la tendance long-terme, le signal tend à montrer une variation rapide du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (Fig. IV. 19.). En effet, les principales améliorations du climat que sont les débuts du DO-12, du DO-8 et de l'Holocène semblent accompagnées d'une chute détectable de ce ratio de 0,0002 à 0,0005, qui pourrait être lié à des débuts de changement vers l'installation de végétation adaptée à des conditions plus tempérées.

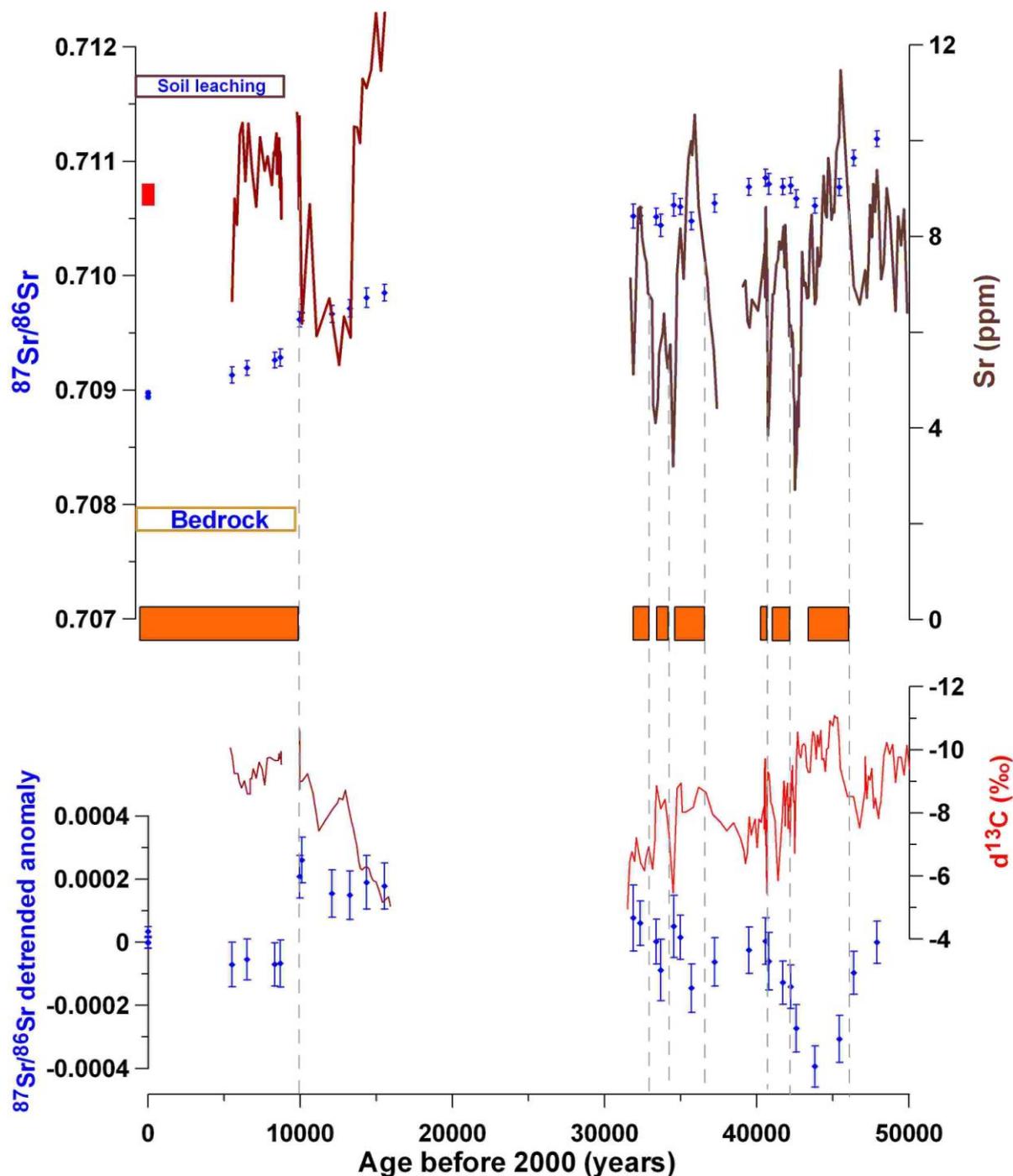


Figure IV. 19.: en haut: changements des teneurs en Sr et du rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dans Vil-stm9, Vil-stm11 et dans les dépôts modernes de Villars. Les barres d'erreur sur le ratio  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sont calculées à  $2\sigma$ . La gamme de valeurs en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  du calcaire encaissant est indiquée par le rectangle beige proche de 0,7075 (« bedrock »), et celle d'un lessivage de sol de Villars est indiquée par le rectangle situé à environ 0,7114 (« soil leaching »). En bas: valeurs de l'anomalie en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (bleu) par rapport à la tendance linéaire globale entre les dépôts âgés de 50 ka et ceux modernes. Les profils en  $\delta^{13}\text{C}$  de Vil-stm11 (en brun (GENTY et al., 2006)) et de Vil-stm9 (en rouge (GENTY et al., 2003b)) sont tracés. Les rectangles en orange indiquent les périodes plus chaudes et/ou humides délimitées grâce aux profils en Sr et  $\delta^{13}\text{C}$ .

Les échantillons de Vil-stm9, placés sur le graphique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = f(1/\text{Sr})$  (Figure IV. 20.) n'indiquent aucune corrélation claire qui serait synonyme de mélange binaire entre le calcaire encaissant et une source exogène. Ceci peut s'expliquer soit par la présence d'au minimum de deux sources exogènes dont la contribution respective a varié au cours du temps, soit par le changement du type de lessivage d'une même source (LI et al., 2005). La faible variabilité de l'isotopie du Sr et son absence de corrélation avec le niveau de Sr tend à montrer que les changements de concentrations en Sr sont majoritairement affectés par le fonctionnement interne du karst, et donc pour le cas d'un élément soluble comme le Sr par les processus de dissolution/précipitation. Un modèle simple de précipitation de calcite secondaire sur les parois du réseau karstique peut expliquer la forte variation de Sr à isotopie constante (Figure IV. 21.). La présence de précipitation de calcite en amont (PCP) est fortement suggérée actuellement pour les eaux de la grotte de Villars (chapitre III.). De la calcite secondaire appauvrie en Sr ( $\text{Sr} \sim 10 \text{ ppm}$ ) par rapport à l'encaissant ( $\text{Sr} = 80 \text{ ppm}$ ) est déposée sur les parois du réseau karstique. Suivant le climat, le niveau moyen de recharge est plus au moins haut, ce qui signifie que la dissolution a lieu dans la partie supérieure où l'encaissant est à nu en période humide et plus bas dans la partie où la calcite secondaire est déposée en période sèche (Fig. IV. 21.). L'eau d'infiltration acquiert dans le premier cas un rapport Sr/Ca de  $2 \cdot 10^{-4}$  et de  $6 \cdot 10^{-5}$  dans le second, ce qui lors de la précipitation de la stalagmite en aval donne lieu à de la calcite à environ 8 ppm en période humide et environ 2,4 ppm en période sèche (Figure IV. 21.). Ces concentrations correspondent au maxima et minima de Sr mesurés dans Vil-stm9 et Vil-stm27. Ce processus affecte aussi les autres éléments solubles comme Mg et Ba qui augmentent généralement à chaque fois que Sr augmente (Figure IV. 16.). Mais Mg et Ba sont affectés par d'autres processus comme la variation de la source exogène pour Ba et d'autres manifestations du temps de résidence de l'eau pour Mg.

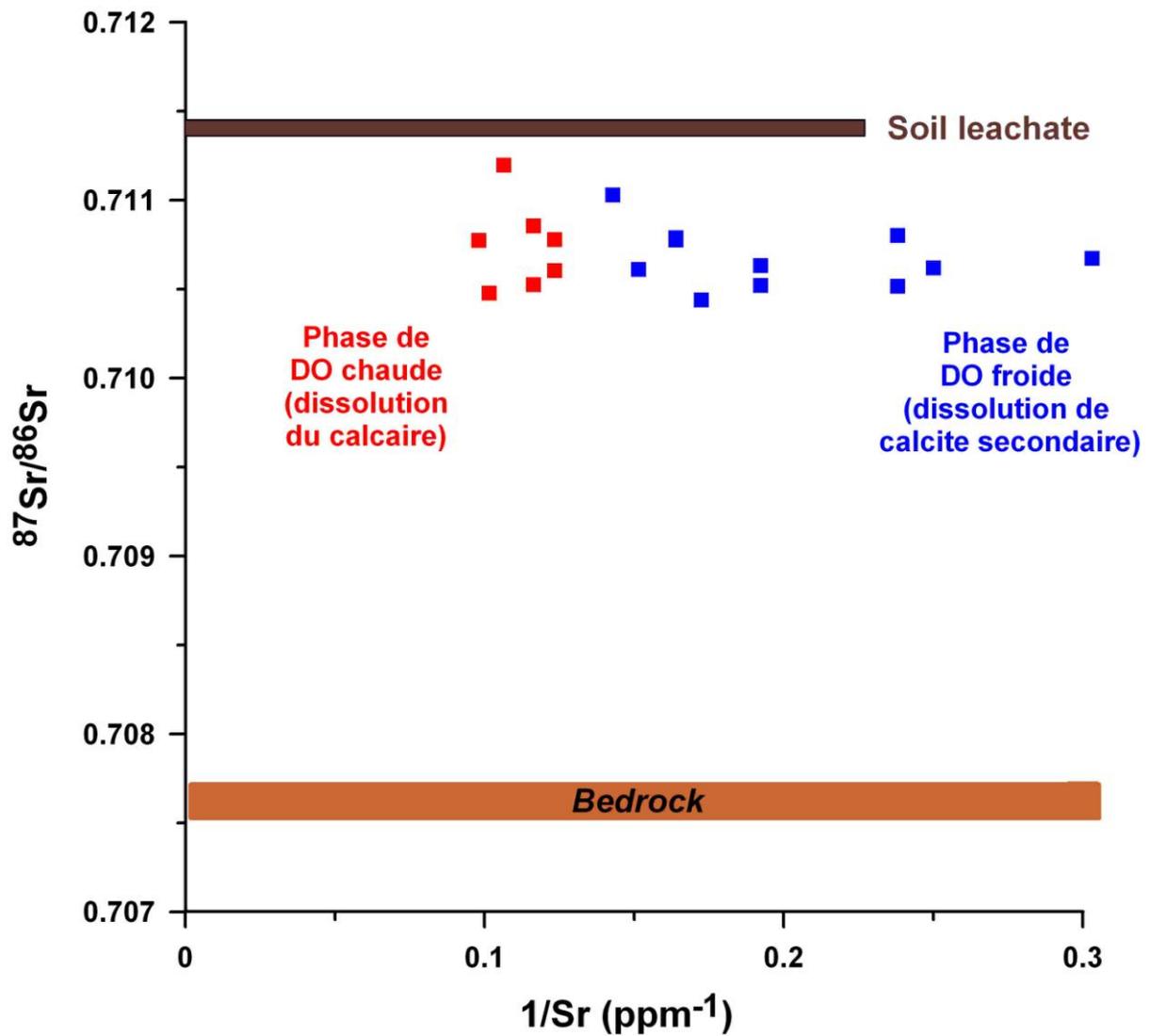


Figure IV. 20.: représentation graphique du rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en fonction de l'inverse des concentrations en Sr ( $1/\text{Sr}$ ) pour Vil-stm9. Les échantillons correspondant aux phases chaudes des D-O sont indiqués en rouge et ceux correspondant aux phases froides en bleu. La gamme de signature de l'encaissant est marquée en brun (bedrock) et celle des lessivages de sol en marron foncé (soil leachate). Aucune corrélation linéaire significative ne ressort des échantillons de Vil-stm9.

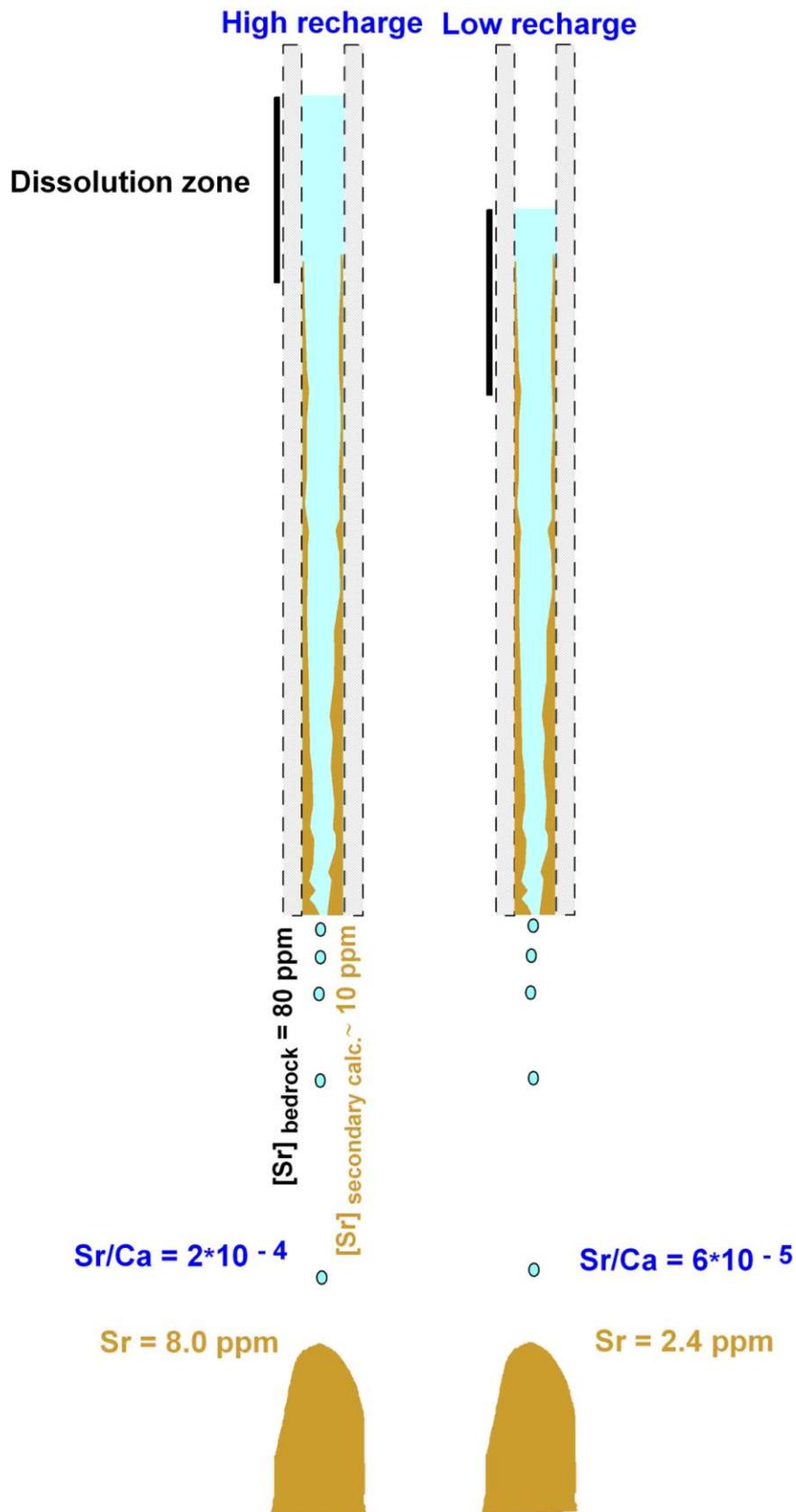


Figure IV. 21.: schéma d'interprétation de la variation de la concentration en élément trace (ici Sr, auquel on attribue un coefficient de partition  $D_{Sr} = 0,1$ ) selon l'intensité de la recharge karstique. Le niveau de Sr dans les eaux d'infiltration à la sortie du karst dépend du pourcentage de dissolution ayant affecté le calcaire encaissant riche en Sr et la calcite secondaire pauvre en Sr.

#### **IV. 2. 4. Interprétation paléo-climatique et paléo-environnementale des profils en éléments traces et isotopes stables pour les stalagmites du stade MIS 3 à Villars - comparaison avec d'autres enregistrements paléo-climatiques régionaux et mondiaux.**

L'interprétation des variations des éléments majeurs et traces n'est pas équivoque ; alors que l'ensemble des processus physiques majeurs contrôlant les variations des  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  sont connus (MCDERMOTT, 2004), ce n'est pas le cas pour les éléments traces. Les conclusions que l'on peut ici tirer des variations élémentaires se fonde sur:

- 1) la traduction des processus déjà cités dans la bibliographie;
- 2) la relation entre éléments traces et isotopes stables et entre les éléments traces eux-mêmes;
- 3) la comparaison avec des reconstructions paléo-climatiques quantitatives de sites proches de la grotte de Villars;
- 4) la comparaison entre les concentrations des dépôts modernes de la grotte de Villars et les concentrations mesurées dans les spéléothèmes anciens.

Les variations élémentaires en Sr et Ba à long terme (échelle inter-millénaire) ont pu être corrélées à d'autres traceurs géochimiques mieux connus comme le  $\delta^{13}\text{C}$  et aux variations climatiques sur des périodes de fort changement climatique, comme la dernière déglaciation à la grotte Chauvet en Ardèche (BOURDIN et al., 2011) ou en Nouvelle-Zélande (HELLSTROM and MCCULLOCH, 2000). Dans ces deux enregistrements, les concentrations en Sr et Ba sont fortement corrélées ( $R^2 = 0,72$  et  $0,81$  respectivement) et sont plus élevées lors des périodes plus chaudes et humides, comme l'Holocène ou le B-A, que lors de la période glaciaire plus froide et sèche.

Pour Vil-stm9 et Vil-stm27, Sr et Ba sont seulement faiblement corrélés ( $R^2 = 0,27$  et  $0,17$  respectivement) essentiellement à cause du décalage du Ba pendant le DO-12; si leur variation respective au sein de chaque événement diffère (notamment pour les év. A et B), ils les enregistrent globalement de façon similaire (cf. IV. 2. 2.). Plusieurs indices permettent de conclure que les valeurs élevées en Sr et Ba correspondent, ici aussi à Villars, aux périodes chaudes et humides que sont les interstades du MIS 3:

- 1) les valeurs élevées en Ba et surtout en Sr sont synchrones des excursions négatives des  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  (Fig. IV. 17). Cela se produit lors des interstades dans Vil-stm9 & 27 comme déjà discuté pour une autre stalagmite de Villars (GENTY et al., 2003b; WAINER et al., 2009). Il est ainsi possible d'identifier les événements A au DO-12, le C au DO-10, le D au DO-8, et le E au DO-7;
- 2) il existe une correspondance marquée entre le rythme des variations élémentaires en Sr et celui des cycles de DO enregistrés au Groenland, marqué par une forte irrégularité d'apparition des interstades. Cette absence de cyclicité peut être utilisée pour déterminer des correspondances entre archives, en évitant les erreurs de datation absolue: il suffit de raisonner sur les intervalles entre les DO et de les comparer à ceux entre les événements marqués par le Sr. En tenant compte de la durée exceptionnellement longue des DO-8 et DO-12, soit environ 2,7 et 3,5 ka selon la dernière chronologie des carottes de glace GICC05 (ANDERSEN et al., 2006; SVENSSON et al., 2008), et en associant les événements A au DO-12, B au DO-11 ; C au DO-10, le rebond du Sr à 39,2 ka au DO-9, le D au DO-8, le E au DO-7, le F au DO-6 et le G' au début du DO-5, on trouve une forte corrélation ( $R^2 = 0,8$ ) entre la durée des cycles des D-O 6 à 13 et celle des variations du Sr entre 32 et 50 ka. Enfin, en terme d'amplitude du signal, les valeurs maximales atteintes par les teneurs en Sr lors des év. A et D correspondent aux pics de

température (HUBER et al., 2006) et d'accumulation (SVENSSON et al., 2008) atteints à NGRIP lors des DO-12 et DO-8 (Fig. IV. 22). Les premières correspondances établies visuellement dans le paragraphe précédent sont confirmées et peuvent donc être étendues à l'ensemble du profil;

- 3) les concentrations en Sr de quatre dépôts modernes de la grotte de Villars sont comprises entre 8,8 et 10,6 ppm, soit une gamme de concentration proche des valeurs maximales atteintes sur les profils de Vil-stm9 et Vil-stm27. Ces valeurs sont atteintes au moins par une des stalagmites lors des év. A, C, D, E, F et G, et même dépassées de façon significative par Vil-stm9 & 27 lors du DO-12, avec des concentrations respectivement de 11,6 et 11,3 ppm. La similitude des pics de concentrations en Sr lors du MIS3 avec les concentrations de la période chaude et humide actuelle, confirment l'association entre les maxima de Sr et les interstades.

Il est plus difficile d'associer directement les niveaux de Mg aux périodes climatiques car la relation entre les variations de Mg et celles du Sr, du Ba ainsi que du  $\delta^{13}\text{C}$  varie au cours du profil, notamment dans Vil-stm9 (Fig. IV. 14). En effet, les sursauts en Mg coïncident généralement avec ceux en Sr et Ba (sauf au début du DO-12), mais la tendance globale ascendante des concentrations en Mg ne se retrouve pas dans l'évolution à moyenne stable du Sr et s'oppose à la baisse du niveau moyen en Ba après 42 ka. La seule variable qui reproduit le saut de Mg dans une gamme de concentration supérieure après 38 ka est le taux de croissance, qui devient faible autour de ce même âge.

Il est désormais utile de chercher quels processus physiques liés au climat contrôlent les différences entre les profils de Mg, Ba et Sr à Villars et de tenter de séparer l'influence de la température de celle des précipitations. Pour répondre à ces questions, les données en

éléments traces obtenues dans ce travail à Villars ont été comparées avec les enregistrements de température et de précipitation les plus proches possibles du site.

#### **IV. 2. 5. Comparaison des données en éléments traces obtenues au stade MIS3 pour la grotte de Villars avec d'autres enregistrements paléo-climatiques régionaux et mondiaux**

Les signaux en Sr, Ba et Mg ont été ici comparés à deux types d'enregistrements:

- 1) des archives proches (< 500 km) considérées comme synchrones et ayant été témoins de variations climatiques similaires de celles observées à Villars. Grâce au développement des traceurs géochimiques utilisés dans les paléo-archives comme les carottes marines ou lacustres, les paramètres climatiques comme la pluviométrie annuelle, la température moyenne du mois le plus chaud ou le plus froid sont directement indiqués. Ceci nous permet de tester l'influence possible des variations de température et de pluviométrie sur les profils obtenus en éléments traces;
- 2) des archives plus lointaines dans l'Hémisphère Nord ou sur le reste du globe. Ces enregistrements restent parfois qualitatifs en termes de paramètres climatiques. La comparaison ici faite porte alors sur la recherche de correspondance entre les manifestations des changements climatiques globaux et, une fois la correspondance établie, sur le synchronisme et la durée des événements climatiques.

##### ***IV. 2. 5. 1. Comparaison avec les sites les plus proches***

Les enregistrements proches de Villars et à haute résolution (Figure IV. 21.) sont:

- 1) les reconstitutions réalisées à partir des pollens du lac du Velay (température du mois le plus froid, précipitation moyenne annuelle), situé à environ 300 km à l'Est de Villars (CHEDDADI et al., 2005);
- 2) des assemblages de foraminifères de la carotte de la baie de Biscaye MD 04-2845 (température moyenne), à environ 300 km à l'Ouest de Villars (SANCHEZ GOÑI et al., 2008);
- 3) des assemblages polliniques du lac de Monticchio dans le Sud de l'Italie (ALLEN et al., 1999; BRAUER et al., 2000).

Ces profils ont l'avantage de présenter une résolution suffisante (~ 200 ans) permettant la comparaison des événements climatiques.

Les enregistrements de la température du mois le plus froid (Tcm) et de précipitation (P) du Velay montrent une forte variabilité climatique (de -15 à 0 °C et de 300 à 800 mm/yr respectivement), avec une fréquence élevée (plus de 12 événements pour T et P) rendant difficilement corrélable cet enregistrement aux événements de DO observés ici à Villars (Fig. IV. 22.). Par exemple, le DO-12, événement majeur de la période 50 - 31 ka tant par sa durée que par son amplitude au Groenland et fortement marqué par le Sr à Villars, ne correspond dans le Velay à aucune variation particulièrement marquée de P et de Tcm (Fig. IV. 22.). Deux pics synchrones de P et Tcm à 47 et 44 ka, ressortent mais leur durée de 1 - 2 ka semble trop courte pour qu'ils puissent correspondre chacun seulement au DO-12. La correspondance avec le DO-8 n'est pas plus aisée, deux ensembles de pics pouvant être la manifestation de cet autre événement très marqué dans l'Atlantique Nord. En admettant que les variations climatiques enregistrées dans le Velay sont proches de celles qu'a connues le site de Villars, il est difficile de conclure sur la proximité entre le profil de teneur en Sr et les changements de température et de précipitation reconstitués à partir des pollens. Il est

également possible que les conditions plus continentales et plus en altitude du Velay font que les changements qui y sont enregistrés divergent de ceux perçus à Villars, ou encore que les reconstitutions palynologiques aient des biais notamment de datation.

Les assemblages de foraminifères de la carotte MD 04-2845 sont principalement influencés par les changements climatiques de l'Atlantique Nord. On peut distinguer sur la reconstitution de température de cette carotte tous les événements du DO-12 au DO-5 à l'exception du DO-9, similairement au profil en Sr de Villars. Malgré la baisse de résolution au niveau des DO-9 à 11, les durées des événements du Sr et de la carotte MD04-2845 sont comparables, avec de longs DO-8 et DO-12, puis des DO-10 et DO-11 moyennement longs et enfin des DO 6 et DO-7 plus courts. Les amplitudes des événements de la carotte sont assez stables et si le DO-12 est marqué par une amplitude maximale de 12 °C, les DO-8, DO-10 et DO-11 ont une amplitude assez constante, proche de 10 °C, contrairement au signal Sr de Villars, qui marque particulièrement les DO-8 et DO-12. En admettant que le signal de température moyenne de la carotte MD 04-2845 soit représentatif de celui à Villars, le signal Sr tend à bien enregistrer les cycles des paléo-températures mais pas de manière proportionnelle. D'autres variables comme le changement d'humidité, la saisonnalité de la recharge et plus généralement le fonctionnement du karst pourraient expliquer la différence de signal. Enfin, il est possible qu'il y ait des différences entre les températures de surface de l'océan et la température atmosphérique à Villars.

L'enregistrement pollinique du lac de Monticchio situé dans le Sud de l'Italie, à 1500 km au Sud-Est de Villars, met en évidence l'évolution du climat dans une région soumise à l'influence atlantique mais aussi méditerranéenne. L'évolution des pollens d'arbres tempérés montre que deux périodes sont marquées par l'expansion de ces taxons caractéristiques de périodes suffisamment chaudes et humides: la première entre 44 et 38 ka avec une abondance allant jusqu'à 50 % puis une, plus atténuée, entre 36 et 34 ka avec une

abondance atteignant 30 % (Figure IV. 22.). Cette évolution de 46 à 30 ka montrant une tendance vers des conditions de plus en plus froides et sèches est reproduite par la tendance à la hausse du  $\delta^{13}\text{C}$  à Villars sur la même période indiquant aussi des conditions plus froides et sèches (GENTY et al., 2010). Le profil en Sr ne reproduit pas cette tendance, ce qui pourrait impliquer soit que le Sr est contrôlé par une combinaison de facteurs de température et de précipitation différente de celle contrôlant le  $\delta^{13}\text{C}$ , soit que d'autres facteurs jouent significativement à long terme.

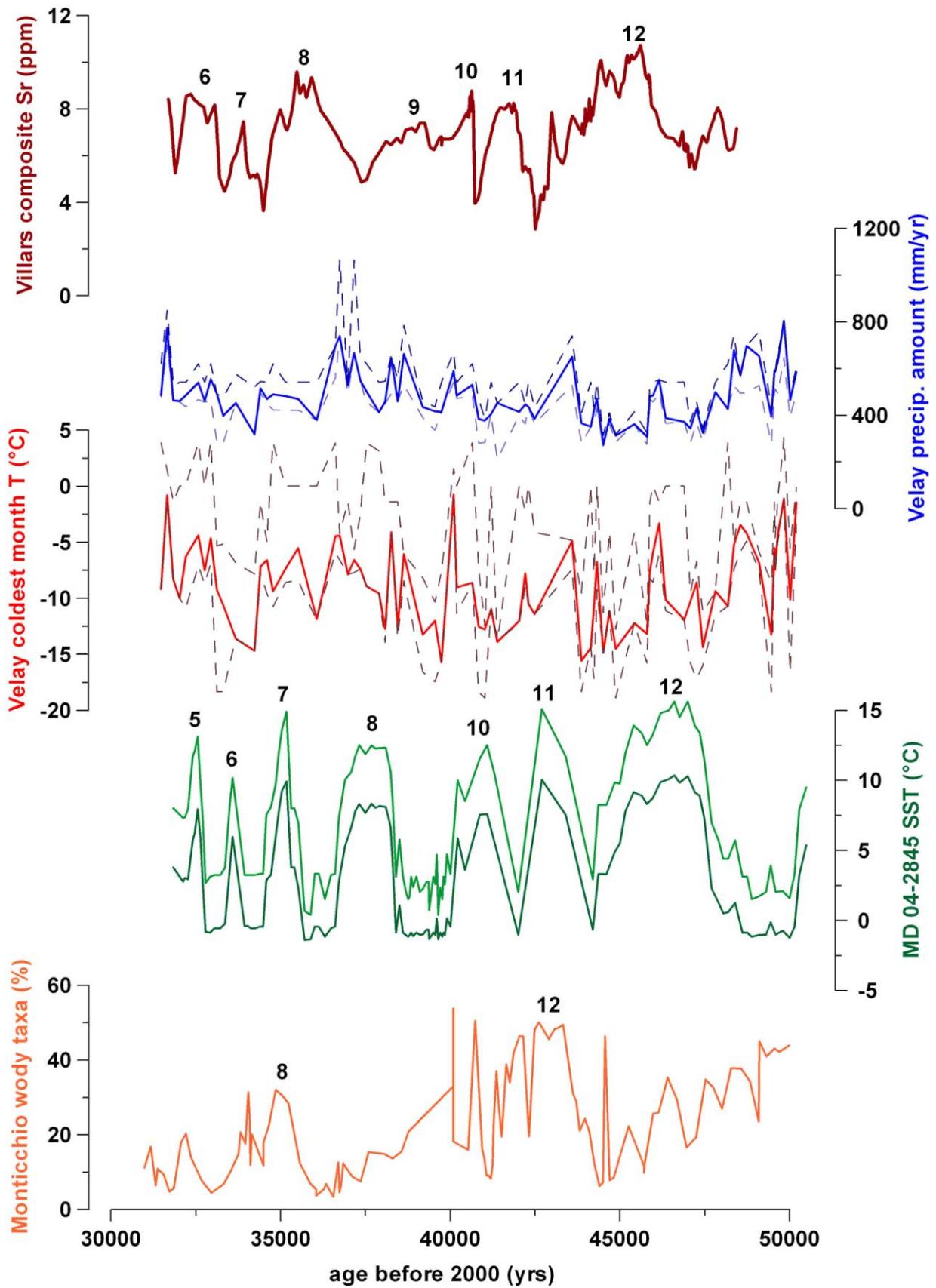


Figure IV. 22.: comparaison des enregistrements en éléments traces de Villars avec les reconstructions quantitatives régionales de Monticchio (ALLEN et al., 1999), du Velay (CHEDDADI et al., 2005), et de la carotte Atlantique MD04-2845 (SANCHEZ GOÑI et al., 2008).

#### *IV. 2. 5. 2. Comparaison avec les sites lointains*

Les enregistrements climatiques continentaux et océaniques ont montré que les événements de DO découverts au Groenland avaient leur contrepartie dans des zones de l'hémisphère Nord très éloignées de l'Atlantique Nord, comme les zones subtropicales du Pacifique Ouest (WANG et al., 2001) ou le Moyen-Orient (BAR-MATTHEWS et al., 1999). Le profil en Sr de Villars est comparé aux enregistrements à très haute résolution de la température à NGRIP (HUBER et al., 2006), du  $\delta^{13}\text{C}$  de spéléothèmes de la grotte de Sofular située au nord de la Turquie (FLEITMANN et al., 2009) et au  $\delta^{18}\text{O}$  de spéléothèmes des grottes de Soreq en Israel (BAR-MATTHEWS et al., 1999) et d'Hulu au Sud-Est de la Chine (WANG et al., 2001) (Fig. IV. 23.).

La correspondance du signal en Sr et des événements enregistrés par les profils de Sofular, NGRIP et Hulu est directe puisque les variations enregistrées ont été associées aux événements de DO. Il est donc possible de comparer DO par DO la réponse des traceurs selon la localité géographique, tout en gardant à l'esprit que leur signification diffère: traçage de la température pour NGRIP, de l'humidité pour Soreq et Hulu, et probablement une combinaison des deux pour le  $\delta^{13}\text{C}$  de Sofular ou bien pour la teneur en Sr à Villars. Le profil en  $\delta^{13}\text{C}$  de Sofular décrit avec précision les variations climatiques intra-DO et la précision de sa datation permet de caler strictement les durées des DO et leur âge absolu. La forme des DO à Sofular est remarquablement proche de celle du Groenland, avec toutefois quelques différences: le DO-12 a une amplitude plus faible (moins de 2 ‰), inférieure aux DO-8 et DO-11 et comparable aux DO-9 et DO-10 (Fig. IV. 23.). De plus, le DO-9 est bien marqué par une chute du  $\delta^{13}\text{C}$  de 2 ‰, proche de celle du DO-10 (ce qui n'apparaît pas à Hulu, NGRIP ni Villars). Enfin contrairement à NGRIP, pour le profil de Monticchio (Fig. IV. 22.) ou celui en  $\delta^{13}\text{C}$  à Villars (GENTY et al., 2003b; GENTY et al., 2010), aucune tendance vers une dégradation climatique n'est enregistrée au cours du MIS3 à Sofular. Au contraire, le  $\delta^{13}\text{C}$

atteint des minima records de - 10 ‰ au DO-8 et de - 9,5 ‰ aux DO-5 et DO-6. Les autres sites localisés dans les faibles latitudes comme les grottes de Soreq et d'Hulu montrent le même type d'événements humides particulièrement marqués entre 38 et 32 ka après l'événement de Heinrich 4 (H4). Le profil de Sr à Villars montre à la fois des caractéristiques proches de celui de NGRIP, avec un fort marquage des événements de DO-8 et DO-12 tout en masquant une réelle baisse du signal qui pourrait correspondre à des épisodes chauds et humides moins marqués. En cela le profil en Sr diffère de l'enregistrement en  $\delta^{13}\text{C}$ . Il est donc possible que l'utilisation de ces deux traceurs puisse aboutir à une différenciation des variations de paléo-températures d'une part et de paléo-précipitations d'autre part.

En conclusion, si la correspondance entre le profil de Sr et les enregistrements disponibles de la variabilité climatique du MIS3 est forte et montre clairement la réponse du Sr aux variations paléoclimatiques, il apparaît difficile à travers ce traceur d'estimer ou de quantifier le rôle joué par l'humidité par rapport à celui joué par la température. Cette difficulté à déconvoluer les effets de température et de précipitation à partir du signal en Sr provient essentiellement des problèmes de correspondances entre les enregistrements existants lesquels présentent d'une part des résolutions différentes et, d'autre part, sont dotés de modèles d'âge dont les incertitudes restent trop importantes pour précisément caler les variations événement par événement. Cette difficulté, comme souvent pour les reconstitutions paléo-climatiques, est également générée par des changements généralement en phase et relativement proportionnels de la température et de l'humidité. Cela complique ainsi l'attribution des extrema pour le Sr à l'un ou l'autre de ces deux facteurs. Pour pouvoir comprendre et *in fine* mieux attribuer quantitativement les signaux en Sr et  $\delta^{13}\text{C}$ , il apparaît utile après cette étude à Villars d'étudier une période de temps récente pendant laquelle des variations contrastées de la température et de précipitation ont été suivies et quantifiées.

L'analyse multi-élémentaire annuelle de dépôts carbonatés de ces dernières décennies est une approche qui pourrait nous permettre de mieux contraindre les effets respectifs de température et de précipitation sur les traceurs paléo-climatiques comme le Sr ou le  $\delta^{13}\text{C}$ .

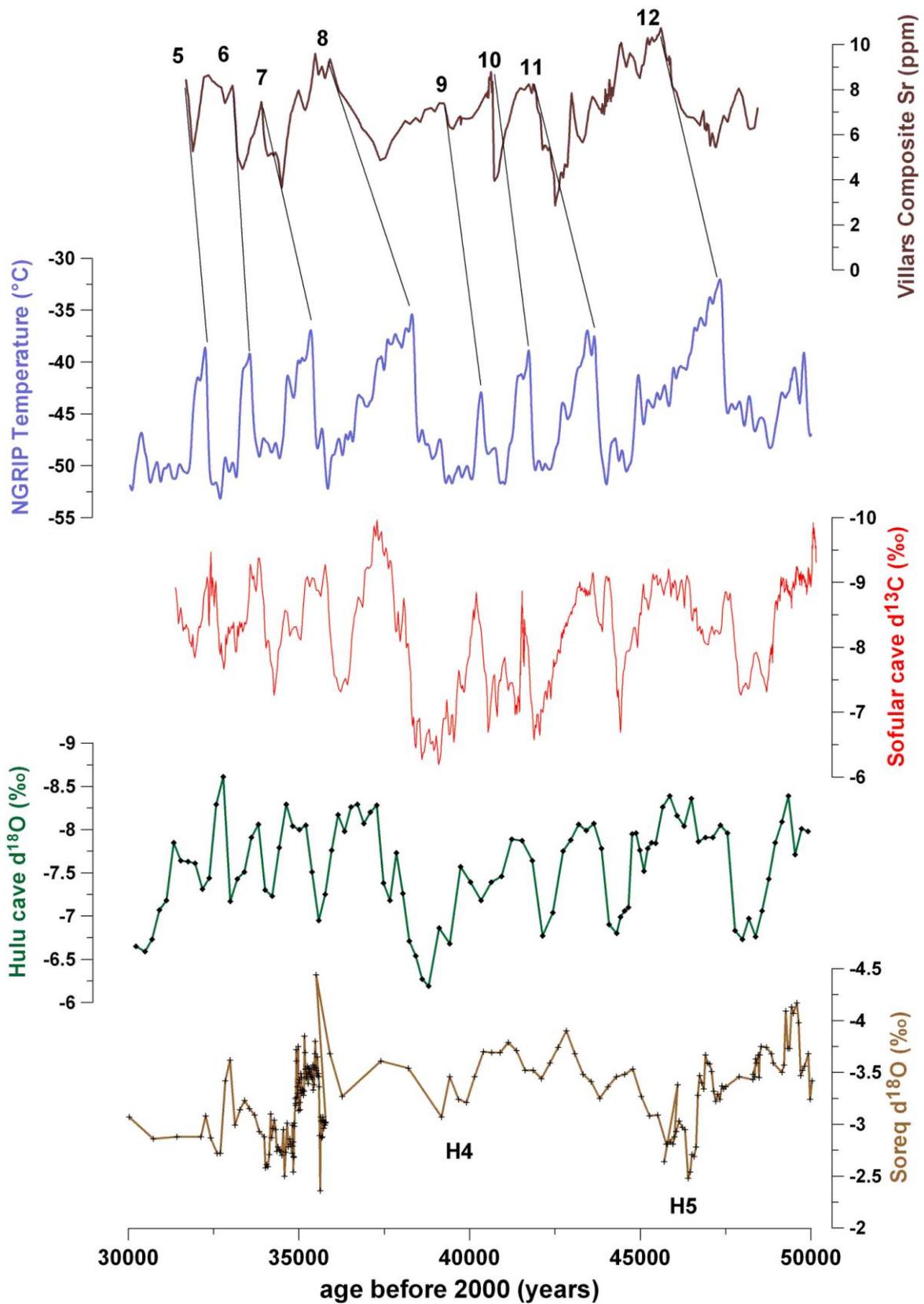


Figure IV. 23.: comparaison de l'enregistrement en Sr de Villars avec une reconstitution des paléo-températures à NGRIP et les profils isotopiques des grottes de Soreq (BAR-MATTHEWS et al., 1999), Sofular (FLEITMANN et al., 2009) et Hulu (WANG et al., 2001).

## **IV. 3. L'enregistrement haute résolution des 2000 dernières années à Villars**

### **IV. 3. 1. Présentation de la stalagmite Vil-stm1**

#### ***IV. 3. 1. 1. Description du site de prélèvement et de la stalagmite***

La stalagmite Vil-stm1 a été prélevée en 1993 dans le réseau sauvage de la grotte, dans un réseau peu profond (~ 10 m) actuellement situé sous une étendue de prairie en lisière de forêt. Elle était encore active lors de sa récolte comme l'indique l'état de son sommet lors de son prélèvement. Elle mesure 109,5 cm de longueur et environ 4 cm de largeur. Elle est constituée de calcite très claire montrant parfois des lamines de croissance poreuses, qui sont assez aplaties de part et d'autre de l'axe de croissance.

#### ***IV. 3. 1. 2. Modèle d'âge***

Ce spéléothème a poussé de 3100 ans jusqu'à nos jours comme le confirme la dernière date U-Th qui donne un âge de 130 ans à 10 cm du sommet (soit 995,5 mm/base) associée à un total de 87 lamines annuelles identifiées entre 1090 mm et 1042 mm/base. Sept âges U-Th mesurés à l'Open University (Milton Keynes, Royaume-Uni) (GENTY et al., 1999) associés au comptage des lamines dans la partie sommitale contraignent le modèle d'âge de la partie de la stalagmite qui nous intéresse ici: d'il y a 1800 à nos jours (Tableau IV. 6.).

Vil-stm1 a crû à un rythme moyen soutenu de 340 mm/ka, ce qui est élevé par rapport aux autres stalagmites étudiées et par rapport aux données de stalagmites couvrant la fin de l'Holocène en climat tempéré (MCDERMOTT et al., 1999; VERHEYDEN et al., 2000). En revanche, dans le cadre de la grotte de Villars, la plupart des dépôts de ces dernières années

dans les galeries inférieures atteignent des vitesses de croissance proches de 1 mm/an. Le modèle d'âge de Vil-stm1 met en évidence trois périodes de croissance moyenne comprise entre 120 et 250 mm/ka: de 1990 à 1250 ans, de 1140 à 685 ans et de 530 à 130 ans. Celles-ci alternent avec des épisodes de croissance rapide (de 0,8 à 1,2 mm/ka) qui durent environ un siècle, de 1250 à 1140 ans, de 685 à 530 ans et de 130 ans à aujourd'hui (Fig. IV. 24.). La résolution des âges U-Th n'est pas assez fine pour délimiter précisément les périodes de croissance très favorable, mais Vil-stm1 possède le potentiel pour une reconstruction fine de son taux de croissance, grâce notamment à sa vitesse de croissance élevée, sa richesse en uranium relativement aux autres stalagmites de Villars, favorable à l'acquisition précise des datations absolues, et à la présence de ses lamines annuelles.

<b>distance / base</b> <i>(mm)</i>	<b>age U-Th (ans)</b> <i>(ans avant 2000)</i>	<b>erreur 2<math>\sigma</math></b> <i>(ans)</i>	<b>Laboratoire</b>	<b>Technique</b>
1083	14	5	LSCE	comptage de lamines
1053	77	5	LSCE	comptage de lamines
1038	93	5	LSCE	comptage de lamines
995.5	130	15	Open University	MC-ICPMS
896	530	15	Open University	MC-ICPMS
795	685	30	Open University	MC-ICPMS
735	1140	50	Open University	MC-ICPMS
605	1250	30	Open University	MC-ICPMS
503.5	1600	50	Open University	MC-ICPMS
403.5	1990	70	Open University	MC-ICPMS

Tableau IV. 6.: valeurs des âges U-Th et des comptages de lamines utilisés pour le modèle d'âge de Vil- stm1.

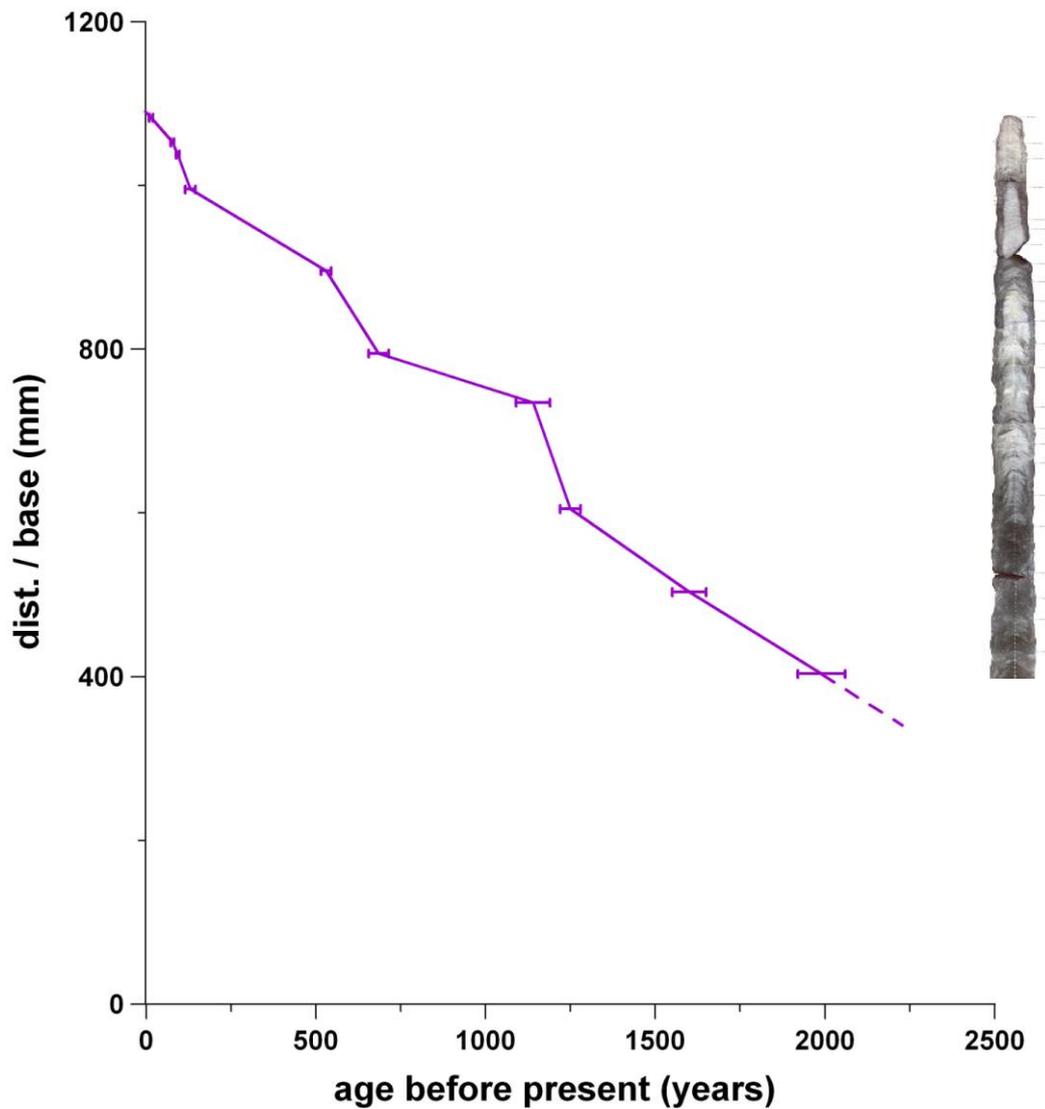


Figure IV. 24.: modèle d'âge de *Vil-stm1* de 2000 ans à aujourd'hui construit à partir d'âges U-Th et de comptage de lamines dans la partie sommitale (Tableau IV. 6.).

#### ***IV. 3. 1. 3. Enregistrement des éléments traces (ET) et des isotopes stables (IS)***

Les profils des ET et des IS (Fig. IV. 25.) sont constitués respectivement de 107 et 340 points entre 1,9 ka et aujourd'hui. Par conséquent, le profil des isotopes stables a une résolution supérieure, presque annuelle en période de croissance rapide et environ décennale pendant les trois phases de croissance modérée, alors que la résolution pour les ET est

comprise entre 3 et 12 ans en phase de croissance rapide, et de 30 à 60 ans en phase de croissance modérée.

Les concentrations en ET et les valeurs des isotopes stables dans Vil-stm1 permettent de séparer le profil en quatre périodes:

- la première période, qui va de 1,9 à 1,3 ka, est caractérisée par des concentrations de plus en plus faibles en ET (Na, Mg, Sr, Ba, U), fortes en REY et élevées en  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ , avec toutefois des fluctuations séculaires corrélées entre elle ; deux pics en ET se retrouvent dans la plupart des profils à 1,8 ka et entre 1,6 et 1,5 ka (Fig. IV. 25.);
- une deuxième période, durant de 1,15 à 0,7 ka, suit la plus forte transition du profil pour tous les paramètres considérés, nommée T1. Elle est marquée par une certaine stabilité des concentrations, à des valeurs élevées pour les ET et les IS, et au contraire faibles pour les REY. Une inflexion synchrone des valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  ainsi que de Na, Mg, Sr, Ba et U est toutefois remarquable à  $\sim 0,9$  ka;
- une troisième période survient après une deuxième transition T2 qui a lieu entre 0,7 et 0,55 ka, et se traduit par un retour à des concentrations plus faibles pour tous les ET et légèrement plus fortes pour les REY. La période dure jusqu'à 0,15 ka et se démarque par une évolution contrastée des paramètres. Ainsi, le  $\delta^{18}\text{O}$  et U et Ba sont variables mais ne montrent pas de tendance nette, alors que les niveaux en Mg, Sr,  $\delta^{13}\text{C}$  et surtout Na tendent à augmenter (Fig. IV. 25.);
- enfin la période moderne de 0,15 ka à nos jours est marquée par des variations rapprochées des ET et des IS et inversement pour les REY vers 0,15 - 0,10 ka. Les derniers points montrent pour tous les ET une tendance à l'augmentation vers des valeurs très élevées atteignant ou dépassant le maximum de la deuxième période.

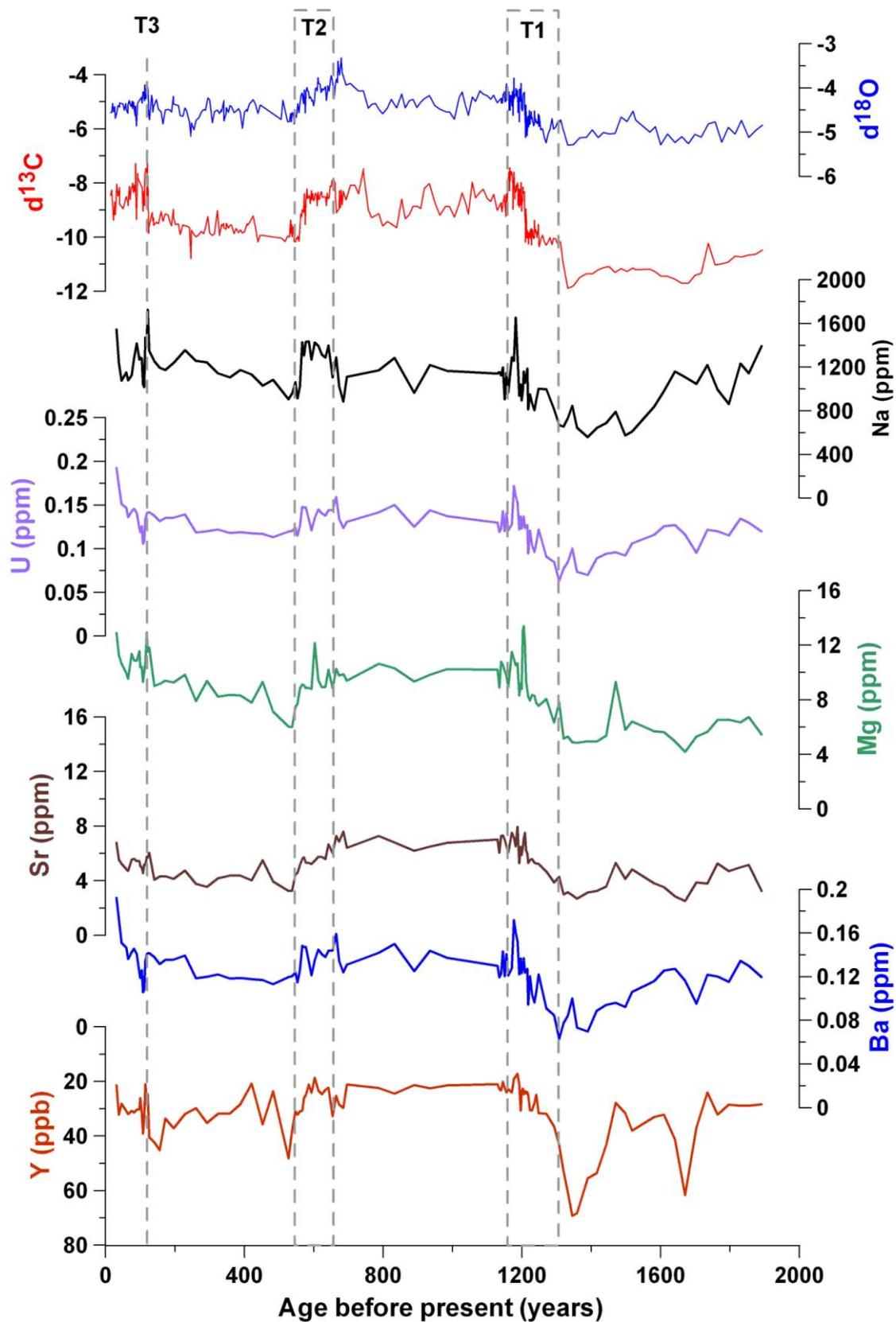


Figure IV. 25.: profils des isotopes stables (D. Genty, comm pers.) et des éléments majeurs et traces de la stalagmite Vil-stm1. Attention: l'échelle des concentrations est inversée pour Y.

La transition T1 est spécifiquement étudiée pour déterminer l'ordre de variation des paramètres. La date de milieu de transition est définie comme l'instant où la moyenne glissante du paramètre franchit la moyenne entre les valeurs correspondant aux périodes stables encadrant la transition. On utilise une moyenne glissante sur 100 ans appliquée aux paramètres re-échantillonnés de façon uniforme temporellement pour s'affranchir du biais lié aux variations de résolution (Fig. IV. 26.). La transition T1 apparaît comme synchrone pour les ET (sauf les REY) et le  $\delta^{13}\text{C}$  à  $1250 \pm 10$  ans, alors que les REY semblent varier plus tôt de quelques décennies à environ 1290 ans et le  $\delta^{18}\text{O}$  légèrement plus tard à 1230 ans. Ces légers décalages sont à considérer avec précaution car certains éléments ont une concentration variable au cours de la période pré-T1.

La transition T2 est peu marquée par Na, U et Mg, alors que Ba, Sr et les IS chutent et Y augmente entre 550 et 500 ans. Le  $\delta^{13}\text{C}$  et le  $\delta^{18}\text{O}$  enregistrent la transition T2 de façon marquée, chutant respectivement de 2 ‰ et de 1 ‰. Le  $\delta^{13}\text{C}$ , le Mg et l'Y retournent à des concentrations intermédiaires entre les périodes pré-T1 et post-T1 alors que les niveaux en  $\delta^{18}\text{O}$ , Ba et Sr reviennent à ceux de la période antérieure à T1.

On définit une troisième transition T3 marquée par l'augmentation synchrone des IS entre 125 et 120 ans et de certains ET comme Mg, Sr et Ba, et la chute de Y, entre 140 et 120 ans environ (Fig. IV. 25.). Les ET varient fortement pendant la période post-T3, et augmentent lors des dernières décennies (de 50 à 30 ans).

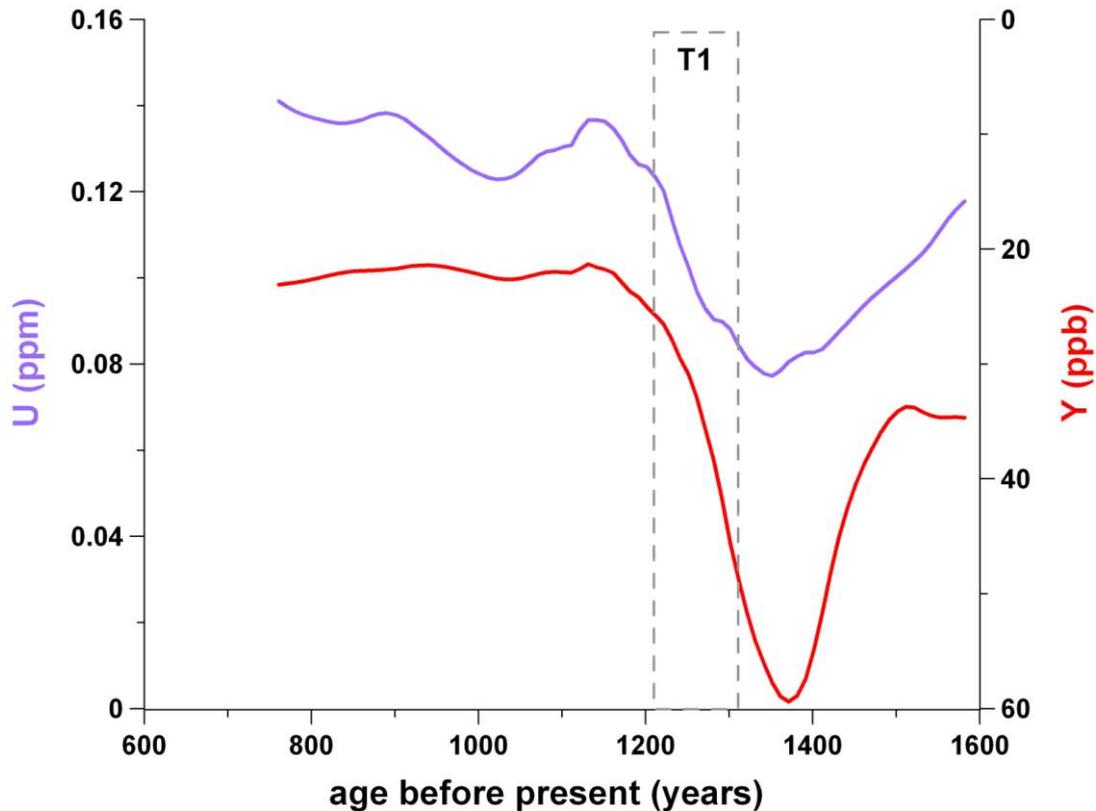


Figure IV. 26.: zoom sur la transition majeure T1 enregistrée par la stalagmite Vil-stm1. Les profils des éléments traces ont été lissés sur une fenêtre glissante de  $\pm 100$  ans.

Les coefficients de corrélation linéaires des ET entre eux ainsi qu'avec les IS par interpolation linéaire ont été calculés sur l'intégralité du profil (Tableau IV. 7.). Alors que tous les ET semblent covarier sur les profils certains sont fortement corrélés alors que d'autres sont très faiblement corrélés. Trois principaux groupes de traceurs sont corrélés entre eux:

- $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  ( $R^2 = 0,7$ );
- Sr et Ba ( $R^2 = 0,6$ );
- Mg, Na et U ( $R^2$  compris entre 0,58 et 0,61).

D'autre part, Y est anticorrélé notamment avec Ba et  $\delta^{13}\text{C}$  ( $R^2 = 0,52$  et  $0,42$  respectivement), et Sr et Ba sont assez fortement corrélés avec  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  (jusqu'à  $R^2 = 0,73$  entre Sr et  $\delta^{13}\text{C}$ ) (Tableau IV. 7.).

	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Na	Mg	Sr	Ba	U	Y
$\delta^{13}\text{C}$		0.70	0.36	0.39	0.73	0.52	0.43	-0.42
$\delta^{18}\text{O}$			0.30	0.25	0.45	0.45	0.32	-0.36
Na				0.60	0.38	0.25	0.58	-0.32
Mg					0.35	0.14	0.61	-0.26
Sr						0.60	0.42	-0.37
Ba							0.33	-0.52
U								-0.31
Y								

Tableau IV. 7.: coefficients de corrélation entre les paramètres étudiés. Les données des isotopes stables, résolues plus finement, ont été linéairement interpolées aux cotes des éléments traces pour obtenir ces coefficients de corrélation. Les coefficients supérieurs à 0,6 apparaissent sur fond gris foncé, et ceux compris entre 0,4 et 0,6 sur fond gris clair.

#### IV. 3. 1. 4. Enregistrement des REY

Les terres rares étant faiblement concentrés dans Vil-stm1, la plupart sont proches de leur limite de quantification et l'erreur analytique peut atteindre plusieurs dizaines de pourcents. Toutefois, le fait que les spectres de REY du spéléothème soient relativement peu bruités et l'existence d'une forte corrélation entre Y et les REE a justifié de présenter leurs caractéristiques.

Les concentrations en REE (sauf Ce) sont fortement corrélées à celles de Y. Les spectres de REY sont donc parallèles, et proches de celui de la moyenne de l'encaissant sauf en ce qui concerne le Ce, dont l'anomalie est variable (Figure IV. 27. et IV. 28.). Les valeurs prises par Ce/Ce\* sur le profil de Vil-stm1 sont comprises systématiquement entre 0,10 et 0,37 et sont donc inférieures à la gamme de valeurs de l'encaissant (0,35 – 0,47), sauf pour deux points à 1200 ans et 100 ans particulièrement riches en Ce. Le déficit en Ce est toutefois beaucoup moins marqué que dans les autres stalagmites de Villars étudiées. Ce/Ce\* semble évoluer au cours de certaines des transitions décrites, et être anticorrélée globalement avec la

concentration en REY:  $Ce/Ce^*$  est faible avant T1 (entre 0,10 et 0,15), augmente pendant T1 et reste élevée (environ 0,20) jusqu'à T2 au cours de laquelle elle oscille puis redescend à moins de 0,15 pour remonter pendant T3 et jusqu'à la période moderne à des valeurs élevées (entre 0,15 et 0,30). Les autres rapports caractéristiques des REY ne présentent pas d'évolution marquante.

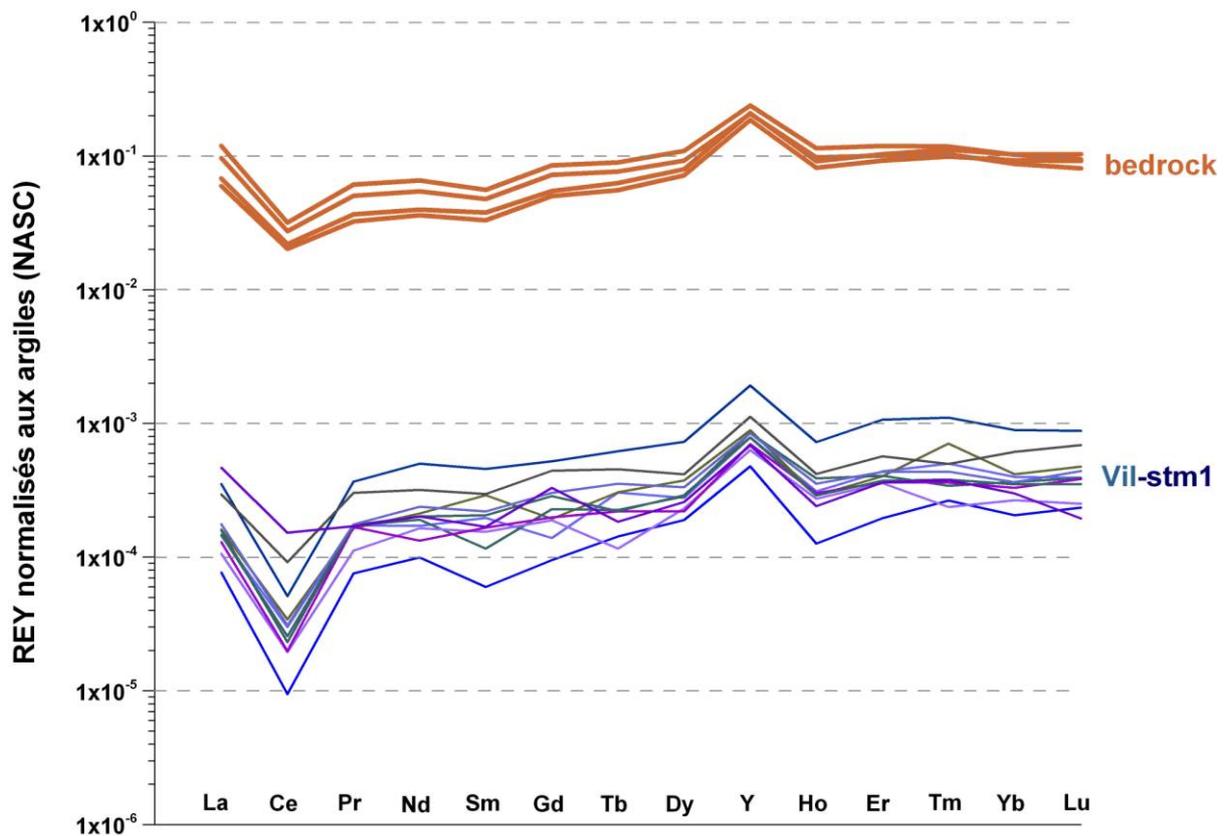


Figure IV. 27.: spectres des REY de quelques échantillons de Vil-stm1 et spectre de quatre échantillons d'encaissant de la grotte de Villars. Malgré une erreur analytique importante affectant les REY les moins abondants, la signature de l'encaissant est toujours reconnaissable dans les spectres de Vil-stm1.

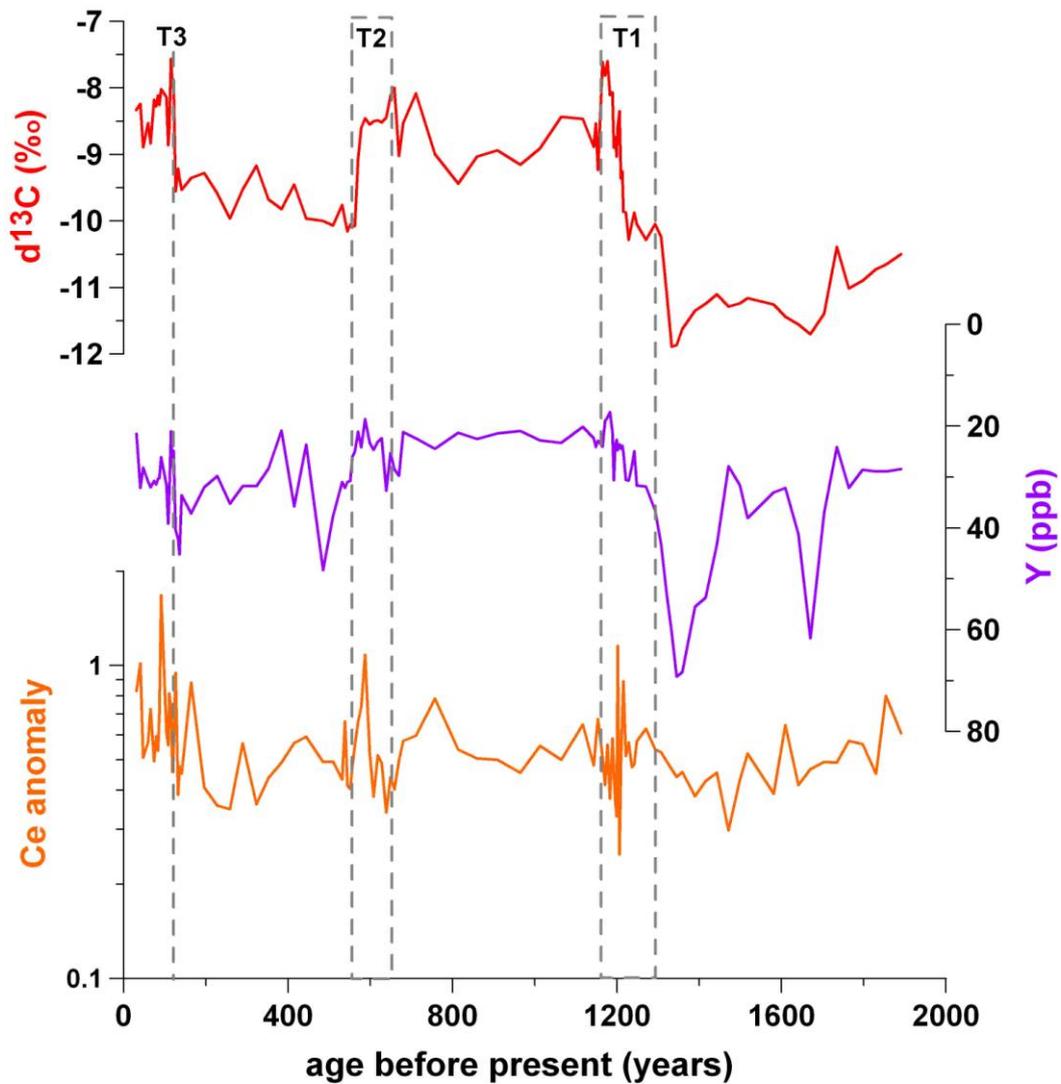


Figure IV. 28.: profils de l'anomalie en cérium (en orange) et de l'yttrium (en violet) pour Vil-stm1. La composition isotopique en  $\delta^{13}\text{C}$  (en rouge) est tracée comme repère.

#### IV. 3. 1. 5. Interprétation des profils en éléments traces et en isotopes stables

- Implication des fortes corrélations observées entre les traceurs

Au premier ordre, les variations des ET, et des IS sont tous corrélés, ce qui est différent des profils obtenus dans les stalagmites plus anciennes de la grotte de Villars. Il est

donc possible qu'ici un seul paramètre soit responsable de la variation de tous les ET, voire des IS également:

- le taux de croissance variable ne semble pas être la cause majeure de la variabilité des ET pour les raisons suivantes: 1) le taux de croissance n'est pas corrélé aux variations des ET; 2) les périodes de croissance rapide semblent liées aux transitions T1, T2 et T3, mais celles-ci correspondent à des sens de variations différents (hausse des ET pendant T1 et T3 et baisse pendant T2); 3) contrairement aux stalagmites étudiées précédemment, il existe une corrélation positive entre tous les éléments majeurs, ce qui ne plaide pas pour un contrôle cristallographique;
  - un changement des conditions d'évaporation auxquelles sont soumises les eaux d'infiltration pourrait provoquer les changements simultanés des  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ . En revanche, les phénomènes d'évaporation ne modifient pas les rapports ET/Ca dans l'eau et n'ont donc pas d'effet direct sur la concentration en ET dans le spéléothème précipité à partir de cette eau.
  - tous les ET de coefficient de partition inférieur à 1 sont corrélés positivement entre eux et avec les IS, et négativement aux REY de coefficient de partition supérieur à 1. Ceci suggère que la précipitation de calcite en amont (PCP) enrichit l'eau résiduelle en ET et l'appauvrit en REY. La PCP serait faible avant T1, comme l'indique les faibles valeurs en ET et en IS, fortes en REY. La teneur en Sr autour de 5 - 6 ppm correspond de plus à une simple dissolution de l'encaissant contenant 80 - 90 ppm de Sr et un coefficient de partition de 0,08 calculé dans les galeries supérieures de Villars (cf II. 1. 4.). Entre T1 et T2, la PCP atteint un maximum, puis s'affaiblit légèrement entre T2 et T3 pour remonter après T3.
- Tentative de reconstruction paléoenvironnementale

Les variations des ET et des IS observées au cours des derniers 2000 ans sont du même ordre que celles enregistrées au cours de grandes transitions climatiques, ceci alors que les reconstructions de température au cours de ces dernières mettent en évidence des changements de température moyenne de 10 à 15 °C dans l'Atlantique Nord (HUBER et al., 2006) et de la quantité de précipitation (CUFFEY and CLOW, 1997) alors que les derniers millénaires sont caractérisés par une relative stabilité climatique, avec des variations de température de 1 à 2 °C (MASSON-DELMOTTE et al., 2005). Il est donc peu probable que le climat seul soit responsable des variations mesurées.

Les derniers millénaires sont caractérisés globalement en Europe par un changement d'usage des sols induit par l'homme au profit de l'agriculture. La colline surplombant l'entrée et la partie visitable de la grotte de Villars est recouverte d'une forêt secondaire, alors que la surface au-dessus du réseau karstique où a poussé Vil-stm1 est actuellement défrichée et couverte d'une prairie qui s'est développée sur un sol très fin. La végétation environnante a donc été détruite, et elle a repoussé sur une partie, peut-être en plusieurs cycles. Le  $\delta^{13}\text{C}$  stalagmitique peut enregistrer les variations de production biogénique du  $\text{CO}_2$  (GENTY et al., 2003b) ou les changements de la proportion des types de végétation C3/C4 (DORALE et al., 1998). Or la végétation naturelle et la plupart des plantes cultivées localement sont des plantes en C3. Les fluctuations du  $\delta^{13}\text{C}$  de plusieurs pourcents pourraient refléter la variation de productivité pédologique, en lien avec un couvert végétal naturel puis anthropisé, à plusieurs reprises. La productivité du sol surplombant Vil-stm1 aurait été maximale il y a entre 1900 et 1300 ans, puis aurait fortement diminué au cours de T1 en conséquence du remplacement du couvert forestier par une surface cultivée, maintenue jusqu'il y a 575 - 600 ans environ. La productivité du  $\text{CO}_2$  dans le sol réaugmenterait brutalement au cours de la transition T2 et resterait élevée jusqu'il y a environ 125 ans, date à laquelle elle aurait chuté brusquement

avant de réaugmenter légèrement jusqu'à nos jours de façon variable. Ce scénario est compatible avec l'évolution récente de la surface à l'aplomb du site de prélèvement. Celle-ci est toujours recouverte de prairie mais est de plus en plus proche de la lisière de la forêt (GENTY, 2008b).

Un changement de la végétation s'accompagne probablement d'une modification de l'hydrologie de surface, notamment la part d'infiltration et de ruissellement. L'ampleur de la PCP et des fractionnements cinétiques lors de la précipitation peut donc changer et impacter la totalité des paramètres mesurés. Dans notre cas, la transition entre la forêt et la culture a dû s'accompagner d'une augmentation de la PCP comme l'indique l'ensemble des corrélations observées, traduisant des conditions plus sèches dans l'épikarst. La variabilité secondaire des éléments, s'exprime par un excès en Mg, U et Na avant T1 et un excès en U et Sr après T3 et résulte des comportements individuels de ces éléments (variations des sources exogènes, condition d'oxydation dans le sol, efficacité du lessivage du sol).

## **Conclusions et perspectives**

## Conclusion

L'analyse des stalagmites des grottes de Villars et de Chauvet, Vil-stm11 et Chau-stm6, a mis en évidence la sensibilité des éléments traces solubles au grand réchauffement qu'a constitué la dernière déglaciation. Les mêmes évolutions sont constatées, avec un appauvrissement en Mg et U et un enrichissement en Sr et Ba lors du réchauffement. Pourtant les deux enregistrements diffèrent, tout d'abord au niveau du calage temporel, et également au niveau de la réponse à la dégradation climatique qu'a constitué le Younger-Dryas. En effet cette période est bien identifiée par les éléments traces et le taux de croissance dans Vil-stm11 mais pas dans Chau-stm6. L'existence d'un effet de seuil dans la réponse de la croissance des stalagmites est une explication probable de cette différence. L'ensemble des résultats des éléments traces pour Chau-stm6 tend à montrer que la géochimie des eaux de la grotte Chauvet est contrôlée par l'interaction eau-roche, et que l'incorporation des éléments de faible rayon ionique par rapport à ceux plus grands est favorisée pendant les périodes de faible croissance et inversement pendant les périodes de forte croissance.

L'enregistrement dupliqué du stade isotopique 3 compris dans la dernière période glaciaire a été réalisé grâce aux stalagmites voisines Vil-stm9 et Vil-stm27. Il a permis de montrer qu'une grande reproductibilité entre les profils d'éléments traces de deux spéléothèmes est possible, notamment pour Mg, Sr et Ba. De plus, les événements climatiques millénaires rapides dits de Dansgaard-Oeschger sont individualisés par les concentrations en strontium, de façon plus nette qu'avec les isotopes stables. Une solide proportionnalité existe entre le profil en Sr dans la partie la mieux contrainte (38 - 48 ka) et les enregistrements les plus détaillés des Dansgaard-Oeschger, démontrant la potentialité de cet élément comme proxy des conditions climatiques.

Les variations d'éléments traces comme des isotopes stables ne sont pas sensibles qu'aux grandes variations climatiques. Ainsi la stalagmite Vil-stm1 proche de la surface a

enregistré des variations comparables à celles correspondant à la dernière déglaciation au cours des 2000 dernières années. Celles-ci sont expliquées par une succession de modifications drastiques du couvert végétal, avec l'ouverture de la végétation naturelle à partir de 700 A.D., puis le retour de la végétation vers 1400 A.D. suivi d'une probable reconquête agricole de 1500 à 1850.

En parallèle de ces études paléo-climatiques, la compréhension des facteurs contrôlant l'incorporation des ions dans la calcite a également été améliorée grâce à l'exploitation d'un analogue expérimental de la précipitation de carbonates ayant lieu dans les grottes. Les résultats de deux expériences mises en œuvre, l'une à la température proche de celle de la grotte de Villars et l'autre à 10 °C de plus a permis de contraindre le rôle de la température sur l'incorporation d'ions comme Mg, Sr et Ba. Aux fortes concentrations obtenues par dissolution avec du CO<sub>2</sub> pur, l'incorporation des éléments traces ne dépend pas des variations du débit d'eau sur une large gamme de vitesses considérée. Enfin, la comparaison avec les dépôts modernes de la grotte de Villars a montré la sensibilité des coefficients de partition empiriques aux conditions de précipitations; le paramètre le plus important étant sans doute la sursaturation de la solution.

L'étude de la variabilité latérale des éléments traces a montré des évolutions systématiques des éléments traces au sein de chaque dépôt. Ces variations sont probablement liées à deux paramètres majeurs que sont la composition du fluide qui évolue au fur et à mesure de la précipitation, ainsi que la vitesse de croissance qui change radialement. Ces constatations ont deux applications, d'abord sur les modalités de prélèvements: 1) nous pouvons établir pour quels éléments il est impératif d'échantillonner au plus proche de la zone de première précipitation. Les concentrations des éléments dont le coefficient de partition est supérieur à 1, comme les terres rares, sont particulièrement affectées par la précipitation

séquentielle et chutent en s'éloignant du point d'impact de l'eau; 2) la variation des éléments traces par fractionnement avec le calcium peut donner des informations sur le degré d'évolution du fluide et sur la vitesse de précipitation.

Enfin, l'étude de la géochimie des eaux d'infiltration actuelles de la grotte de Villars a mis en évidence des résultats surprenants: la précipitation de calcite en amont des dépôts peut être importante même au cours d'une période humide comme aujourd'hui. En revanche, elle ne permet pas d'expliquer les variations géochimiques mesurées. La PCP apparaît donc à Villars comme un phénomène qui affecte le cycle saisonnier des eaux mais pas les concentrations moyennes pluriannuelles entre différentes périodes climatiques.

Certains éléments comme les REY et le Sr ont de plus pu être tracés. Les spectres de REY des stalagmites sont fortement marqués par la signature calcaire de l'encaissant calcaire et aucune source externe de REY n'est détectable, que ce soit à Chauvet et à Villars. L'analyse isotopique et élémentaire du Sr a en revanche permis de mettre en évidence l'importance de sources exogènes de Sr de rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  plus élevé que celle du calcaire encaissant. Alors que les proportions de Sr externe et provenant du calcaire varient dans les mêmes gammes de valeurs à Chauvet et Villars, le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de la source externe à Villars est beaucoup plus élevé, ce qui explique les valeurs élevées de ce rapport dans les spéléothèmes de cette grotte.

## Perspectives

L'ensemble de ce travail ouvre des perspectives variées de développements futurs :

- Premiers pas de modélisation de la chimie des eaux karstiques soumis à quelques paramètres d'entrée comme la  $p\text{CO}_2$  initiale, la fracturation et la porosité du milieu, le temps de résidence des eaux dans le karst, la  $p\text{CO}_2$  dans l'air de la grotte, la vitesse de croissance des spéléothèmes. Si certains de ces paramètres passés peuvent être précisément connus (comme la vitesse de croissance grâce à la datation absolue et au comptage de lamines), d'autres ne peuvent être déterminés et seraient utilisés comme variable d'ajustement du modèle pour essayer de reproduire les variations enregistrées.
- Etudes du fonctionnement géochimique du karst:
  - étude ciblée sur l'origine de certains éléments comme Ba qui peuvent provenir majoritairement de sources externes au karst. Des mesures dans le sol seraient nécessaires;
  - étude du mode de transport d'éléments comme U ou les REY qui peuvent être à la fois en solution et adsorbés sur des particules. Il serait intéressant pour cela de préciser la spéciation de ces éléments à différents niveaux du karst. Les résultats permettraient d'expliquer le sens des variations paléoclimatiques de ces éléments qui, à Villars, semblent fluctuer dans le sens opposé à celui d'autres grottes étudiées.
- Variabilité interannuelle de la composition des eaux et sa comparaison avec les paramètres météorologiques. Le défi serait de parvenir à relier l'excès hydrique ou des

valeurs moyennes de température à des rapports élémentaires, et de préciser le temps de réponse à des événements extrêmes ou à des transitions climatiques ténues, comme celle qui a eu lieu dans les années 1980 à Villars. A la lumière des conclusions de nos travaux sur le rôle des modifications de la surface terrestre à l'aplomb de la grotte sur les signaux isotopiques et élémentaires des stalagmites, l'étude devrait se concentrer sur des sites où l'influence humaine sur le sol et la végétation a été la plus réduite possible.

- Compréhension de l'évolution complexe de l'isotopie du Sr dans les spéléothèmes de la grotte de Villars. En particulier, l'analyse plus approfondie des signatures de différents composants du karst, ainsi que l'inventaire des sources externes actuelles potentielles correspondant à la gamme de valeurs calculée restent à effectuer.

## Liste des figures

Figure I. 1. Répartition mondiale des zones carbonatées solubles (en noir), donc propices au développement de karst (FORD and WILLIAMS, 2007) .....	30
Fig. I. 2. Diversité du concrétionnement pouvant se développer dans les grottes karstiques (HILL and FORTI, 1997). .....	33
Fig I. 3. Coefficients de partition des cations coprécipités dans la calcite en fonction de leur rayon ionique (CURTI, 1999). .....	57
Fig. I. 4. Synthèse des études sur la dépendance du $D_{Mg}$ à la température et du $D_{Sr}$ à la vitesse de croissance (FAIRCHILD and TREBLE, 2009) .....	57
Fig. I. 5. Synthèse de l'évolution du $D_{Sr}$ (ici appelé $K_d^{Sr}$ ) en fonction du logarithme de la vitesse de croissance ((GABITOV and WATSON, 2006) et références incluses) .....	59
Figure II. 1. Projection de la carte géologique au 1/50 000 de Bourg-Saint-Andéol (BRGM) sur la topographie locale (Google Earth) .....	82
Figure II. 2 Coupe de la grotte Chauvet indiquant le sens de la circulation de l'air dans la cavité (BOURGES et al., 2006).....	83
Figure II. 3. Plan de la grotte Chauvet (LE GUILLOU and MAKSUD, 2001).....	85
Figure II. 4. Projection de la carte géologique au 1/50 000 de Thiviers (BRGM) sur la topographie locale (Google Earth). j1c-2a: Bajocien supérieur à Bathonien basal: calcaire oolithique ; j2b: Bathonien inférieur à moyen: calcaire beige oolithique; CF: colluvions fluviatiles quaternaires. ....	88
Figure II. 5. Plan de la grotte de Villars (DELLUC and DELLUC, 1974). Les emplacements des stations de prélèvement d'eau d'infiltration sont indiqués.....	89
Figure II. 6. Schéma du dispositif de précipitation de calcite Villars II (LSCE) .....	93
Figure III. 1.: variations du débit, de la conductivité et des concentrations en éléments majeurs et traces aux quatre stations de la grotte de Villars suivies entre 2009 et 2010. ....	99
Figure III. 2.: relation entre concentration en Ca et conductivité de quelques échantillons d'eau d'infiltration de la grotte de Villars. ....	102
Figure III. 3.: relations entre le rapport Mg/Ca et les concentrations en Ca des eaux d'infiltration à Villars. Les données des stations inférieures et supérieures suivent les courbes d'évolution (croix noires) suivant la précipitation successive de calcite en amont (PCP), mais sur deux chemins d'évolution différents. ....	104
Fig. III. 4.: spectre des coefficients de partition des terres rares dans les dépôts modernes de la grotte de Villars. ....	107
Fig. III. 5.: variabilité latérale de quelques éléments traces dans les dépôts modernes de la grotte de Villars. Les concentrations du dépôt de la station 10A et des dépôts de la station 1B sont indiquées respectivement en rouge et en autres couleurs. ....	110
Fig III. 6.: relations Sr-Ba dans quatre dépôts de la grotte de Villars. Les concentrations en Sr et Ba des trois dépôts de la station inférieure 1B sont fortement corrélées, ce qui suggère la stabilité du cheminement hydrologique jusqu'à la station. Les concentrations du dépôt à la station supérieure 10A ne suivent pas la même relation, ce qui suggère que l'origine de ces éléments diffère et se caractérise par un rapport Ba/Sr supérieur. ....	111
Fig III. 7: modélisation de l'évolution d'un fluide par précipitation séquentielle (avec $D_{Mg}=0,025$ et $D_Y = 100$ ). Fluide de départ fixé arbitrairement à 200 ppm de Ca et 1 ppm de Mg et de Y. ....	112
Fig III. 8.: spectres de terres rares d'échantillons de l'encaissant Bajocien (en pointillés orange) et de dépôts modernes de Villars. En carrés bleus, losanges violets et ronds noirs: dépôts de la station inférieure 1B ; en croix rouge: dépôt de la station supérieure 10A. ....	113

Fig. III. 8.: composition en éléments traces d'échantillons du calcaire encaissant de Villars (carrés) et de ses eaux de dissolution (croix) dans l'expérience in vitro. A: le graphique Ba/Ca vs U/Ca montre que les concentrations des eaux de dissolution reflètent correctement le mélange de deux pôles nettement séparés de l'encaissant ; B: le graphique Sr/Ca vs Y/Ca montre qu'un net déficit en Y existe dans les eaux de dissolution par rapport à l'encaissant.	115
.....	115
Fig. III. 9.: spectres des rapports REY/Ca du calcaire de Villars (en pointillés orange) et de ses eaux de dissolution (en bleu et rouge).	117
Fig. III. 10.: spectres des coefficients de partition des terres rares ( $D_{REY}$ ) obtenus à partir des huit dépôts de l'expérimentation Vil-II à basse et haute température. Les coefficients de partition sont compris entre 7 et 25 et décroissent légèrement au niveau des terres rares lourdes.	120
Fig. III. 11. : Évolution latérale de quelques éléments majeurs et traces dans les dépôts de l'expérimentation Vil-II.	122
Fig. III. 12.: Spectres de terres rares des dépôts de l'expérimentation Vil-II. La forme des spectres est conservée latéralement dans tous les dépôts et entre les expériences à 13 °C et 23 °C. N. B.: pour des raisons analytiques (< limite de quantification), les données en Lu manquent pour l'expérience à 23 °C; mais ceci ne joue pas sur l'interprétation des données.	123
.....	123
Figure III. 13.: comparaison des coefficients de partition entre les deux expériences (à 13 °C: losanges bleu, à 23 °C: carrés rouge) et la grotte de Villars (carrés verts).	125
Figure III. 14.: spectres des coefficients de partition des terres rares obtenus à partir des dépôts de l'expérimentation Vil-II (à 13 °C en bleu, à 23 °C en rouge) et de la grotte de Villars (niveau 1B en vert forêt et niveau 10A en vert moyen).	126
Figure IV. 1. Courbe de croissance de la stalagmite Chau-stm-6 à coté de sa section polie. Le modèle d'âge ici présenté a été établi à partir de datations U-Th.	130
Figure IV. 2. Profils des isotopes stables, de quelques éléments traces (U, Mg, Sr et Ba), et du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ avec des barres d'erreur à $2\sigma$ de Chau-stm6. N.B.: l'axe du temps est brisé et l'échelle est plus dilatée pour la partie la plus récente du spéléothème.	133
Figure IV. 3.: diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = f(1/\text{Sr})$ tracé à partir des échantillons $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et de l'interpolation à ces points des valeurs élémentaires.	139
Figure IV. 4.: reconstitution de la fraction du Sr provenant de l'encaissant, comparée aux variations en $\delta^{18}\text{O}$ (GENTY et al., 2006) et à la concentration en Sr dans la stalagmite Chau-stm6.	139
Figure IV. 5.: courbe de croissance de Vil-stm11 à coté de sa section polie.	142
Figure IV. 6.: enregistrement des isotopes stables (GENTY et al., 2006), du rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ initial, et des teneurs pour quelques éléments traces (U, Mg, Sr et Ba). Le taux de croissance interpolé à partir des âges U-Th est également tracé tout en bas, sur une échelle logarithmique.	144
.....	144
Figure IV. 7.: spectres moyens de REY normalisés aux argiles (NASC) de l'encaissant à Villars et de Vil-stm11 par période climatique.	146
Fig IV. 8.: variations du fractionnement élémentaire des REY dans Vil-stm11 illustrées par l'anomalie en cérium Ce/Ce* et les rapports élémentaires normalisés $(\text{Pr}/\text{Yb})_n$ et $(\text{Y}/\text{Ho})_n$ . Les profils en $\delta^{13}\text{C}$ , de la somme des concentrations en terres rares ( $\Sigma\text{REE}$ ) et en U sont tracés comme repères.	152
Fig IV. 9.: relation entre l'anomalie en Ce et la somme des concentrations en REE dans la stalagmite Vil-stm11. Les échantillons du tardiglaciaire sont repérés par des losanges, ceux du B-A par des croix, ceux du YD par des carrés vides, ceux de l'optimum Holocène par des triangles et ceux de l'Holocène moyen par des disques.	153

Fig IV. 10.: relation entre la concentration en uranium et l'anomalie en cérium dans la stalagmite Vil-stm11. En bleu: fin du glaciaire; orange: B-A; vert: YD; bordeaux: optimum Holocène; rouge: Holocène moyen. ....	155
Fig. IV. 11.: spectres de REY normalisés aux argiles (NASC) et rapportés au calcium, de l'encaissant (en beige), de Vil-stm11 par période climatique (en pointillés), et de la reconstitution moyenne de l'eau d'infiltration à ces périodes (en trait pleins). En bleu: fin du glaciaire; en vert: YD; en bordeaux: optimum Holocène; en rouge: Holocène moyen. Les coefficients de partition de chaque REY sont considérés constants pour toutes les périodes et égaux aux valeurs mesurées actuellement aux niveaux 1B à Villars (cf. III. 1. 4). ....	156
Figure IV. 12.: évolution des éléments majeurs et traces à Villars et Chauvet pendant la déglaciation et comparaison avec d'autres enregistrements de l'Hémisphère Nord: reconstructions de température et de pluviométrie du Velay (CHEDDADI et al., 2005), pourcentage de pollen d'arbres au lac de Monticchio (ALLEN et al., 1999) et $\delta^{18}\text{O}$ à North GRIP (SVENSSON et al., 2008). ....	159
Figure IV. 13.: courbes de croissance de Vil-stm9 et Vil-stm27 représentées à côté de leur section polie. Analyses U-Th effectuées par TIMS ; barres d'erreur à $2\sigma$ (GENTY et al., 2010). ....	163
Figure IV. 14.: profils des isotopes stables (GENTY et al., 2003) et de quelques éléments majeurs de Vil-stm9. Les concentrations et signatures isotopiques de dépôts modernes sont indiquées à gauche de chaque profil. La courbe de croissance de Vil-stm9 (en gris) est représentée ici pour information. ....	166
Figure IV. 15.: profils des isotopes stables (GENTY et al., 2010) et de quelques éléments majeurs de Vil-stm27. La courbe de croissance en gris est également représentée. ....	171
Figure IV. 16.: profils en Y de Vil-stm9 (en violet) et de Vil-stm27 (en bleu foncé). Le profil composite en Sr (voir paragraphe suivant) est représenté comme référence. ....	172
Figure IV. 17.: profils des isotopes stables (GENTY et al., 2003; GENTY et al., 2010) et des éléments majeurs pour Vil-stm9 (en trait gras) et Vil-stm27 (en trait fin) après synchronisation à l'aide du Sr. La chronologie U-Th de Vil-stm9 est utilisée comme référence, et seul le modèle d'âge des profils de Vil-stm27 a ici été modifié par rapport à celui mesuré à l'origine. ....	175
Fig. IV. 18. : reconstitution de la fraction du Sr provenant de l'encaissant FL (Sr) et de la signature moyenne de la source exogène de Sr dans Vil-stm9, dans l'hypothèse d'un coefficient de partition $D_{\text{Sr}}$ constant ou variable. Le profil de la concentration en Sr de Vil-stm9 est également rappelé en haut. ....	179
Figure IV. 19.: en haut: changements des teneurs en Sr et du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans Vil-stm9, Vil-stm11 et dans les dépôts modernes de Villars. Les barres d'erreur sur le ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sont calculées à $2\sigma$ . La gamme de valeurs en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du calcaire encaissant est indiquée par le rectangle beige proche de 0,7075 (bedrock), et celle d'un lessivage de sol de Villars est indiquée par le rectangle situé à environ 0,7114 (soil leaching). En bas: valeurs de l'anomalie en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (bleu) par rapport à la tendance linéaire globale entre les dépôts âgés de 50 ka et ceux modernes. Les profils en $\delta^{13}\text{C}$ de Vil-stm11 (en brun (GENTY et al., 2006)) et de Vil-stm9 (en rouge (GENTY et al., 2003)) sont tracés. Les rectangles en orange indiquent les périodes plus chaudes et/ou humides délimitées grâce aux profils en Sr et $\delta^{13}\text{C}$ . ....	182
Figure IV. 20.: représentation graphique du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de l'inverse des concentrations en Sr (1/Sr) pour Vil-stm9. Les échantillons correspondant aux phases chaudes des D-O sont indiqués en rouge et ceux correspondant aux phases froides en bleu. La gamme de signature de l'encaissant est marquée en brun (bedrock) et celle des lessivages de sol en marron foncé (soil leachate). Aucune corrélation linéaire significative ne ressort des échantillons de Vil-stm9. ....	184

Figure IV. 21.: schéma d'interprétation de la variation de la concentration en élément trace (ici Sr, auquel on attribue un coefficient de partition $D_{Sr} = 0,1$ ) selon l'intensité de la recharge karstique. Le niveau de Sr dans les eaux d'infiltration à la sortie du karst dépend du pourcentage de dissolution ayant affecté le calcaire encaissant riche en Sr et la calcite secondaire pauvre en Sr.....	185
Figure IV. 22.: comparaison des enregistrements en éléments traces de Villars avec les reconstructions quantitatives régionales de Monticchio (ALLEN et al., 1999), du Velay (CHEDDADI et al., 2005), et de la carotte Atlantique MD04-2845 (SANCHEZ GOÑI et al., 2008). .....	193
Figure IV. 23.: comparaison de l'enregistrement en Sr de Villars avec une reconstitution des paléo-températures à NGRIP et les profils isotopiques des grottes de Soreq (BAR-MATTHEWS et al., 1999), Sofular (FLEITMANN et al., 2009) et Hulu (WANG et al., 2001).....	197
Figure IV. 24.: modèle d'âge de Vil-stm1 de 2000 ans à aujourd'hui construit à partir d'âges U-Th et de comptage de lamines dans la partie sommitale (Tableau IV. 6.) .....	200
Figure IV. 25.: profils des isotopes stables (D. Genty, comm pers.) et des éléments majeurs et traces de la stalagmite Vil-stm1. Attention: l'échelle des concentrations est inversée pour Y. ....	202
Figure IV. 26.: zoom sur la transition majeure T1 enregistrée par la stalagmite Vil-stm1. Les profils des éléments traces ont été lissés sur une fenêtre glissante de $\pm 100$ ans. ....	204
Figure IV. 27.: spectres des REY de quelques échantillons de Vil-stm1 et spectre de quatre échantillons d'encaissant de la grotte de Villars. Malgré une erreur analytique importante affectant les REY les moins abondants, la signature de l'encaissant est toujours reconnaissable dans les spectres de Vil-stm1. ....	206
Figure IV. 28.: profils de l'anomalie en cérium (en orange) et de l'yttrium (en violet) pour Vil-stm1. La composition isotopique en $\delta^{13}C$ (en rouge) est tracée comme repère.....	207
Figure An. 1. : schéma du trajet des ions dans le MC-ICPMS .....	253

## Liste des tableaux

Tableau I. 1. Tableau des principales techniques d'analyse des éléments traces dans les carbonates (modifié d'après Fairchild et al. ,(2006). .....	50
Tableau II. 2 : Données météorologiques de Nontron (12 km au Nord-Ouest de la grotte) moyennées sur la période 1986-2009.....	89
Tableau II. 3. Synthèse des paramètres analytiques des deux expériences de précipitation effectuées à température haute (2009) et à température « ambiante » des grottes étudiées (2010). .....	94
Tableau III. 1.: données élémentaires et hydrologiques liées à l'analyse des échantillons d'eau prélevés pendant 14 mois à la grotte de Villars pour quatre stations. ....	97
Tableau. III. 2.: coefficients de partition des principaux éléments majeurs et traces étudiés. La valeur pour la station 1B correspond à la moyenne de trois dépôts. ....	106
Tableau III. 3. Chimie des éléments majeurs et traces dans l'eau d'écoulement de l'expérimentation. Comparaison par rapport aux rapports Tr/Ca du calcaire encaissant de la grotte de Villars utilisé pour la dissolution. ....	115
Tableau III. 4.: coefficients de partition obtenus lors des deux séries de précipitation. ....	119
La moyenne des quatre dépôts est indiquée pour chaque température, à la suite de la valeur pour chaque dépôt. ....	119
Tableau IV. 1. Résultats des analyses U-Th de Chau-stm6 utilisées pour le modèle d'âge. .	130
Tableau IV. 2. Résultats des analyses de Chau-stm6 et du calcaire Urgonien de la grotte Chauvet, ainsi que des modèles de mélange entre Sr de l'encaissant et Sr exogène. Le tableau supérieur représente les résultats du modèle 1 avec $D_{Sr}$ constant, alors que celui du bas représente ceux du modèle 2 avec $D_{Sr}$ calculé à partir du taux de croissance. La fraction de Sr provenant de l'encaissant ( $F_L$ ) et la signature isotopique de la source exogène $^{87}Sr/^{86}Sr_{ex}$ sont les résultats du modèle et sont présentés dans les colonnes de droite du tableau ainsi que leur moyenne par période climatique. B est la fonction de transfert de Sr lié à la dissolution et précipitation de l'élément (Li et al., 2005).....	137
Tableau IV. 3. Résultats des analyses U-Th de Vil-stm11. Les données en italiques ne sont pas utilisées pour le modèle car elles produisent des inversions d'âge et portent des erreurs plus importantes que les points d'ancrage voisins. ....	141
Tableau IV. 4.: valeurs moyennes par période climatique des principaux paramètres mesurés. Les résultats bruts ont été re-échantillonnés temporellement afin de soustraire le biais provenant de la variation de résolution du profil. ....	160
Tableau IV. 5.: valeurs du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesurées pour la stalagmite Vil-stm9 et pour le calcaire encaissant de Villars. Haut du tableau: la fraction de Sr venant du calcaire ( $F_L(Sr)$ ) et la signature de la source externe ( $^{87}Sr/^{86}Sr_{ex}$ ) sont calculées à partir d'un $D_{Sr}$ constant égal à 0,03. Bas du tableau: idem mais avec un $D_{Sr}$ dépendant de la vitesse de croissance de Vil-stm9. ....	177
Tableau IV. 6.: valeurs des âges U-Th et des comptages de lamines utilisés pour le modèle d'âge de Vil- stm1. ....	199
Tableau IV. 7.: coefficients de corrélation entre les paramètres étudiés. Les données des isotopes stables, résolues plus finement, ont été linéairement interpolées aux cotes des éléments traces pour obtenir ces coefficients de corrélation. Les coefficients supérieurs à 0,6 apparaissent sur fond gris foncé, et ceux compris entre 0,4 et 0,6 sur fond gris clair. ....	205
Tableau An. 1 : paramètres analytiques de l'ICP-MS.....	250
Tableau An. 2 : rendement des chimies du Sr sur colonne .....	252

## Articles

*1 Article publié dans Chemical Geology*



## Research paper

## Alkaline-earth metal and rare-earth element incorporation control by ionic radius and growth rate on a stalagmite from the Chauvet Cave, Southeastern France

Clément Bourdin <sup>a,\*</sup>, Eric Douville <sup>b</sup>, Dominique Genty <sup>a</sup><sup>a</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR 8212 CEA/CNRS/UVSQ Bat 701, L'Orme des Merisiers CEA Saclay, 91 191 Gif sur Yvette cedex, France<sup>b</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR 8212 CEA/CNRS/UVSQ Bat 12, avenue de la Terrasse, 91 198 Gif sur Yvette cedex, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 25 October 2010

Received in revised form 12 August 2011

Accepted 15 August 2011

Available online 3 September 2011

Editor: Dr. J. Fein

## Keywords:

Speleothems

Calcite

Alkaline-earth metals

REY

Elemental geochemistry

Last Deglaciation

## ABSTRACT

A multi-element study involving major alkaline-earth cations (Mg, Ca, Sr, Ba) and trace elements like Na, U, Mn, Y and Rare Earth Elements (REE) in calcite of a stalagmite from the Chauvet Cave (SE of France) was carried out using ICP-QMS analysis. This study focused on the Chau-stm6 stalagmite which displays a record of the Last Deglaciation until the end of the Younger Dryas with ages ranging from 33 kyr to 11.5 kyr BP. In this study, profiles of the alkaline-earth elements Sr and Ba show concentrations increasing sharply at the beginning of the deglaciation while Mg and U show a decreasing trend. REY (REE + Y) concentrations decrease sharply during early deglaciation. The clear record of the onset of the Younger Dryas by stable isotopes is not well marked by these elements. The absence of a significant correlation between REY and Mn suggests that REE were here not strongly bound to particulate–colloidal phases but were mainly controlled by limestone–groundwater interaction. Shale-normalized REE patterns in stalagmite, characterized by a negative Ce anomaly and HREE enrichment compared to LREE is thought to mainly arise from the dissolution of bedrock since Chau-stm6 patterns are similar to those of the bedrock. Chau-stm6 REY patterns are even more depleted in LREE than those of the bedrock, showing that part of the LREE were removed from groundwater upstream from the stalagmite. Some particular REY pattern changes were observed for the different climatic conditions: 1) glacial samples often display a more marked negative Ce anomaly (–0.3) and a high Y/Ho ratio (–0.6); 2) Bolling–Allerød and Younger Dryas samples display a variable and less pronounced anomaly (0.5–0.8) and a lower Y/Ho ratio (0.35–0.55). Climatic changes modified the rate of the stalagmite growth which likely caused a change in the properties of element incorporation in the calcite lattice. Consequently the concentration variations of Mg, Ca, Sr, Ba, U and REY would be directly controlled by ionic radii of each element.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Speleothems for reconstructing paleoclimatic and paleoenvironmental conditions have been studied for more than a decade, with most studies focusing on carbon and oxygen stable isotopes (Goede, 1994; Bar-Matthews et al., 1999; Wang et al., 2001; Genty et al., 2003). Using uranium series dating, these previous studies provide precise chronologies of climatic events such as glacial–interglacial transitions or Dansgaard–Oeschger events. They also reveal new climatic events on continents.

Because speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values are controlled by numerous factors (McDermott, 2004), it is necessary to improve the precision and strengthen interpretations of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ , and to identify physical and chemical conditions that can be reconstructed such as temperature, redox potential, pH and  $p\text{CO}_2$ . Thus, concentrations of major and trace elements have been investigated recently, especially alkaline-earth cations, (Roberts et al., 1999; Fairchild et al.,

2000), U (Ayalon et al., 1999; Hellstrom and McCulloch, 2000), S, P, Si and a few transition metals such as Fe, Mn, Zn, Cd (Borsato et al., 2007). Preliminary observations have revealed that Sr and Mg in cave waters are mainly derived from bedrock dissolution (Fairchild et al., 2006). The parameters controlling the concentration of these elements in cave waters are their concentrations in the soil and the bedrock and how both are leached, and the precipitation/dissolution during seepage (incongruent dolomite dissolution, prior calcite precipitation (PCP)). The factors controlling the incorporation of these elements are speleothem growth kinetics (Sr, Ba) (Huang and Fairchild, 2001; Treble et al., 2003), which strongly depends on rainfall changes, temperature (Mg) and the chemical composition of drip water (competition between ions for crystallographic sites). Currently, the influences of these processes are still poorly constrained. More recently, interest in yttrium and rare earth elements (REE or REY when Y is included) has emerged. A first study on several German speleothems compared  $\text{Mn}^{2+}$  concentration with total  $\text{REE}^{3+}$  (Richter et al., 2004). Annual and long-term REE and Mn-rich zones corresponding to high levels of organic carbon were identified. The authors proposed that high Mn and REE concentrations occurring during warm and humid climate were linked with increased soil weathering. Zhou et al. (2008b)

\* Corresponding author. Tel.: +33 1 69 08 94 63.

E-mail addresses: [clement.bourdin@lscce.ipsl.fr](mailto:clement.bourdin@lscce.ipsl.fr) (C. Bourdin), [eric.douville@lscce.ipsl.fr](mailto:eric.douville@lscce.ipsl.fr) (E. Douville), [dominique.genty@lscce.ipsl.fr](mailto:dominique.genty@lscce.ipsl.fr) (D. Genty).

displayed an extensive REY analysis study of Songjia Cave (central China), which confirmed this assumption. Moreover, they found a correlation between several variables (REE concentrations, La, Ce and Y anomalies, LREE/HREE ratio), which was interpreted in terms of source variations, pH and redox conditions and water residence times. These two pilot studies clearly show the potential of REY as paleoclimatic and paleohydrological proxies.

In this study, we focus on the Chau-stm6 stalagmite from the Chauvet Cave (Ardèche, Southern France), which grew during the end of the Last Glaciation and the Last Deglaciation. It has been dated by the precise U–Th method and a high-resolution stable isotope profile has been established, illustrating the well-known climatic events of the Last Deglaciation (Genty et al., 2006). Thus Chau-stm6 is very well suited for comparisons of trace element variations with the stable isotope variations during a period of considerable climate change, including the end of the last glacial period, the Bølling–Allerød (B–A) and the Younger Dryas (YD) events. A second interest of this stalagmite is the low soil contribution in its calcite, which brings to light water–limestone interactions in the karst.

Forty-seven samples along the growth axis of Chau-stm6 were drilled and in addition to these speleothem samples, three bedrock samples and four cave water samples were collected, for analysis. Using quadrupole ICP-MS (ICP-QMS), we present alkaline-earth metals, U, Mn and REY concentrations of these samples. Then stalagmite results are compared to data obtained from limestone bedrock and seepage water samples to trace the origin of the elements incorporated in the stalagmite. And second, changes in major and trace elements (including REY) are interpreted as reflecting paleoclimatic and paleohydrologic changes.

## 2. Geological settings

The Chauvet Cave (L = 44.23°N; l = 4.25°E; 240 m asl) is located on a hillside a hundred meters above the Ardèche valley, about 20 km west of the Rhône River bed (Fig. 1). The galleries develop through a Lower

Cretaceous limestone bedrock which is fractured by microfissures. The limestone above the cave is about 50 m thick – this substantial thickness probably explains the lag of a few days between strong rainfall events and subsequent floods in the cave. It is composed of a succession of large chambers (>50 m) and its modern narrow entrance is overhanging a 10-meter high chamber. The original entrance, which was ten meters lower and much wider, collapsed between 26 kyr and 11.5 kyr BP (Delannoy et al., 2001; Genty et al., 2004). Chau-stm6 was sampled lying broken on the floor, far from the cave entrance (200 m). A map of the cave and the localisation of Chau-stm6 can be found in Genty et al. (2004).

The soil above the cave is less than 20-cm thick and the Mediterranean vegetation cover (garrigue) is composed of scattered grass, bushes and a few green oaks. The local climate is dominated by Atlantic storms, but it is also influenced by the nearby Mediterranean climate. The mean annual cave temperature is  $13.0 \pm 0.2$  °C (Bourges et al., 2006), similar within errors to the mean annual outside temperature of 13.2 °C. Cave water was sampled in April 2009 during the high-discharge period at several dripping points.

## 3. Materials and methods

### 3.1. Sampling strategy

The Chau-stm6 stalagmite was bored with a stainless steel point microdrill (diameter: 0.7 mm). No important contamination by the drill was inferred from the low minimum concentration of the elements analyzed and by the constant values of replicate samples. Relative elemental analysis of the steel revealed that REY concentrations in calcite cannot be affected during the sampling. Between 15 and 20 mg of calcite powder was collected for 47 samples drilled close to the growth axis of the stalagmite (Fig. 1), then dissolved in HNO<sub>3</sub> 0.5 N before dilution at Ca concentration of 100 ppm for ICP-QMS analysis. In order to avoid contaminations, no filtering or centrifugation were performed



Fig. 1. Geographic and geological settings of the Chauvet Cave, France and longitudinal section of the 67.2 cm-long Chau-stm6 stalagmite.

on these pure calcite solutions. The sampling resolution was adapted to the pre-existing  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  profiles in order to better constrain climatic transitions with one sample every 2 or 3 mm for the early deglaciation and B–A/YD transition and one sample every 1 or 2 cm elsewhere (Fig. 1). Three apparently non-weathered bedrock samples were also analyzed to compare with the 47 samples from the stalagmite profile.

### 3.2. Analytical method: ICP-QMS measurements

The analysis was performed with a Quadrupole ICP-MS (ICP-QMS) Xseries<sup>II</sup> Thermo Fischer Scientific at the LSCE, Gif/Yvette, France. The analytical protocol was based on standard addition method for Ca-100 ppm or Ca-250 ppm solutions at 0.5 N HNO<sub>3</sub> (Rosenthal et al., 1999; Harding et al., 2006). Setups and analytical parameters of ICP-QMS are detailed in Supplementary Material. Trace-grade HNO<sub>3</sub> and Milli-Q 18.2 M $\Omega$ ·cm water were systematically used for dissolutions and dilutions.

Measured isotopes were <sup>23</sup>Na, <sup>25</sup>Mg, <sup>46</sup>Ca, <sup>55</sup>Mn, <sup>87</sup>Sr, <sup>89</sup>Y, <sup>137</sup>Ba, <sup>139</sup>La, <sup>140</sup>Ce, <sup>141</sup>Pr, <sup>142</sup>Ce, <sup>146</sup>Nd, <sup>147</sup>Sm, <sup>157</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>166</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>172</sup>Yb, <sup>174</sup>Yb, <sup>175</sup>Lu, and <sup>238</sup>U, mostly following previous work (Wyndham et al., 2004). For Yb only two isotopes were analyzed, the one with the smallest relative error was chosen. Minimum values were several times higher than detection limits, more than five times for all elements, except Tm (twice) and Sm (four times). Relative precision is of 1–3% for alkaline-earth cations and uranium, 5% for Y and Mn, and typical ranges from 5% for light REE to 10% for heavy REE and up to 18% for low-concentration REE. Oxide and double-charged ions were monitored by CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup> and Ba<sup>2+</sup>/Ba<sup>+</sup> ratios respectively and set to remain under 3%. Short-term variability was first corrected by monitoring three internal standards (<sup>9</sup>Be, <sup>115</sup>In, <sup>185</sup>Re) added at 1 ppb in each sample and standard solutions. The same Ca-100 ppm (or Ca-250 ppm) solution was analyzed every 10 samples to correct the long-term drift for each mass. Solutions were diluted to Ca-100 ppm to measure alkaline-earth cations, Mn and U (Lea and Martin, 1996; Yu et al., 2005) and to Ca-250 ppm for REY concentrations (e.g. down to 100 ppt Lu in calcite) in order to be further from detection limits. Finally, alkaline-earth elements (Mg, Sr, Ba), U concentrations and associated uncertainties at 95% of confidence were verified and validated by analyzing four SRM carbonates referenced JCP-1 (aragonite coral), JCT-1 (aragonite giant clam), Aragonite AK or calcite BAM. Cave waters were sampled in Nalgene® bottles previously cleaned by ultra pure 2 N HNO<sub>3</sub> solution and rinsed by Milli-Q water. In order to measure total concentrations, unfiltered samples were then acidified to 0.5 N HNO<sub>3</sub> and aliquots were analyzed using ICP-QMS.

## 4. Results

### 4.1. Concentrations of alkaline-earth elements, sodium and uranium

Profiles of Mg, Sr, Ba and U concentrations are reported in Fig. 2 against a timescale based on eleven U–Th ages and linear interpolation between them, analogous with stable isotope profiles (Genty et al., 2006). Ba and Sr concentrations rise from about 1.1 ± 0.2 ppm and 43 ± 5 ppm respectively during the glacial period to stable values after early deglaciation, about 2.5 ± 0.3 ppm and 59 ± 7 ppm respectively. Mg concentrations decrease quite continually from 218 ± 20 ppm for the last glacial period to 125 ± 9 ppm at the end of YD. U concentrations weakly decrease from 0.49 ± 0.06 ppm during glacial period to 0.35 ± 0.05 ppm during the B–A and YD events. The ~13.5 ka peak consists of only one sample and is not considered significant. These data are coherent with previous results from speleothems located in limestone-capped caves (Roberts et al., 1999; Hellstrom and McCulloch, 2000). Concentrations fall within the lower reported values, as a consequence of the low alkaline earth metal concentrations in the bedrock (Mg = 1450 ppm, Sr = 190 ppm, Ba = 1.0 ppm). Speleothem concentrations account for

8 to 17% of bedrock amount for Mg, 20 to 40% of bedrock amount for Sr, 80 to 300% of bedrock amount for Ba, and 15 to 30% of bedrock amount for U. On the whole profile, Ba and Sr concentrations show a significant positive correlation ( $R^2=0.72$ ), U and Mg show a much weaker positive correlation ( $R^2=0.26$ ). Between these two groups, Mg and Ba show the strongest anticorrelation ( $R^2=-0.53$ ). Short-term variations can be seen on these four profiles (Fig. 2). These variations are significant for Sr and Ba, since their amplitudes (20% and 30% respectively) are much larger than the relative error (1–3%), and co-variability is observed between the two elements. For U and Mg, short term variations (decadal to centennial) are disconnected, except at 12.7 ky, but it is possibly a bias coming from a higher age resolution around 12.7 ky. Na was quantified as a potential tracer of marine salt contributions. Chau-stm6 Na concentrations range between 4.8 and 28.6 ppm and display no clear relationship with other reported geochemical indicators or known climatic changes. Total concentrations of the measured cations in seepage water samples are homogeneous, with values of 117 ± 8 ppm Ca, 1560 ± 115 ppb Na, 970 ppb ± 13 Mg, 69 ± 5 ppb Sr, 7.1 ± 1.2 ppb Ba, and 1.3 ± 0.4 ppb U.

### 4.2. Concentrations of REY and Mn

All REY, represented by La, Yb and Y in Fig. 3, show the same long-term trend along the profile. Their concentrations decrease during the beginning of deglaciation and then remain fairly constant. Y, the most abundant REY, drops from 50–80 ppb to less than 20 ppb, while La, the first light REE La exhibits a decline from 17 ± 4 ppb to 8 ± 2 ppb. The heavy REE (HREE, from Eu to Lu) display the same trend, e.g. Yb decreases from 4 ± 1 ppb to 1.6 ± 0.4 ppb. Short-term REY variability appears to be quite important on the whole profile. REY peak during the Bolling transition, and slightly at the onset of Younger Dryas (12.7 ky), but again due to the higher-resolution at 12.7 ky such a variation is possibly not significant. The REY concentrations are low but nonetheless higher and often several times higher than detection limits (in calcite typically 0.1–1 ppb for LREE and 0.02–0.08 ppb for HREE). The total REY concentration is around 100 ppb during glacial period and less than 50 ppb after 14.8 kyr. The bedrock is 25 to 60 times more concentrated in REY, with an average  $\Sigma\text{REY}$  value of 3.8 ppm ± 0.6. The speleothem REY concentrations measured in our study are lower than previously reported from the SJ3 stalagmite from China (Zhou et al., 2008a): in Chau-stm6 (respectively SJ3) La ranges from 4.7 to 22 ppb (respectively 3.9 to 570 ppb), Y from 10 to 78 ppb (respectively 50 to 437 ppb), and Lu from 0.17 to 0.69 (respectively 1.0 to 4.5 ppb). Mn values fall within a broad range of 0.1–1.2 ppm, with an average of 0.3 ppm. Mn concentrations display no trend along the profile but seem to peak more often at the top. No clear correlation was observed between Mn and REE in contrast with observations of Zhou et al. (2008b). Concentrations of REY and Mn in water samples are low but measurable for most of them, except for Tm and Mn, which are sometimes close to or below detection limits (DL). As examples, La concentrations range from 1 to 5 ppt and Yb from 0.15 to 0.85 ppt, to be compared with DL of 0.09 and 0.02 ppt respectively.

### 4.3. Shale-normalized REY patterns

In order to compare REY patterns with different possible sources and to assess potential fractionation between elements, REY concentrations must be normalized to the shale reference (Figs. 4, 5 and 6). In sedimentary studies, normalizations to the North American Shale Composite (NASC) (Gromet et al., 1984) or Post Archean Australian Sedimentary Rocks (PAAS) (Byrne and Sholkovitz, 1996) have usually been performed (De Baar et al., 1985; Wyndham et al., 2004). Differences between the two references are moderate, PAAS showing however a slight HREE enrichment. The choice of NASC or PAAS is not primordial since we only discuss the differences between

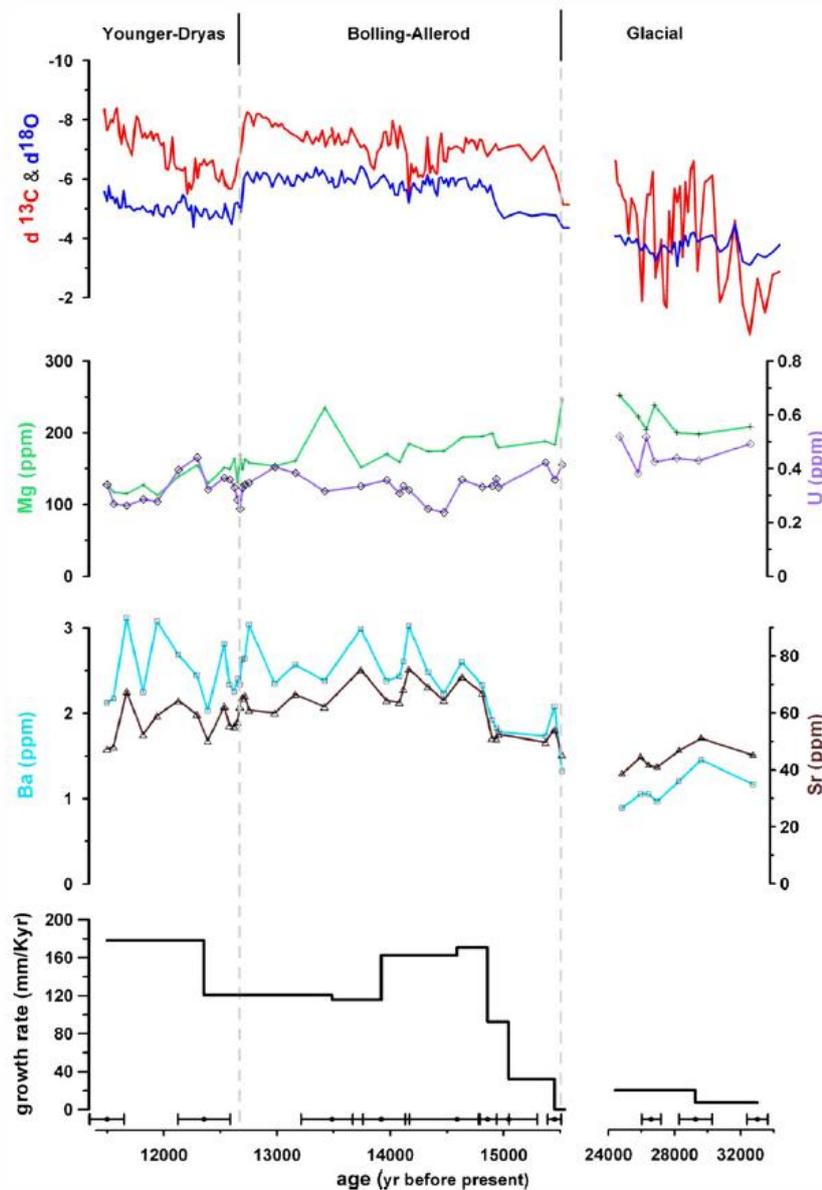


Fig. 2. Chau-stm6 stable isotopes, Mg, U, Ba and Sr concentrations versus age. Concentrations are presented in Supplementary materials and U–Th ages with  $2\sigma$  errors are derived from (Genty et al., 2006). The 13.5 ka Mg peak was not replicated and is not considered in the discussion, while the 15.5 Mg peak is considered meaningful, given that it is similar to glacial levels, and the other elements and stable isotopes peaking or troughing at the same time. Chau-stm6 stable isotopes, Mg, U, Ba and Sr concentrations versus age. Concentrations are presented in Supplementary materials and U–Th ages with  $2\sigma$  errors are derived from (Genty et al., 2006). The 13.5 ka Mg peak was not replicated and is not considered in the discussion, while the 15.5 Mg peak is considered meaningful, given that it is similar to glacial levels, and the other elements and stable isotopes peaking or troughing at the same time.

patterns and not the absolute fractionation compared to the reference. NASC shale-normalized values are noted  $REY_n$  and are calculated as the ratio between the measured concentration and the reference concentration:  $REY_n = REY/REY_{ref}$ . Y was inserted among REE between Dy and Ho according to their close ionic radii which give them similar geochemical properties (Bau et al., 1996). The calculation of the cerium anomaly allows us to evaluate to what extent Ce is depleted compared to its neighbors, usually La and Pr, or Pr and Nd when La is anomalous (Zhou et al., 2008b). As  $La_n$  behaves similarly to  $Pr_n$  and  $Nd_n$  in this study, La and Pr were chosen for the following Cerium anomaly calculation:

$$Ce_n/Ce_n^* = 2 \times Ce_n / (La_n + Pr_n)$$

The bedrock shows a profile slightly enriched in HREE with normalized values 30% higher for HREE than for LREE (Figs. 4 and 5).

The cerium anomaly is variable for the three limestone samples and ranges from 0.60 to 1.07. Shale-normalized REY patterns in Chau-stm6 (Figs. 4 and 5) are characterized by a continuous HREE enrichment and a variable but generally pronounced Ce anomaly (0.3 to 0.8, with mean value of 0.56). Two different patterns can be distinguished – a glacial pattern with a pronounced negative Ce anomaly (until 0.3) and high REE concentrations, and a deglaciation pattern with a moderate Ce anomaly (0.5 to 0.75) and lower REE concentrations (Fig. 5). Overall, considering the rather flat bedrock spectrum, three patterns can thus be distinguished. The LREE/HREE ratio is a parameter representing the degree of fractionation between LREE and HREE, here characterized by  $Pr_n/Yb_n$  ratio (Fig. 3). The  $Pr_n/Yb_n$  mean value is 0.43 and its profile shows no trend along the stalagmite, but some variability at millennial scale.  $Pr_n/Yb_n$  peaks at 15.5, 12.7 and 12.4 kyr, and displays troughs during the B–A and at the YD transition. Another REY characteristic is the correlation between  $Y/\Sigma REE$

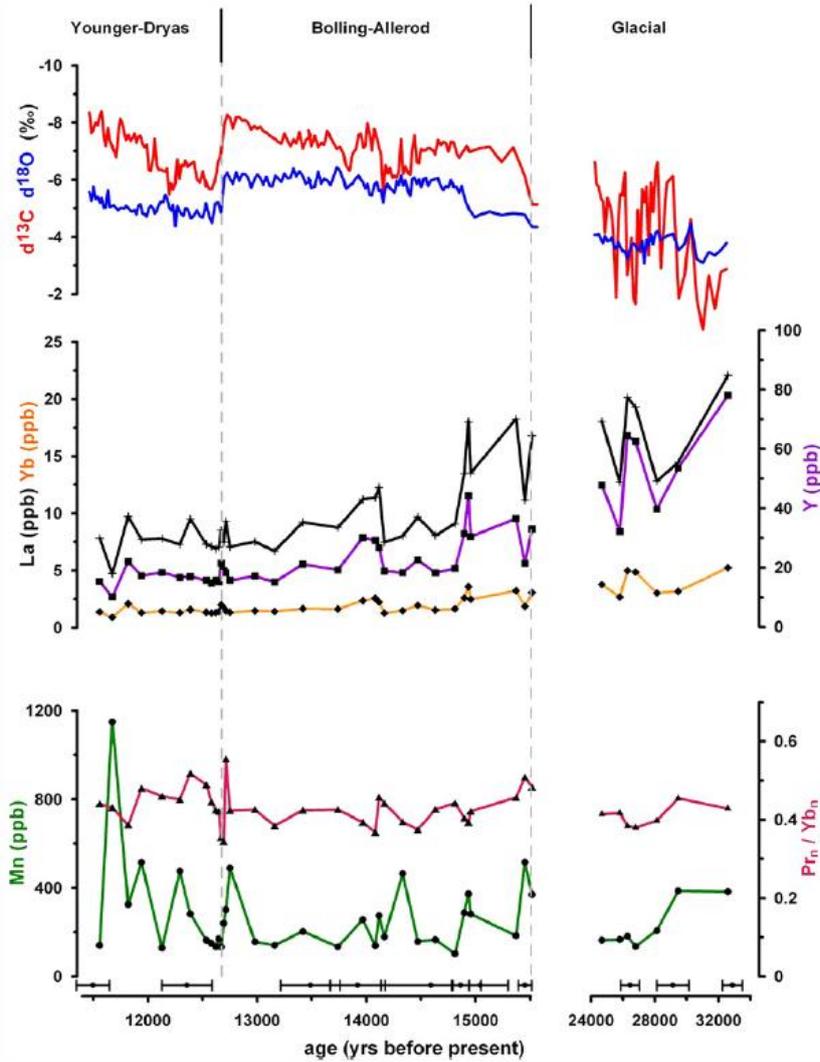


Fig. 3. Chau-stm6 stable isotopes, La, Yb, Y, Mn and Pr/Yb ratio versus age. Concentrations and ratios are presented in Supplementary materials. For U–Th ages: cf. Fig. 2. Chau-stm6 stable isotopes, La, Yb, Y, Mn and Pr/Yb ratio versus age. Concentrations and ratios are presented in Supplementary materials. For U–Th ages: cf. Fig. 2.

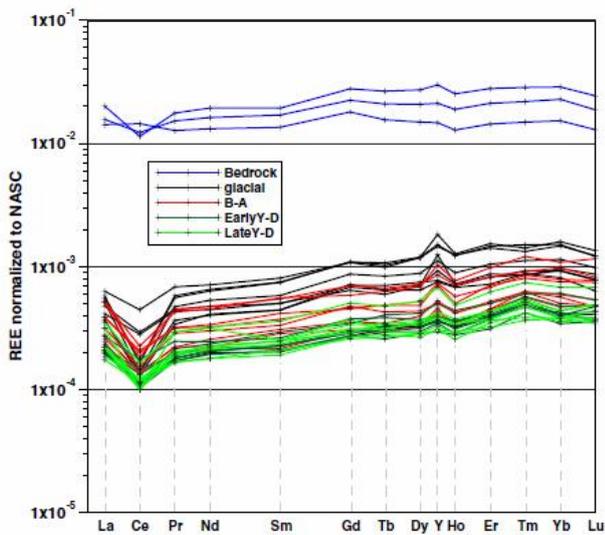


Fig. 4. NASC-normalized REY patterns for stalagmite Chau-stm6 and for three bedrock samples of the Chauvet Cave.

and the Ce anomaly including both stalagmite and bedrock results (Fig. 7). Glacial samples feature a high  $Y/\Sigma\text{REE}$  ratio around 0.6 whereas B–A and YD ones display a lower ratio (0.35 to 0.55). Bedrock results seem to fit quite well on the correlation line, with a reduced Ce anomaly (0.6 to 1.1) and very low  $Y/\Sigma\text{REE}$  values (0.25 to 0.4). Shale-normalized water REY patterns (Fig. 6) differ somehow from the bedrock signature. First, the total REY level is heterogeneous, ranging from 7 to 20 ppb and second water samples display also a large range of Ce anomaly from 0.07 to 1.5. Two groups of waters are clearly defined, one exhibiting a negative Ce anomaly, higher total REE concentrations, higher Y/Ho ratio and lower  $Y/\Sigma\text{REE}$  ratios, and the other with lower concentrations and a flatter profile.

### 5. Discussion

To understand the significance of the elemental variations in Chau-stm6, we first investigate the potential sources of the chemical elements and how this input is transmitted through the karst system. Then the influence of the growth rate on the incorporation of elements and of the complexation of REY on REY patterns is assessed. Finally, the relations between stable isotopes and trace elements are characterized and related to paleoclimatic changes.

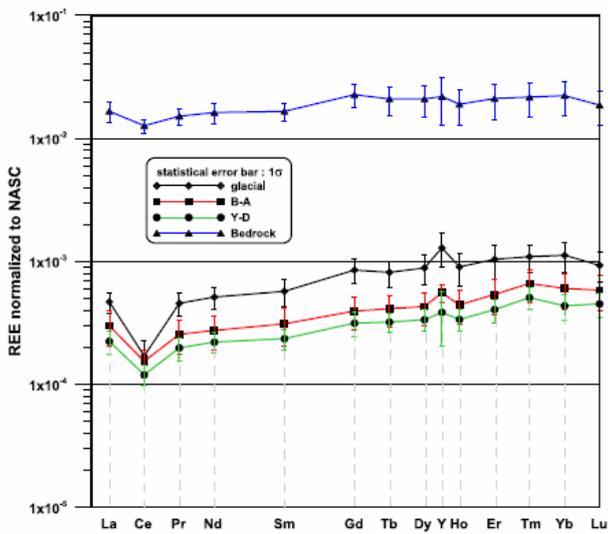


Fig. 5. REE patterns for stalagmite Chau-stm6 and for bedrock. Error bars are calculated as  $\pm 1$  Relative Standard Deviation.

## 5.1. Tracing the origin of major and trace elements found in Chau-stm6

### 5.1.1. Sources of major elements, Na and U

Alkaline-earth elements in speleothems are thought to come mainly from bedrock dissolution (Fairchild and Treble, 2009), and from dissolution–precipitation of secondary minerals along the flow path. However other sources such as soil leaching of aeolian deposits or marine salts could contribute to the total amount (Goede et al., 1998; Ayalon et al., 1999; Baker et al., 2000). As far as uranium and strontium are concerned, isotopic studies showed that significant contributions could come from both soil and bedrock (Kaufman et al., 1998; Verheyden et al., 2000). In our case, the hypothesis of a significant exogenic source is not favored because: 1) bedrock concentrations for alkaline-earth metals, Na and U are clearly 4 to 10 times higher than concentrations in the speleothem except for Ba where bedrock concentrations are close or lower by a factor 3, so limestone dissolution supplies sufficient ionic amounts; 2) the 50-m thick limestone is a much more considerable elemental source than the scattered soil above the cave (less than 10-cm thick); 3) marine contribution of alkaline-earth metal levels by dissolution of salt should be low since Chauvet cave is far from the sea – 100 km from the Mediterranean sea and more than 400 km from the Atlantic ocean, the level of Na (major cation in seawater) in Chau-stm6 calcite is relatively low and

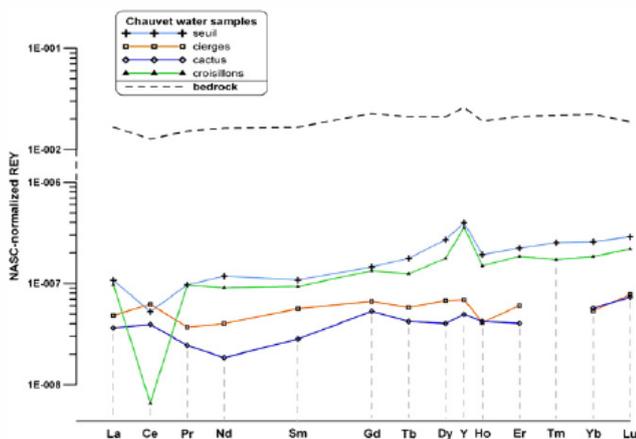


Fig. 6. Comparison of NASC-normalized REY profiles in four water samples from the Chauvet Cave with the average bedrock profile (dashed line).

Mg, Sr, Ba and U ratios with Na are much higher than seawater ratios. However, assuming that all Na is ocean-derived, Mg marine contribution happens to be as high as 20%. This is slightly lower than in the Villars cave seepage waters where similar calculation with  $\text{Cl}^-$  ions indicated a possible contribution of 25 to 50% of marine Mg (Baker et al., 2000). Overall, the Chauvet cave is considered as a simplified water–rock interaction system favoring the formation of relatively pure calcitic stalagmites and in this hydrogeological system, variability of major elements appears directly impacted by age and evolution of the fissures, water/bedrock ratio and the flow of seepage waters.

### 5.1.2. Sources of REY

REY sources tracing is made possible by comparing spectra from the stalagmite and the identified sources provided that fractionation during mobilization, transportation and incorporation of REY in the speleothem did not modify the source signal. REY in the Chauvet cave may be supplied by: 1) bedrock dissolution; 2) soil contribution and 3) leaching of high-REE particles that could be transported by the wind (Zhou et al., 2008a). As said before, marine aerosols are not likely to be a major contribution because of the low seawater REY concentration (Li, 1991), the low level of Na in the stalagmite and the cave location. Although the soil layer is thin, it could still contribute to the Chau-stm6 REY if soil leaching and downward transport are efficient. The stalagmite roughly displays similar spectra than the bedrock and the waters with a negative Ce anomaly and HREE enrichment (Fig. 4). These features are more pronounced in the stalagmite than in the bedrock. The difference can be due to fractionation during bedrock and calcite dissolution–precipitation processes or to an exogenic REE contribution. If speleothem REY patterns were the result of mixing between the bedrock and a major other source, this source should be even more depleted in Ce and in LREE. This depletion is very unlikely for crust material (Gromet et al., 1984). Moreover, although REE fractionation of the uppermost REY reservoir can happen due to biological processes in soils such as plant uptake (Liang et al., 2008; Semhi et al., 2009) or microbial cell adsorption (Takahashi et al., 2005), it is improbable that it could durably shift soil REE patterns to a negative Ce anomaly and LREE depletion, because of the local recycling of the REE amount subtracted by vegetation and micro-organisms. Thus it is very unlikely that speleothems REY pattern is the result of a major contribution from soil material. More likely, the patterns recorded by Chau-stm6 are the result of moderate fractionation of bedrock REY pool. Incongruent dissolution (Fairchild et al., 2000) could potentially explain the

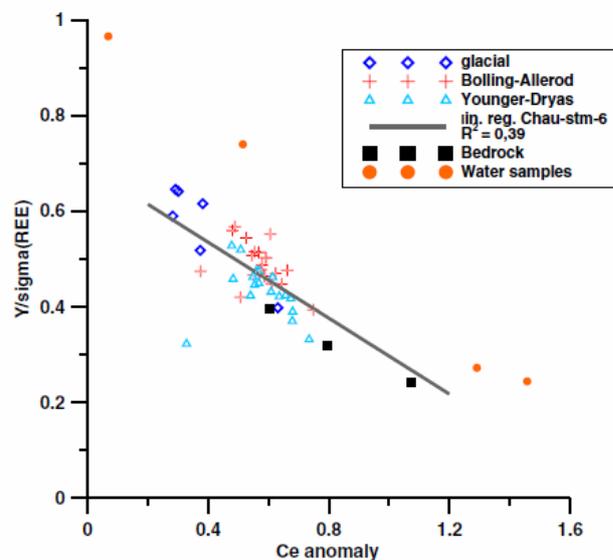


Fig. 7. Y/ΣREE ratios versus Ce anomaly for Chau-stm6 and bedrock samples.

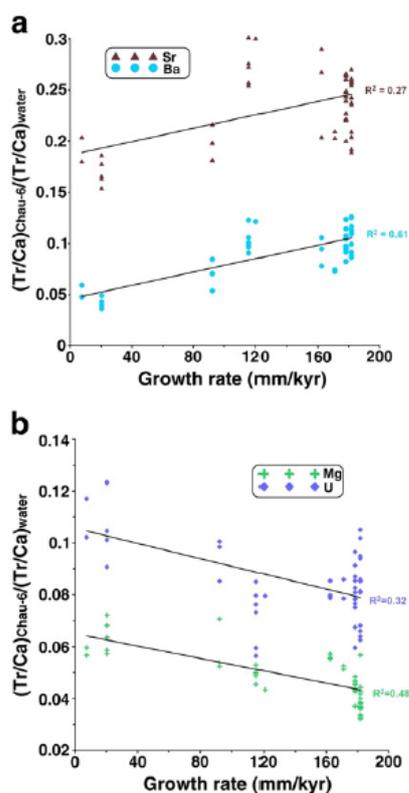


Fig. 8. Ratio of  $(\text{trace element}/\text{Ca})_{\text{Chau-stm6}}$  by mean  $(\text{trace element}/\text{Ca})$  in Chauvet cave seepage water as a function of Chau-stm6 growth rate: a) Sr and Ba. b) Mg and U.

change in spectra from bedrock to speleothem, although, as far as we know, it has never been discussed for REY.

### 5.1.3. Water transport and fractionation of element/Ca ratio

By comparing element/Ca ratios of the bedrock with seepage water and Chau-stm6 concentrations we can determine if the element versus Ca fractionation occurs during dissolution, prior calcite precipitation or during the speleothem calcite formation. REY/Ca bedrock values are 40 to 100 times higher than water and Chau-stm6 values, which are similar. Mobilization of REY is difficult and a large part of the REY bedrock reservoir is not transported by water. Shale normalized REY patterns in modern Chauvet cave waters reflect both bedrock and Chau-stm6 REY patterns quite well (Fig. 6) so, based on the few analyzed samples, REY should not display any significant incongruent dissolution. Furthermore, the similarity of waters sampled at different locations is a strong argument for no incongruent dissolution since it would produce variable geochemical signatures for different infiltration pathways. However, as described earlier, Y/ $\Sigma$ REE and Ce anomaly seem to be more variable in water than in Chau-stm6. Some fractionation of Ce and Y compared to the other REE may occur in the karst and this process is highly variable depending on the location of the seepage. The temporal evolution of Y/ $\Sigma$ REE as recorded by Chau-stm6 is more limited however and could represent the evolution of that karst fractionation over time. Alkaline-earth elements are on the contrary well transported by seepage water so that their element/Ca ratio in water samples is similar or exceeds the bedrock ratio. First, Sr water concentrations reflect its bedrock abundance very well. Then, Mg/Ca in water samples is approximately twice the bedrock ratio, which is coherent with a small marine contribution (around 20% on the assumption that all Na is marine-derived) and possible internal Mg/Ca enrichment by prior calcite precipitation (PCP). Ba/Ca ratios in water are about 20 times higher than bedrock values, suggesting another major terrestrial

source such as the soil or aeolian dust deposits. Finally, U/Ca water ratios are 2 to 3 times higher than bedrock ratios, which could be explained like Mg by some PCP. Taking all the mentioned elements into account, PCP should raise the element/Ca ratio for Ba, Mg, Sr and U, according to their partition coefficient. Speleothem Sr corresponds to the bedrock contribution whereas U and Ba for instance largely exceed bedrock contribution. Thus PCP is not likely to be important today, and U and Ba suggest a soil contribution. Comparing Element/Ca values in Chau-stm6 and in water samples show that the elemental fractionation occurring during this last step is coherent with previous empirical data (Curti, 1999): Mg/Ca is about 15–30 times, Sr/Ca 3–5 times, Ba/Ca 10–20 times and U/Ca 10–15 times lower in Chau-stm6 than in today's seepage water. However,  $\Sigma$ REE/Ca shows a large deviation from the very high predicted partition coefficients (Zhong and Mucci, 1995), since water  $\Sigma$ REE/Ca ratios are similar to speleothem values, suggesting apparent coefficients close to 1.

### 5.2. Crystallographic control on REY, uranium and alkaline-earth elements

Trace elements can be incorporated into calcite lattice substituting for Ca. It is potentially the case for elements which have similar chemical properties like alkaline-earth cations but also other trace elements of close ionic radii like REY (Zhong and Mucci, 1995; Elzinga et al., 2002). On the other hand, Na is thought to enter defect sites (Ishikawa and Ichikuni, 1984) and incorporation of U as uranyl ion ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) is likely to cause disruption in the crystal structure (Reeder et al., 2001). The substitution of an ion is all the more efficient since it has similar chemical properties with  $\text{Ca}^{2+}$ , such as the same ionic radius and a 2+ charge. REY are likely to be mainly complexed by carbonates in karst water, as predicted by the high carbonate concentration (Wood, 1990). The substitution process appears to play a major role in their incorporation into calcite and to be linked to the solubility of carbonate minerals (Zhong and Mucci, 1995). This should also apply to U.

Our results show the dependence of Chau-stm6 alkaline-earth metals concentrations on the growth rate of the Chau-stm6 stalagmite (Fig. 8). Mg and U have ionic radii smaller than Ca, whereas Sr and Ba have larger ones. These opposite chemical properties are reflected here by trends of these elements — Sr/Ca and Ba/Ca increase whereas Mg/Ca and U/Ca decrease with growth rate. It can be noted

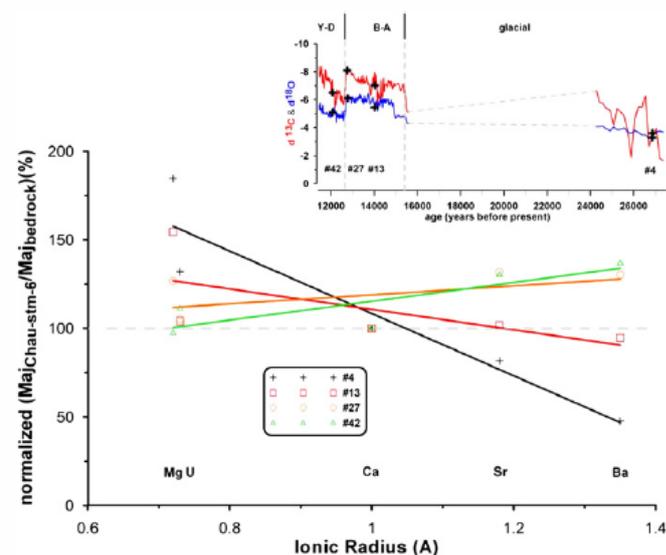


Fig. 9. Variability of the evolution of major element/Ca ratios through ionic radii. Values are divided by the bedrock value and normalized to a reference sample (reference: dashed line). Ionic radii for a coordination number equal to VI are taken from Shannon (1976).

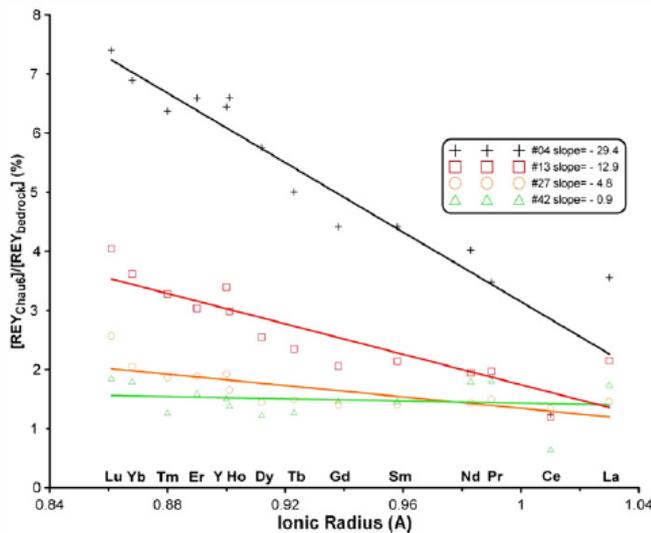


Fig. 10. Ratio of  $(REY/Ca)_{\text{Chau-stm6}}$  by mean  $(REY/Ca)$  in Chauvet bedrock samples as a function of ionic radius of the REY. Ionic radii for a coordination number equal to VI are taken from Shannon (1976).

that this alkaline-earth cation distribution with ionic radius follows here a linear law in agreement with previous experimental work of calcite precipitation (Rimstidt et al., 1998). Variations of these elements could be explained by other processes that can be linked with growth rate changes such as PCP or incongruent dissolution of dolomite, but these mechanisms can be discarded here. For example, PCP would have a similar effect on Mg, Ba, Sr and U since they all have partition coefficient lower than 1. The second alternative explanation (incongruent dissolution) is not satisfactory either since the bedrock is composed by low-Mg limestone; furthermore no dolomite has been reported in the area of the cave.

Fig. 9 illustrates the crystallographic control on the concentration of major elements and uranium. The degree of dependence of their incorporation on ionic radius is variable – large ions (compared to  $\text{Ca}^{2+}$ ) such as  $\text{Ba}^{2+}$  or  $\text{Sr}^{2+}$  seem to be more preferentially substituted during the last growth periods (B–A and YD, exemplified by samples #27 and #42 in Fig. 9) than during glacial times (exemplified by sample #4). Partition coefficients of Sr and Ba have been found to be growth rate-dependent, their incorporation being enhanced by stronger rates (Tesoriero and Pankow, 1996; Gabitov and Watson, 2006). Our results suggest that small ions such as Mg or U are also controlled by growth rate in the opposite direction than Ba and Sr. As far as REY are concerned, the crystallographic control is more straightforward to assess since REY form a group of elements with the same chemical properties but a continuously decreasing ionic radius across the lanthanide series. The REY concentrations normalized to the bedrock, versus the ionic radii of each REY are plotted in Fig. 10. Most REY concentrations including Y decrease quasi-linearly as the ionic radius rises for four typical samples illustrating contrasted climatic periods. Deduced slopes are higher especially in glacial and early B–A samples corresponding to the formation of more REE-rich calcite (Fig. 10). The strong link between the overall REE fractionation (embodied by the slope of REY versus ionic radius calculated as in Fig. 10) and REE levels represented by Yb is illustrated in Fig. 11. It shows that there is a direct between high-REE and strong HREE/LREE fractionation.

In summary, the same effect is observed for alkaline-earth elements, uranium and REY: large ions (ionic radius  $\geq 1 \text{ \AA}$ ) are more concentrated in Chau-stm6 during periods of rapid growth, whereas small ions (ionic radius  $\leq 1 \text{ \AA}$ ) are favored during slow growth periods (Figs. 9 and 10). This common behavior of elements belonging

to distinct chemical families strengthens the hypothesis of a major crystallographic control here.

### 5.3. Influence of complexation on REY patterns

As seen previously, carbonate complexation plays a first-order role in REY speciation and partitioning.  $[\text{REY}(\text{CO}_3)_2]^-$ , then  $[\text{REY}(\text{CO}_3)]^+$  should be the dominant species in karst neutral to basic seepage water (Wood, 1990). Carbonate complexation constants vary significantly across the trivalent REE series – REE-carbonate complexes would gradually become more stable as the REE atomic number rises (Cantrell and Byrne, 1987). Such a gradient could favor a difference of aqueous stability between each trivalent REY and explain the LREE-depleted patterns in Chau-stm6. Transport of HREE would be favored by their stronger complexation with carbonates while LREE are more easily adsorbed by particles (Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1992; Tanizaki et al., 1992). Formation of carbonate complexes is strongly depending on parameters such as temperature, pH, dissolved inorganic carbon and redox state of the solution.

Ce redox state can be III or IV, and in alkaline waters the carbonate complexation can induce oxidation of Ce-III to Ce-IV, a form subsequently more efficiently scavenged by humic acids compared to the other trivalent REY. This leads to a negative Ce anomaly (Pourret et al., 2008). We can suppose that for the glacial period, when the Ce anomaly in Chau-stm6 calcite is more marked, Ce in solution would be more under form IV and consequently would less stabilize Ce carbonate complexes in waters. In this condition, Ce would be clearly less removable compared to the other trivalent REY, whatever the climatic conditions. Shale normalized REY patterns and Ce anomaly in seepage waters exhibit here heterogeneity strongly depending on sampling location in the cave. This could be linked to the residence time of water that depends on the fissure networks of the bedrock but could also reflect the bedrock Ce anomaly heterogeneity (0.6 to 1.1). As a result, changes of complexation over climatic periods can occur and modify the stability of REE in water before calcite formation. Precipitation regimes, residence time or the carbonate chemistry of the seepage waters could influence the REY partitioning in waters with higher HREE/LREE ratio and more marked Ce anomaly during the cold and dry glacial period. Finally, the amplitudes of atmospheric  $p\text{CO}_2$  and temperature change during glacial/interglacial transition appear to be too limited to account for the variability of REY patterns in stalagmite Chau-stm6 through time.

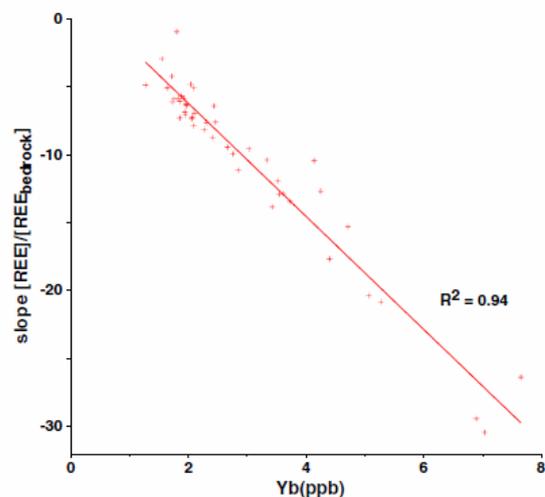


Fig. 11. Correlation between the slope of the linear regression of the REY versus ionic radius plot (Fig. 9) and the concentration of Yb.

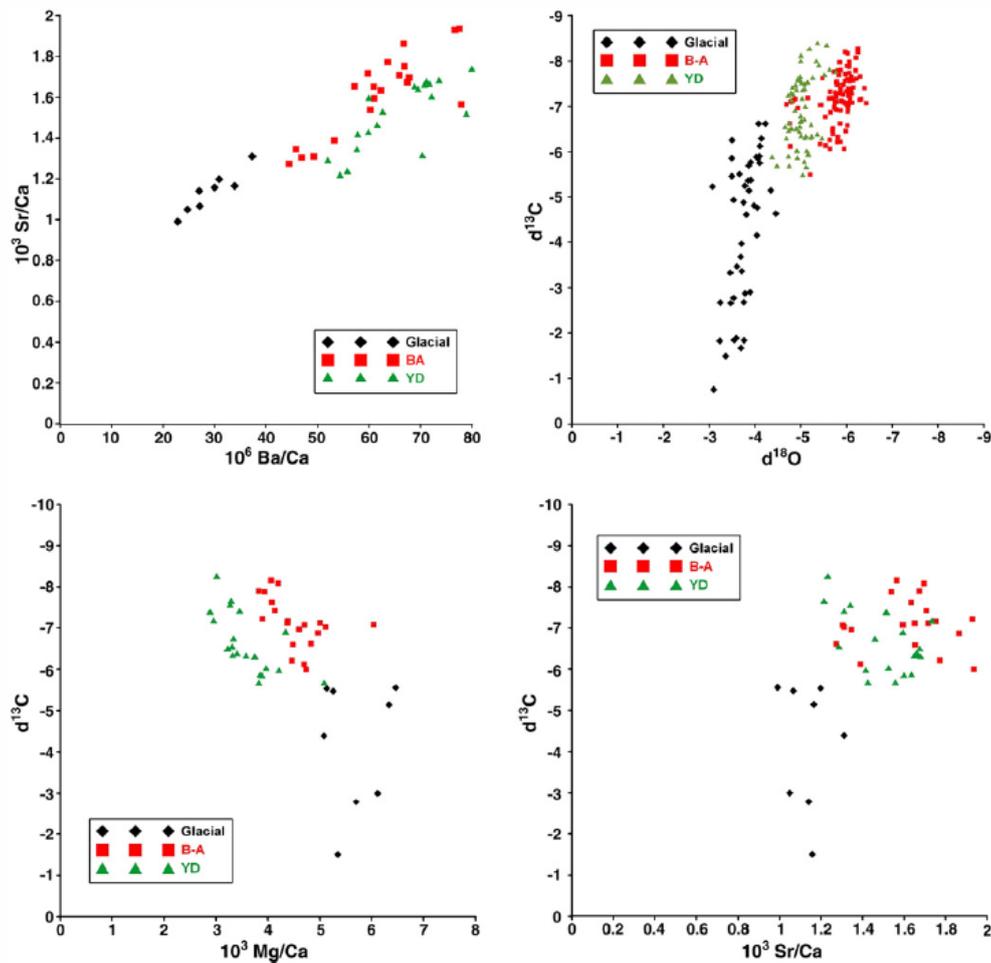


Fig. 12. Relations between stable isotopes, Ba, Mg and Sr in Chau-stm6. For isotopes vs elements, isotopic data are interpolated because of the different subsequent sampling for trace elements.

#### 5.4. Paleoclimatic and paleohydrologic influence on profiles

##### 5.4.1. Stable isotopes

The high-resolution Chau-stm6 stable isotope profiles (Genty et al., 2006) and their comparison with other archives such as other French and Tunisian speleothems, Greenland GISP2 (Grootes et al., 1993), GRIP (Dansgaard et al., 1993) and NGRIP (NorthGRIPmembers, 2004) ice cores, Ammersee (von Grafenstein et al., 1999) and Monticchio (Allen et al., 1999) lakes, pollen records from the Alboran Sea (Combourieu Nebout et al., 2002) made possible an accurate chronology of climate changes through the Last Deglaciation in Europe, distinguishing common Northern Hemisphere (NH) events from local changes. Common features of the Last Deglaciation in the NH included the same timing for B–A transition (between 15.5 and  $16 \pm 0.5$  kyr), an abrupt (within decades) YD transition at  $12.7$  to  $12.9 \pm 0.5$  kyr. More locally in Europe and in the Chauvet stalagmite in particular, a trend towards warmer conditions occurred during the B–A, making the Allerød a warmer period than the Bølling (Genty et al., 2006). Another striking feature in the Chau-stm6 stalagmite is the high growth rate persisting through the YD despite the fact that the stable isotopes record a severe degradation of temperature and biologic activity above the cave (Genty et al., 2006). This suggests that the YD was relatively humid in this part of France. A possible additional impact of PCP on  $\delta^{13}\text{C}$  during drier periods superimposed to the climate-driven reduction of biopedologic activity was proposed by Genty et al. (2006) but this seems in contradiction with the high growth rate at this period linked with a higher humidity.

##### 5.4.2. Major elements together with stable isotopes

The results of Ba and Sr in this study enable to rule out PCP as a major explanation to the high  $\delta^{13}\text{C}$  values found during the glacial period and the YD onset. PCP causes an enrichment in  $\delta^{13}\text{C}$  of the DIC remaining after the prior precipitation (Baker et al., 1997) and in trace elements with a distribution coefficient lower than 1 such as Ba and Sr, thus leading to a positive correlation between  $\delta^{13}\text{C}$ , Ba and Sr (Hellstrom and McCulloch, 2000). In the Chauvet Cave on the contrary, Ba and Sr are weakly anticorrelated with  $\delta^{13}\text{C}$  along the whole profile (Fig. 12). Ba and Sr rise while  $\delta^{13}\text{C}$  falls during early deglaciation and the sharp increase of the carbon isotopic signal at the YD transition is not associated with any marked trend in trace elements. This absence of a strong PCP effect at the YD transition strengthens the idea of a humid YD in the area of the cave and suggests that the stable isotopes in Chau-stm6 samples are mainly sensitive to temperature changes.

##### 5.4.3. REY

The cold and dry period until around 15 kyr is characterized by a greater incorporation of small ions, associated with a slower growth rate (Fig. 2). There is a direct link between REY concentrations and REY fractionation as proved by the strong anti-correlation found between REY concentration and the slope of  $\text{REY}/\text{REY}_{\text{bedrock}}$  versus ionic radius (Fig. 11). This is especially true for HREE (e.g.  $R^2 = 0.94$  for Yb). Recent studies showed that in a Sichuan cave REY were transported mainly adsorbed on colloids/particles (Zhou et al., 2008a; Zhou et al., 2008b). This transport would be enhanced during warm and wet periods, thus explaining higher REY concentrations during

**Table 1**

Average isotopic and elemental values for different climatic periods. Av. glacial: samples 1 to 8. Av. B–A: samples 9 to 28. Av. YD: samples 29 to 41.

Climatic phase	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	Mg (ppm)	U (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)	$\Sigma\text{REE}$ (ppb)	$\text{Pr}_n/\text{Yb}_n$	$\text{Ce}_n/\text{Ce}_n^*$	Y/ $\Sigma\text{REE}$
Glacial	−4.4	−3.8	220	0.47	43	1.1	86	0.42	0.45	0.59
B–A	−7.2	−5.8	174	0.35	60	2.3	48	0.42	0.57	0.49
YD	−6.9	−5.0	134	0.33	53	2.7	38	0.44	0.58	0.45

these periods. Here no such mechanism is found since REY concentrations fall at the beginning of the deglaciation (Fig. 3). The absence of correlation between Mn and REY, the similarity of the shale normalized REY patterns for bedrock, waters and Chau-stm6 calcite, and the apparent purity of the calcite strengthen the idea of a minor control exerted by particles over REY patterns in our case. Some of the stadial–interstadial features noticed by Zhou et al. (2008b) are however present in Chau-stm6: i.e. a low Ce–high Y/Ho glacial pattern is also detected in our stalagmite (Fig. 5). This is either due to a minor effect of particle transport during warm periods or another unknown mechanism. The particularly low Ce concentration during the glacial period could also be due to changes in redox conditions (Zhou et al., 2008b). For example, warm and wet conditions lead to more soil microbial and vegetation activities, which consume more  $\text{O}_2$  (Richter et al., 2004). Oxidation of  $\text{Ce}^{3+}$  to  $\text{Ce}^{4+}$  enhances its removal by adsorption. Nevertheless this possible link between the Ce anomaly observed here and changes through time of redox conditions remains improbable because of the weak contribution of soil in this hydrogeological system as seen in the previous discussion on REY patterns. It can only be noted here that  $\text{Ce}/\text{Ce}_{\text{bedrock}}$  ratio of about 1% appears relatively stable and independent of climatic periods (Fig. 10). pH could also have an influence on REY fractionation as observed by Lawrence et al. (2006), who found that  $\text{Pr}/\text{Yb}$  was anticorrelated with pH in river waters from Australia. Soil pH is sensitive to climatic changes since warm and wet conditions enhance organic matter degradation and as a result soil  $\text{pCO}_2$  (Spotl et al., 2005). Because the soil seems not to be a major contribution to REY in Chau-stm6, this effect should also be minor, and the pH should be efficiently buffered by host rock dissolution. Thus the long-term stability of  $\text{Pr}/\text{Yb}$  could reflect a quite stable pH and carbonate complexation of REY.

#### 5.4.4. Characterisation of climatic periods by trace elements and stable isotopes

Climatic periods recorded in Chau-stm6 can be characterized by both stable isotopes and trace elements (Fig. 12 and Table 1). The three periods we define (Glacial, B–A, YD) have specific characteristics on the stable isotopes/trace elements graphs. For example, the glacial period stands out systematically, while the YD can be distinguished from B–A on most of the plots. The glacial samples show lower Sr and Ba concentrations, and higher Mg,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  than the other ones. Compared to B–A samples, YD samples display similar Ba levels, higher  $\delta^{18}\text{O}$  and lower Sr and Mg levels. Except on the stable isotope graphs, YD samples are not located between the glacial ones and the B–A ones; this is likely due to the persistence of a high growth rate, despite the deterioration of climatic conditions (temperature).

## 6. Conclusion

The multi-elemental analysis of the Chau-stm6 stalagmite that recorded the Last Deglaciation shows that the Chauvet cave hydrogeochemistry is dominated by water–rock interaction, in agreement with clues such as a very poorly developed soil and a sufficiently deep (50 m) limestone overlying bedrock. Conversely to other previous studies (Richter et al., 2004; Zhou et al., 2008b), no sign of a link between organic matter or particle/colloids and REE can be assessed from our study. Variations of REE along the profile are not affected by different degrees of mixing resulting from soil leaching and bedrock

dissolution, but are likely controlled by variation of growth rate. Changes in water residence time and in hydrochemical properties such as pH and redox potential could also alter REY patterns but this has to be confirmed by field data and more measurements on other samples. Both alkaline–earth metals and REY variations seem to be dominated by crystallographic effects, with enhanced incorporation of small ions (compared to  $\text{Ca}^{2+}$ ) during a low-flow glacial period relatively to the wet and warm subsequent B–A period. All samples display a negative Ce anomaly compared to bedrock but the pattern of glacial samples (low Ba–Sr–LREE and high Mg–U–HREE) is also associated to a more pronounced Ce anomaly, which could be linked with more oxidizing conditions. The potential use of REE in speleothems as a proxy of seepage water chemical properties has recently emerged – however this promising tool has yet to be reinforced by the monitoring of correlations between chemical parameters and REE concentrations in karst waters.

Supplementary materials related to this article can be found online at doi:10.1016/j.chemgeo.2011.08.006.

## Acknowledgements

The authors thank CEA and CNRS for analytical facilities. Funding for this study originated from the ANR IDEGLACE project and INSU/CNRS SPELEOCLIM program. We are grateful to J–M Geneste and DRAC Rhône-Alpes for giving us access to the Chauvet Cave to collect water samples. L. Bordier is also acknowledged for her help during experimental work and ICP–MS contribution. We also want to thank the two anonymous reviewers for their suggestions and their helpful comments. C. Bourdin is funded by ENS Lyon scholarship.

## References

- Allen, J.R.M., Brandt, U., Brauer, A., Hubberten, H.–W., Huntley, B., Keller, J.R., Kraml, M., Mackensen, A., Mingram, J., Negendank, J.R.F.W., Nowaczyk, N.R., Oberhänsli, H., Watts, W.A., Wulf, S., Zolitschka, B., 1999. Rapid environmental changes in southern Europe during the Last Glacial period. *Nature* 400 (6746), 740–743.
- Ayalon, A., Bar-Matthews, M., Kaufman, A., 1999. Petrography, strontium, barium and uranium concentrations, and strontium and uranium isotope ratios in speleothems as palaeoclimatic proxies: Soreq Cave, Israel. *The Holocene* 9 (6), 715–722.
- Baker, A., Ito, E., Smart, P.L., McEwan, R.F., 1997. Elevated and variable values of 13C in speleothems in a British cave system. *Chemical Geology* 136 (3–4), 263–270.
- Baker, A., Genty, D., Fairchild, I.J., 2000. Hydrological characterisation of stalagmite dripwaters at Grotte de Villars, Dordogne, by the analysis of inorganic species and luminescent organic matter. *Hydrology and Earth System Sciences* 4 (3), 439–449.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A., Wasserburg, G.J., 1999. The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq Cave, Israel. *Earth and Planetary Science Letters* 166, 85–95.
- Bau, M., Koschinsky, A., Dulski, P., Hein, J.R., 1996. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (10), 1709–1725.
- Borsato, A., Frisia, S., Fairchild, I.J., Somogyi, A., Susini, J., 2007. Trace element distribution in annual stalagmite laminae mapped by micrometer-resolution X-ray fluorescence: implications for incorporation of environmentally significant species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (6), 1494–1512.
- Bourges, F., Genthon, P., Mangin, A., Hulst, D.D., 2006. Microclimates of l’Aven d’Orgnac and other French limestone caves (Chauvet, Esparrons, Marsoulas). *International Journal of Climatology* 26 (12), 1651–1670.
- Byrne, R.H., Sholkovitz, E.R., 1996. Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides. In: Gschneidner, K.A., Eyring, L.R. (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 23. Elsevier B.V., London, pp. 497–593.
- Cantrell, K.J., Byrne, R.H., 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 (3), 597–605.
- Combouret, N., Turon, J.L., Zhan, R., Capotondi, L., Londeix, L., Pahnke, K., 2002. Enhanced acidity and atmospheric high-pressure stability over the western

- Mediterranean during the North Atlantic cold event of the past 50 ky. *Geology* 30 (10), 863–866.
- Curti, E., 1999. Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. *Applied Geochemistry* 14 (4), 433–445.
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjörnsdóttir, A.E., Jouzel, J., Bond, G., 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-yr ice-core record. *Nature* 364, 218–220.
- De Baar, H.J.W., Brewer, P.G., Bacon, M.P., 1985. Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49 (9), 1961–1969.
- Delannoy, J.J., Debar, E., Ferrier, C., Kervazo, B., Perrette, Y., 2001. Contribution de la cartographie morphologique souterraine dans l'étude spéléogénique de la grotte Chauvet. Premiers éléments spéléogéniques et implications paléogéographiques, préhistoriques et paléontologiques. *Quaternaire* 12, 235–248.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54 (4), 971–991.
- Elzinga, E.J., Reeder, R.J., Withers, S.H., Peale, R.E., Mason, R.A., Beck, K.M., Hess, W.P., 2002. EXAFS study of rare-earth element coordination in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (16), 2875–2885.
- Fairchild, I.J., Treble, P.C., 2009. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quaternary Science Reviews* 28 (5–6), 449–468.
- Fairchild, I.J., Borsato, A., Tooth, A.F., Frisia, S., Hawkesworth, C.J., Huang, Y.M., McDermott, F., Spiro, B., 2000. Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology* 166 (3–4), 255–269.
- Fairchild, I.J., Smith, C.L., Baker, A., Fuller, L., Spotl, C., Matthey, D., McDermott, F., Eimp., 2006. Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Reviews* 75 (1–4), 105–153.
- Gabito, R.L., Watson, E.B., 2006. Partitioning of strontium between calcite and fluid. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7 (11), Q11004.
- Genty, D., Blamart, D., Ouahdi, R., Gilmour, M., Baker, A., Jouzel, J., Van-Exter, S., 2003. Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. *Nature* 421 (6925), 833–837.
- Genty, D., Ghaleb, B., Plagnes, V., Causse, C., Valladas, H., Blamart, D., Massault, M., Geneste, J.M., Clottes, J., 2004. Datations U/Th (TIMS) et 14C (AMS) des stalagmites de la grotte Chauvet (Ardèche, France): intérêt pour la chronologie des événements naturels et anthropiques de la grotte. *Comptes Rendus PAVOL* 3, 629–642.
- Genty, D., Blamart, D., Ghaleb, B., Plagnes, V., Causse, C., Bakalowicz, M., Zouari, K., Chkir, N., Hellstrom, J., Wainer, K., Bourges, F., 2006. Timing and dynamics of the Last Deglaciation from European and North African  $\delta^{13}\text{C}$  stalagmite profiles – comparison with Chinese and South Hemisphere stalagmites. *Quaternary Science Reviews* 25 (17–18), 2118–2142.
- Goede, A., 1994. Continuous early last glacial palaeoenvironmental record from a Tasmanian speleothem based on stable isotope and minor element variations. *Quaternary Science Reviews* 13 (3), 283–291.
- Goede, A., McCulloch, M., McDermott, F., Hawkesworth, C., 1998. Aeolian contribution to strontium and strontium isotope variations in a Tasmanian speleothem. *Chemical Geology* 149 (1–2), 37–50.
- Gromet, L.P., Haskin, L.A., Korotev, R.L., Dymek, R.F., 1984. The “North American shale composite”: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (12), 2469–2482.
- Groote, P.M., Stuiver, M., White, J.W.C., Johnsen, S., Jouzel, J., 1993. Comparison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores. *Nature* 366, 552–554.
- Harding, D.J., Arden, J.W., Rickaby, R.E.M., 2006. A method for precise analysis of trace element/calcium ratios in carbonate samples using quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7.
- Hellstrom, J.C., McCulloch, M.T., 2000. Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem. *Earth and Planetary Science Letters* 179 (2), 287–297.
- Huang, Y.M., Fairchild, I.J., 2001. Partitioning of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (1), 47–62.
- Ishikawa, M., Ichikuni, M., 1984. Uptake of sodium and potassium by calcite. *Chemical Geology* 42 (1–4), 137–146.
- Kaufman, A., Wasserburg, G.J., Porcelli, D., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Halicz, L., 1998. U–Th isotope systematics from the Soreq Cave, Israel and climatic correlations. *Earth and Planetary Science Letters* 156 (3–4), 141–155.
- Lawrence, M., Greig, A., Collerson, K., Kamber, B., 2006. Rare earth element and yttrium variability in south east Queensland waterways. *Aquatic Geochemistry* 12 (1), 39–72.
- Lea, D.W., Martin, P.A., 1996. A rapid mass spectrometric method for the simultaneous analysis of barium, cadmium, and strontium in foraminifera shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (16), 3143–3149.
- Li, Y.-H., 1991. Distribution patterns of the elements in the ocean: a synthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (11), 3223–3240.
- Liang, T., Ding, S., Song, W., Chong, Z., Zhang, C., Li, H., 2008. A review of fractionations of rare earth elements in plants. *Journal of Rare Earths* 26 (1), 7–15.
- McDermott, F., 2004. Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Science Reviews* 23 (7–8), 901–918.
- NorthGRIPmembers, 2004. High resolution climate record of the Northern Hemisphere reaching into the Last Interglacial period. *Nature* 43, 147–151.
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., 2008. New insights into cerium anomalies in organic-rich alkaline waters. *Chemical Geology* 251 (1–4), 120–127.
- Reeder, R.J., Nugent, M., Tait, C.D., Morris, D.E., Heald, S.M., Beck, K.M., Hess, W.P., Lanzirrotti, A., 2001. Coprecipitation of uranium(VI) with calcite: XAFS, micro-XAS, and luminescence characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (20), 3491–3503.
- Richter, D.K., Gotte, T., Niggemann, S., Wurth, G., 2004.  $\text{REE}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  activated cathodoluminescence in late glacial and Holocene stalagmites of central Europe: evidence for climatic processes? *The Holocene* 14 (5), 759–768.
- Rimstidt, J.D., Balog, A., Webb, J., 1998. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (11), 1851–1863.
- Roberts, M.S., Smart, P.L., Hawkesworth, C.J., Perkins, W.T., Pearce, N.J.G., 1999. Trace element variations in coeval Holocene speleothems from GB Cave, southwest England. *The Holocene* 9 (6), 707–713.
- Rosenthal, Y., Field, M.P., Sherrell, R.M., 1999. Precise determination of element/calcium ratios in calcareous samples using sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 71 (15), 3248.
- Semhi, K., Chaudhuri, S., Clauer, N., 2009. Fractionation of rare-earth elements in plants during experimental growth in varied clay substrates. *Applied Geochemistry* 24 (3), 447–453.
- Shannon, R., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* 32 (5), 751–767.
- Sholkovitz, E.R., 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters* 114 (1), 77–84.
- Spotl, C., Fairchild, I.J., Tooth, A.F., 2005. Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (10), 2451–2468.
- Takahashi, Y., Châtellier, X., Hattori, K.H., Kato, K., Fortin, D., 2005. Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats. *Chemical Geology* 219 (1–4), 53–67.
- Tanizaki, Y., Shimokawa, T., Yamazaki, M., 1992. Physico-chemical speciation of trace elements in urban streams by size fractionation. *Water Research* 26 (1), 55–63.
- Tesoriero, A.J., Pankow, J.F., 1996. Solid solution partitioning of  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$  to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (6), 1053–1063.
- Treble, P., Shelley, J.M.G., Chappell, J., 2003. Comparison of high resolution sub-annual records of trace elements in a modern (1911–1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia. *Earth and Planetary Science Letters* 216 (1–2), 141–153.
- Verheyden, S., Keppens, E., Fairchild, I.J., McDermott, F., Weis, D., 2000. Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: implications for paleoclimate reconstructions. *Chemical Geology* 169 (1–2), 131–144.
- von Grafenstein, U., Erlenkeuser, H., Brauer, A., Jouzel, J., Johnsen, J., 1999. A mid-European decadal isotope-climate record from 15,500 to 5000 years BP. *Science* 284, 1654–1657.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., An, Z.S., Wu, J.Y., Shen, C.C., Dorale, J.A., 2001. A high-resolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science* 294 (5550), 2345–2348.
- Wood, S.A., 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology* 82, 159–186.
- Wyndham, T., McCulloch, M., Fallon, S., Alibert, C., 2004. High-resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: biogeochemical cycling and a new environmental proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (9), 2067–2080.
- Yu, J., Day, J., Greaves, M., Elderfield, H., 2005. Determination of multiple element/calcium ratios in foraminiferal calcite by quadrupole ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 6.
- Zhong, S., Mucci, A., 1995. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25 °C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (3), 443–453.
- Zhou, H., Chi, B., Lawrence, M., Zhao, J., Yan, J., Greig, A., Feng, Y., 2008a. High-resolution and precisely dated record of weathering and hydrological dynamics recorded by manganese and rare-earth elements in a stalagmite from Central China. *Quaternary Research* 69 (3), 438–446.
- Zhou, H., Wang, Q., Zhao, J., Zheng, L., Guan, H., Feng, Y., Greig, A., 2008b. Rare earth elements and yttrium in a stalagmite from Central China and potential paleoclimatic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 270 (1–2), 128–138.

**Strontium concentration evidence of Dansgaard-Oeschger events 5 to 12 in two stalagmites from southwestern France**

**Clément Bourdin<sup>1</sup>, Dominique Genty<sup>1</sup>, and Eric Douville<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement; UMR 8212 CEA/CNRS/UVSQ ; Bat. 701; L'Orme des Merisiers CEA Saclay; 91 191 Gif sur Yvette, France*

<sup>2</sup>*Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement; UMR 8212 CEA/CNRS/UVSQ ; Bat. 12; Avenue de la Terrasse; 91 198 Gif sur Yvette, France*

**ABSTRACT**

Strontium concentrations in two coeval stalagmites from a southwestern France cave reveal correlated variations, which are similar to the millennial climatic variability recorded by Greenland ice cores and other archives. The reproducibility of the strontium (Sr) signal produces a better resolved signal than the stable isotopes ones and its similarity with  $\delta^{18}\text{O}$  variations imply that Sr variations in these speleothems are driven by changes in the North Atlantic climate. As found in some previous studies Sr content is higher during warmer and wetter periods, which can be explained by two processes: first, seepage water Sr content would be enriched during interstadials by flowing through Sr-rich low-permeability layers which are dry during stadials, and second increased flow rate during interstadials would raise the Sr partition coefficient as predicted by experimental and cave results, which would in turn increase the stalagmite Sr content. We build a composite chronology from the two independent U-Th-based ones, which can then be compared to the Greenland Ice Cores Chronology 2005 (GICC05). For the 50-30 kyr period, speleothem Dansgaard-Oeschger starting ages are systematically younger than inferred from GICC05 (from 600 to 1500 yr, mean lag of 1000 yr), but by far within added 2-sigma errors of the age model of the two archives, and generally within added 1-sigma errors. Speleothem Strontium concentration is thus a new way to detect and study the millennial climatic variability on continents.

## INTRODUCTION

Millennial climate variability known as Dansgaard-Oeschger (D/O) events have been recorded in Greenland ice cores and consists of a succession every 1500 years or so of an abrupt warming and a progressive cooling (Grousset et al., 1993). Consequently, counterparts of these events were looked for and found all over the world, showing different amplitudes and sometimes clear lagging especially in the southern hemisphere. The bi-polar seesaw mechanism was then proposed to explain the phasing of temperature between the two parts of the globe (Broecker, 1998; Crowley, 1992; Montoya et al., 1998).

The search of D/O events in speleothems is motivated by 1) a better knowledge of the impact of D/O events on the continents 2) the possibility to develop absolute age models based on high-precision U-series techniques. The potential accuracy (a few hundreds to a thousand yr generally) of this method allows to check the validity of D/O ages previously extracted from other archives, considering there is no time-lag between the two natural archives, or to determine significant lagging between two remote sites. This promising hope has been somewhat hampered by two major difficulties. First U-Th dating is less precise on U-poor and detrital-rich speleothems, and, second, the identification of D/O events by speleothems proxies such as  $\delta^{18}\text{O}$  or  $\delta^{13}\text{C}$  is sometimes ambiguous or not well established. It can be tricky to identify each D/O event with stable isotopes especially at mid latitudes, due for instance to antagonistic processes driving calcite  $\delta^{18}\text{O}$  changes, to kinetic fractionation and prior calcite precipitation affecting both  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ . The need to unscramble the isotopic signal driven by temperature, precipitation and vegetation led us to investigate other climate proxies like trace elements. Focusing on the common ~30 to ~50 kyr growth period of two speleothems from the Villars Cave, southwestern France, we present here two replicate profiles of Sr, the element which seems to be the most sensitive to the millennial variability. As a result D/O events 5 to 12 are identified, and a synchronous Villars chronology is built for trace elements and stable isotopes.

## MATERIAL AND METHODS

The Villars cave (45.30°N; 0.50°E - 175m asl), southwestern France, is located 100-150 km west from the Atlantic coast, mainly developed in a Bajocian oolitic limestone, partially capped by a more compact Bathonian limestone. The lower levels, in which the two stalagmites Vil-stm9 and Vil-stm27

(Fig.1) were sampled, are ~30-m deep. The local climate is temperate oceanic, the present (1984-2007) mean annual outside temperature is 12.2°C and the precipitation total 1023 mm per year, with a slight excess of precipitations in winter (GENTY, 2008a). Vil-stm9 and Vil-stm27 stalagmites have already been dated and their stable isotope profiles have shown the main D/O events, especially with the carbon isotopes (GENTY et al., 2003b; 2010; 2005). From the U-Th ages measured therein, Vil-stm9 grew from 83 to 31.3 kyr whereas Vil-stm27 grew from 49.7 to 31.2 kyr. Strontium analyses were performed on 139 and 212 samples drilled respectively from Vil-stm9 and Vil-stm27 on the common 50 to 31.6 kyr growth period, in order to obtain a resolution of 100 to 200 years. A few milligrams of calcite powder were subsequently analyzed for Sr and Ca on the LSCE's quadrupole ICP-MS (X series<sup>II Thermo</sup>), following the analytical protocol described in Bourdin et al. (2011) which was based on previous works (HARDING et al., 2006; ROSENTHAL et al., 1999). Uncertainties associated to low Sr concentrations are here about 3%.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

### **Synchronizing age models**

Strontium concentrations versus time profiles happen to be similar between Vil-stm9 and Vil-stm27 but clearly lagged at abrupt transitions. In order to plot the two Sr records on a single timescale, both signals are adjusted at tie-points such as peaks, mid-transitions and troughs (Fig. 2). Vil-stm9 age model is chosen as the reference since its U-Th age errors are lower than Vil-stm27 age errors and the final chronology is closer to the GICC05. The new Sr signals are positively correlated and yield a coefficient of determination on evenly resampled series of  $R^2 = 0.45$ . Using the same chronology  $\delta^{13}\text{C}$  records are also better phased, even though some significant differences are noticed around the 41.5 kyr likely due to fast growth event and accordion effect (GENTY et al., 2003b) (Fig. 2).

### **Comparison of the Villars Sr record with Greenland D/O**

In both stalagmites Sr concentrations average 7 ppm and range from less than 3 ppm to more than 11 ppm, displaying a series of cycles, with no apparent trend along the profiles, and that match the millennial variability recorded in the Greenland ice cores (NorthGRIPmembers, 2004) (Fig 2.). The typical “barcode” alternation of the D/O events can be seen in the Villars record : the longest D/O events are the D/O 8 and 12 ( ~2450 yrs and ~3630 yrs long respectively), similarly to the one found

in Greenland (~2740 yrs and ~3520 yrs in the GICC05 chronology) (Andersen et al., 2006; Svensson et al., 2008). Since all NGRIP events happen to have their speleothem counterparts on the Sr record, excursions have been numbered from 5 to 13 in accordance with NGRIP events. The Greenland D/O 8 and 12 major events are also marked in the two speleothems by large and high-amplitude Sr bumps (>10 ppm), and the small NGRIP 9 event is also the smallest Sr event. However, amplitudes of intermediary events are not proportional in NGRIP and Villars Sr, e.g. contrary to its Greenland analogue, Sr event 11 is less marked than the 10 and events 5, 6, 7 rank in the opposite order.

### **Interpretation of the Sr variations**

The link between high Sr levels and wetter and warmer climate is not only supported by the high corresponding NGRIP  $\delta^{18}\text{O}$  values, but also by: 1) the anticorrelation of Sr with  $\delta^{13}\text{C}$ , controlled by vegetation and soil activity, which is enhanced under wet and warm conditions (GENTY et al., 2003b); and 2) the similarity between present-day warm-period Sr concentrations in modern deposits of the Villars Cave ( $\text{Sr} = 9 \pm 0.5$  ppm), and the peak concentrations of the speleothem profiles, averaging  $9 \pm 1.5$  ppm (Fig. 2).

To understand what mainly controls the Sr variations in speleothems, evidence is found from modern seepage water variations in the Villars cave, and from the comparison with  $\delta^{13}\text{C}$  profiles. Two processes can explain the variations of Sr in speleothems: first, changes in Sr/Ca ratio in seepage water and, second, modification of the incorporation of Sr in calcite, i.e. a modification of  $D_{\text{Sr}}$ , the empirical partition coefficient of Sr into calcite ( $D_{\text{Sr}} = (\text{Sr}/\text{Ca})_{\text{calcite}}/(\text{Sr}/\text{Ca})_{\text{solution}}$ ). Experimental studies consistently show that  $D_{\text{Sr}}$  covaries with the precipitating calcite growth rate (Lorens, 1981; Nehrke et al., 2007; Tesoriero and Pankow, 1996). Such a behavior has also been observed and described recently in a speleothem from the Chauvet Cave (Bourdin et al., 2011). However it has been noted that this unambiguous conclusion is reached in vitro over a very large range of growth rates which can exceed the natural range of speleothem precipitation rate. Still, variations of growth rate of an order of magnitude for low growth rates ( $< 1 \text{ nmol}/\text{cm}^2/\text{min}$ ) is expected to yield a 100 % change in  $D_{\text{Sr}}$ , based on Gabitov and Watson (2006). Here, the growth rates of the studied stalagmites are constrained by numerous (34) U-Th ages but are not refined within each climatic event during which the growth rate

must have severely changed. Based on U-Th ages, the mean growth rate was close to 10  $\mu\text{m}/\text{yr}$  during low growth periods (e.g. Vil-stm27 from 39 to 31 kyr) and more than 100  $\mu\text{m}/\text{yr}$  during fast growth periods (e.g. Vil-stm27 from 46 to 44 kyr), thus spreading over more than an order of magnitude. As a result, changes in speleothem growth rates can explain variations of more than 100% of the Sr content, thus a significant part of the 300% fluctuations observed here (fig. 2).

As the rate of incorporation appears not to be the only cause for Sr changes, the Sr/Ca ratio in seepage water that fed Vil-stm27 and Vil-stm9 must have changed importantly. Precipitation of calcite upstream from the speleothems (prior calcite precipitation, or PCP) can strongly enrich the Sr/Ca ratio in the residual water and subsequently in speleothems (Fairchild et al., 2000). This process is not dominating here since PCP is favored during dry periods (Fairchild et al., 2000), whereas, as seen before, Sr speleothem concentrations are higher during wetter periods in our samples. On the other hand, trace element analyzes of Villars seepage waters showed a marked intra-annual cycle, with Sr/Ca ratios more than doubling from August to October (Baker et al., 2000), which is most likely caused by the arrival of water that percolated through high-Sr low-permeability layers (Baker et al., 2000). Extrapolating this explanation to past hydrology, it is likely that during wet periods this flow regime was enhanced, corresponding to a higher supply of Sr relatively to Ca in seepage waters. This is in line with the observation of abrupt Sr rises during the transition from dry to wet periods, followed by a slight decrease of high Sr concentrations during interstadials and low Sr concentrations during stadials. Another explanation could lie in the leaching of the heterogeneous walls of the fracture network: if some PCP has already occurred, it should have covered a portion of the conduit, especially in the lower part of the karst, with low-Sr calcite. The rest of the pipe is composed of the Sr-rich (~80 ppm, Table 2) bedrock. Thus, Sr content of the seepage water dripping in the cave depends on where the dissolution takes place: during wet periods, the water level is high so mostly the bare bedrock is dissolved, whereas during dry episodes, the water flows directly to lower levels where it leaches in part the low-Sr secondary calcite.

$\delta^{13}\text{C}$  and Sr are broadly opposite in both speleothems, which comforts the idea of a main common driver being rainfall intensity (Fig. 2). However, the trend towards heavier  $\delta^{13}\text{C}$  values during the 50-30 kyr period and the common switching towards slow growth around 41 kyr is not seen in the Sr

signal. This could mean that in SW-France during the 50-30 kyr period, the temperature decreased globally whereas precipitations kept up more or less stable. This is however to be compared with other regional records.

### **Comparing the Villars Sr record with GICC05 and other speleothem results from the Northern Hemisphere (Sofular Cave, Turkey, and Hulu Cave, China)**

Because Sr signal describes the D/O events much better than the stable isotopes, it is then easier to give them an absolute age on the U-Th chronology based on the Vil-stm9 sample. Thus, in spite of TIMS ages less precise than MC-ICPMS ones usually made nowadays on speleothems, it is possible to compare D/O starting ages more easily on the trace element records than on the isotopic ones. D/O ages, calculated as the time of mid-transition of the Villars Sr signal, yield ages systematically younger than the Greenland GICC05 (Andersen et al., 2006; Svensson et al., 2008) and the Sofular cave GI ages (Fleitmann et al., 2009) (Table 3). However they remain within the  $2\sigma$  error margin of the GICC05 ages (the Vil-stm9  $2\sigma$  age errors range from 0.6 to 1.0 kyr and, as derived from U-Th errors, are not age-dependent for the 30-50 kyr period) (Table 3). The age difference with Sofular cave range from -800 to -2100 yrs and is particularly marked for D/O events 7, 8, 11, 12 and 13 (Table 3). Finally, the Hulu Cave record of the southeastern Asian monsoon intensity (Wang et al., 2001) is well-synchronized with Sofular cave, so time-lags are approximately the same. To conclude, a small but systematic bias towards younger ages seems to exist in our Villars records, emphasizing the need of new dating techniques suitable for low-U speleothems.

Multiple kinds of proxies have thus become available to detect D/O events: after the  $\delta^{18}\text{O}$  record of the East-Asian monsoon intensity (Wang et al., 2001), and the  $\delta^{13}\text{C}$  record of soil activity (FLEITMANN et al., 2009; GENTY et al., 2003b), the Sr content, because it is sensitive to changes in hydrology, represent a new way of identifying these millennial events.

### **Conclusion**

It is the first time to our knowledge that D/O events are recorded by elemental variations on speleothems. Because Sr variations better resolve D/O events than stable isotopes in the Villars Cave, their age and their duration are better constrained. Despite the low uranium content in Vil-stm9 & 27 stalagmites, D/O calculated ages are coherent with NGRIP, Sofular and Hulu cave records within  $2\sigma$

error margin. We have demonstrated that speleothem trace elements records show a potential equivalent to stable isotopes ones for assessing the duration and synchronicity of climatic events. As dissolved strontium can potentially be sensitive to the amplitude of karst recharge, strontium behavior in particular should be fully investigated in order to be able to calibrate its variations in terms of past precipitation amount.

## REFERENCES

- Andersen, K.K., Svensson, A., Johnsen, S.J., Rasmussen, S.O., Bigler, M., Röthlisberger, R., Ruth, U., Siggaard-Andersen, M.-L., Peder Steffensen, J., Dahl-Jensen, D., Vinther, B.M., and Clausen, H.B., 2006, The Greenland Ice Core Chronology 2005, 15-42 ka. Part 1: constructing the time scale: *Quaternary Science Reviews*, v. 25, p. 3246-3257.
- Baker, A., Genty, D., and Fairchild, I.J., 2000, Hydrological characterisation of stalagmite dripwaters at Grotte de Villars, Dordogne, by the analysis of inorganic species and luminescent organic matter: *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, v. 4, p. 439-449.
- Bourdin, C., Douville, E., and Genty, D., 2011, Alkaline-earth metal and rare-earth element incorporation control by ionic radius and growth rate on a stalagmite from the Chauvet Cave, Southeastern France: *Chemical Geology*, v. 290, p. 1-11.
- Broecker, W.S., 1998, Paleocean Circulation during the Last Deglaciation: A Bipolar Seesaw?: *Paleoceanography*, v. 13, p. 119-121.
- Crowley, T.J., 1992, North Atlantic Deep Water Cools the Southern Hemisphere: *Paleoceanography*, v. 7, p. 489-497.
- Fairchild, I.J., Borsato, A., Tooth, A.F., Frisia, S., Hawkesworth, C.J., Huang, Y.M., McDermott, F., and Spiro, B., 2000, Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records: *Chemical Geology*, v. 166, p. 255-269.
- Fleitmann, D., Cheng, H., Badertscher, S., Edwards, R.L., Mudelsee, M., Gökürk, O.M., Fankhauser, A., Pickering, R., Raible, C.C., Matter, A., Kramers, J., and Tüysüz, O., 2009, Timing and climatic impact of Greenland interstadials recorded in stalagmites from northern Turkey: *Geophys. Res. Lett.*, v. 36, p. L19707.
- Gabitov, R.I., and Watson, E.B., 2006, Partitioning of strontium between calcite and fluid: *Geochem. Geophys. Geosyst.*, v. 7, p. Q11004.
- Genty, D., 2008, Palaeoclimate Research in Villars Cave (Dordogne, SW-France): *International Journal of Speleology*, v. 37, p. 173-191.
- Genty, D., Blamart, D., Ouahdi, R., Gilmour, M., Baker, A., Jouzel, J., and Van-Exter, S., 2003, Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data: *Nature*, v. 421, p. 833-837.
- Genty, D., Combourieu-Nebout, N., Peyron, O., Blamart, D., Wainer, K., Mansuri, F., Ghaleb, B., Isabello, L., Dormoy, I., von Grafenstein, U., Bonelli, S., Landais, A., and Brauer, A., 2010, Isotopic characterization of rapid climatic events during OIS3 and OIS4 in Villars Cave stalagmites (SW-France) and correlation with Atlantic and Mediterranean pollen records: *Quaternary Science Reviews*, v. 29, p. 2799-2820.
- Genty, D., Combourieu Nebout, N., Hatté, C., Blamart, D., Ghaleb, B., and Isabello, L., 2005, Rapid climatic changes of the last 90 kyr recorded on the European continent: *Comptes Rendus Geosciences*, v. 337, p. 970-982.

- Grousset, F.E., Labeyrie, L., Sinko, J.A., Cremer, M., Bond, G., Duprat, J., Cortijo, E., and Huon, S., 1993, Patterns of Ice-Rafted Detritus in the Glacial North Atlantic (40-55°N): *Paleoceanography*, v. 8, p. 175-192.
- Harding, D.J., Arden, J.W., and Rickaby, R.E.M., 2006, A method for precise analysis of trace element/calcium ratios in carbonate samples using quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: *Geochem. Geophys. Geosyst.*, v. 7.
- Lorens, R.B., 1981, Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, p. 553-561.
- Montoya, M., Crowley, T.J., and von Storch, H., 1998, Temperatures at the Last Interglacial Simulated by a Coupled Ocean-Atmosphere Climate Model: *Paleoceanography*, v. 13, p. 170-177.
- Nehrke, G., Reichert, G.J., Van Cappellen, P., Meile, C., and Bijma, J., 2007, Dependence of calcite growth rate and Sr partitioning on solution stoichiometry: Non-Kossel crystal growth: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, p. 2240-2249.
- NorthGRIPmembers, 2004, High resolution climate record of the Northern hemisphere reaching into the Last Interglacial period: *Nature*, v. 43, p. 147-151.
- Rosenthal, Y., Field, M.P., and Sherrell, R.M., 1999, Precise Determination of Element/Calcium Ratios in Calcareous Samples Using Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: *Analytical Chemistry*, v. 71, p. 3248.
- Svensson, A., Andersen, K.K., Bigler, M., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Davies, S.M., Johnsen, S.J., Muscheler, R., Parrenin, F., Rasmussen, S.O., Röthlisberger, R., Seierstad, I.K., Steffensen, J.P., and Vinther, B.M., 2008, A 60 000 year Greenland stratigraphic ice core chronology: *Clim. Past*, v. 4, p. 47-57.
- Tesoriero, A.J., and Pankow, J.F., 1996, Solid solution partitioning of Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> to calcite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 1053-1063.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., An, Z.S., Wu, J.Y., Shen, C.C., and Dorale, J.A., 2001, A High-Resolution Absolute-Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China: *Science*, v. 294, p. 2345-2348.

## LIST OF FIGURES

Fig 1. Vil-stm9 and Vil-stm27 age models along their scanned photographs based here on TIMS U-Th datings.

Fig 2. Comparison of (a) NGRIP  $\delta^{18}\text{O}$  (NorthGRIPmembers, 2004; Svensson et al., 2008) with (b) Vil-stm9 and Vil-stm27 Sr records (c) Vil-stm9 and Vil-stm27  $\delta^{13}\text{C}$  records on a reversed scale (Genty et al., 2010) (d) Sofular cave  $\delta^{13}\text{C}$  record (Fleitmann et al., 2009) and (e) Hulu cave  $\delta^{18}\text{O}$  record (Wang et al., 2001). Events 5 to 13 are the most probable corresponding events to Greenland D/O events (Andersen et al., 2006; Svensson et al., 2008). Dashed lines represent the range of  $\delta^{13}\text{C}$  and Sr values in modern deposits located close to Vil-stm9 and Vil-stm27.

## LIST OF TABLES

Tab 1. Vil-stm9 Sr data associated with their interpolated ages

Tab 2. Vil-stm27 Sr data associated with their interpolated ages. The mean and standard deviation of Sr concentrations from three Villars bedrock samples are also shown in the bottom left-hand corner.

Tab 3. Dansgaard-Oeschger starting ages calculated from Vil-stm9 Sr mid-transitions and from NGRIP GICC05 chronology and Sofular Cave speleothems. Ages are all related to 1950 A.D.

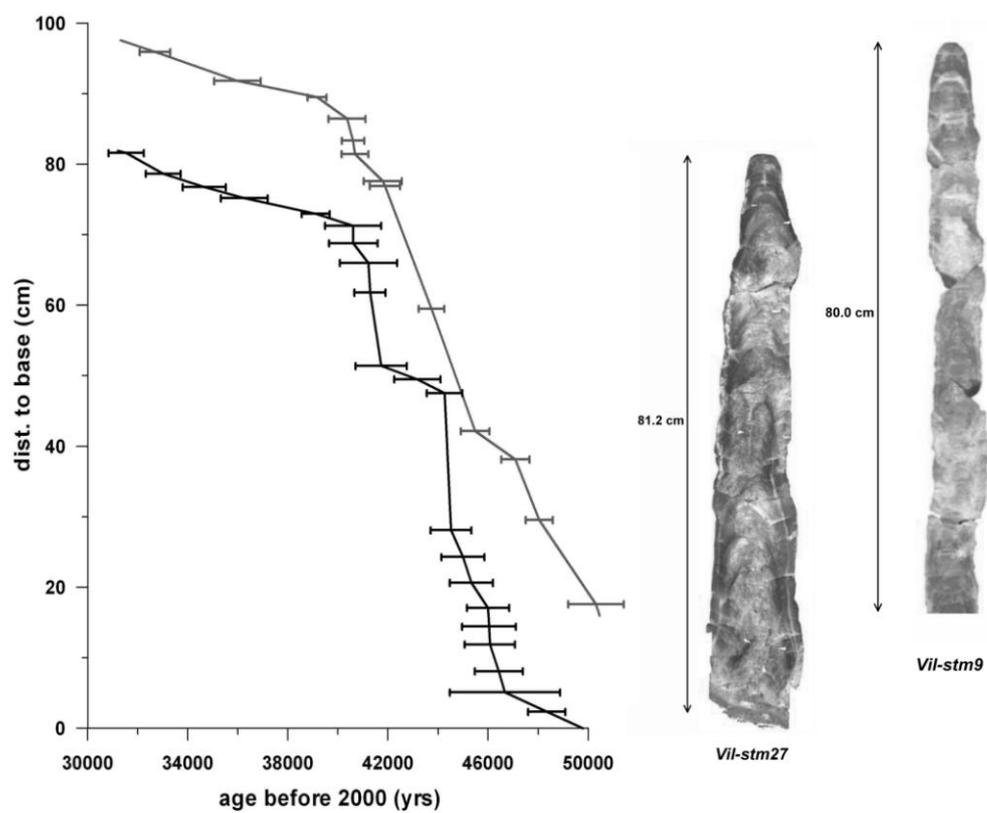


Fig 1.

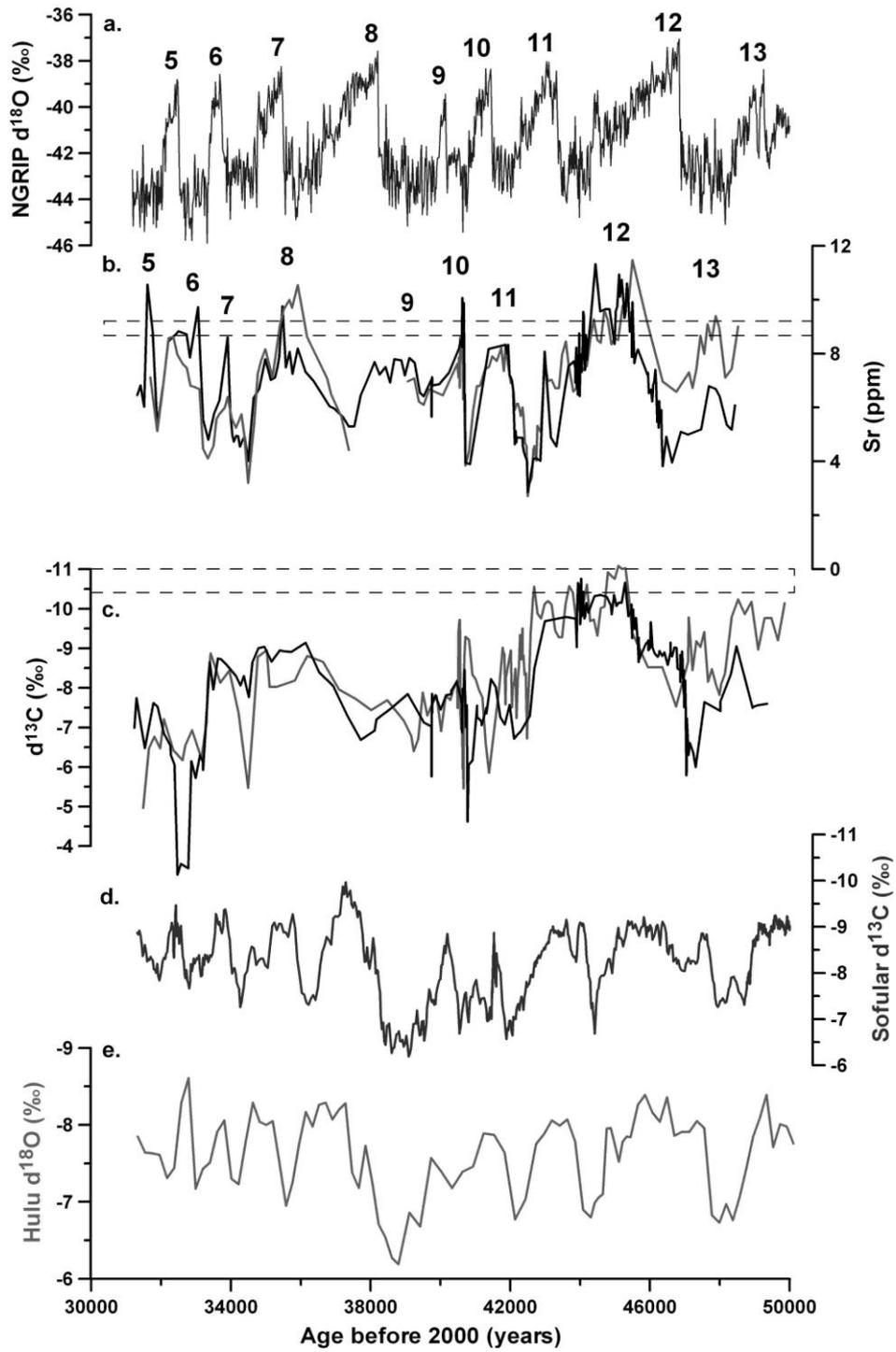


Fig 2.

Sample - dist/base(cm)	Interpolated ages (years before 2000)	Sr ppm	Sample - dist/base(cm)	Interpolated ages (years before 2000)	Sr ppm
Vil-9-68.25	50187	5.6	Vil-9-126.65	42013	6.9
Vil-9-69	50045	6.8	Vil-9-127	41868	8.2
Vil-9-69.85	49884	6.4	Vil-9-127.4	41820	7.4
Vil-9-71	49666	8.6	Vil-9-127.8	41739	8.2
Vil-9-72	49476	7.8	Vil-9-128.25	41610	7.7
Vil-9-73	49287	8.4	Vil-9-128.7	41480	7.9
Vil-9-74	49097	6.4	Vil-9-129	41393	7.5
Vil-9-75	48908	7.5	Vil-9-129.4	41278	7.4
Vil-9-76	48718	8.5	Vil-9-129.9	41134	6.8
Vil-9-77	48528	9.0	Vil-9-130.2	41047	6.8
Vil-9-78	48339	7.4	Vil-9-130.6	40932	5.9
Vil-9-78.95	48159	7.1	Vil-9-131	40817	4.4
Vil-9-80.1	47984	9.0	Vil-9-131.35	40716	3.8
Vil-9-81	47884	9.4	Vil-9-131.8	40671	7.3
Vil-9-82.05	47768	8.5	Vil-9-132.2	40654	6.3
Vil-9-83.1	47652	9.1	Vil-9-132.55	40639	7.6
Vil-9-83.95	47558	8.0	Vil-9-132.95	40622	8.2
Vil-9-85	47442	8.7	Vil-9-133.45	40601	7.9
Vil-9-86	47331	7.4	Vil-9-133.9	40582	8.6
Vil-9-87	47221	6.7	Vil-9-134.25	40567	8.6
Vil-9-87.9	47121	7.3	Vil-9-134.65	40550	6.7
Vil-9-89	46752	6.6	Vil-9-135	40535	7.9
Vil-9-89.95	46370	7.0	Vil-9-135.4	40518	7.1
Vil-9-91.05	45928	9.1	Vil-9-135.85	40499	7.4
Vil-9-92	45500	11.5	Vil-9-136.15	40486	7.6
Vil-9-93	45399	10.0	Vil-9-137.2	40071	6.5
Vil-9-94	45299	9.9	Vil-9-138.2	39678	6.7
Vil-9-94.8	45218	9.8	Vil-9-138.6	39521	6.1
Vil-9-96.1	45087	8.5	Vil-9-138.95	39383	6.2
Vil-9-97.1	44987	8.6	Vil-9-139.3	39246	7.1
Vil-9-98	44896	8.4	Vil-9-139.75	39069	7.0
Vil-9-99	44796	9.2	Vil-9-140.8	37377	4.4
Vil-9-100.05	44690	9.6	Vil-9-140.95	37166	5.7
Vil-9-101	44594	8.4	Vil-9-141.15	36869	6.5
Vil-9-102	44494	8.5	Vil-9-141.25	36755	7.1
Vil-9-103	44393	9.3	Vil-9-141.65	36185	8.6
Vil-9-104	44292	8.5	Vil-9-141.9	35912	10.5
Vil-9-105	44192	7.6	Vil-9-142.1	35752	9.7
Vil-9-106	44091	7.4	Vil-9-142.2	35672	10.0
Vil-9-107	43991	7.8	Vil-9-142.4	35513	9.6
Vil-9-108	43890	6.7	Vil-9-142.55	35404	9.0
Vil-9-108.85	43804	6.6	Vil-9-142.8	35191	7.1
Vil-9-110.15	43674	7.5	Vil-9-143.05	34987	8.2
Vil-9-110.95	43593	8.5	Vil-9-143.2	34861	7.7
Vil-9-112	43487	8.0	Vil-9-143.35	34762	7.2
Vil-9-112.95	43392	6.7	Vil-9-143.45	34666	5.4
Vil-9-113.95	43291	6.7	Vil-9-143.65	34496	3.2
Vil-9-115	43186	7.0	Vil-9-143.8	34387	4.9
Vil-9-116	43085	7.0	Vil-9-143.9	34305	5.7
Vil-9-117	42984	7.7	Vil-9-144.1	34143	5.3
Vil-9-118.1	42874	5.1	Vil-9-144.25	34024	5.6
Vil-9-119	42783	5.3	Vil-9-144.4	33904	6.4
Vil-9-119.4	42743	4.0	Vil-9-144.5	33825	6.0
Vil-9-119.9	42692	4.6	Vil-9-144.7	33665	5.7
Vil-9-120.2	42662	4.5	Vil-9-144.8	33582	5.6
Vil-9-120.65	42617	3.4	Vil-9-144.9	33500	4.6
Vil-9-120.95	42587	3.3	Vil-9-145.1	33338	4.1
Vil-9-121.4	42542	3.2	Vil-9-145.275	33199	4.5
Vil-9-121.8	42501	2.7	Vil-9-145.4	33100	6.7
Vil-9-122.15	42466	4.6	Vil-9-145.575	32961	6.8
Vil-9-122.65	42416	4.7	Vil-9-145.725	32840	6.8
Vil-9-123	42381	5.7	Vil-9-145.85	32736	7.5
Vil-9-123.35	42345	6.0	Vil-9-146	32614	7.6
Vil-9-123.8	42300	5.7	Vil-9-146.15	32468	8.0
Vil-9-124.25	42255	6.0	Vil-9-146.35	32349	8.6
Vil-9-124.6	42220	6.1	Vil-9-146.5	32216	8.6
Vil-9-124.95	42184	6.1	Vil-9-146.75	32019	6.4
Vil-9-125.45	42134	5.9	Vil-9-146.9	31891	5.1
Vil-9-125.8	42099	6.5	Vil-9-147.15	31689	7.1
Vil-9-126.2	42058	6.9			

Tab 1.

Sample - dist/base(cm)	Interpolated ages (years before 2000)	Sr ppm	Sample - dist/base(cm)	Interpolated ages (years before 2000)	Sr ppm	Sample - dist/base(cm)	Interpolated ages (years before 2000)	Sr ppm
Vil-27-2.1	48435	6.1	Vil27-32.4	44136	7.4	Vil27-68.45	39966	6.9
Vil-27-2.3	48343	5.2	Vil27-33.25	44121	7.9	Vil27-69	39767	6.8
Vil-27-2.6	48205	5.3	Vil27-34	44107	9.4	Vil27-69.5	39761	7.1
Vil-27-2.75	48136	5.7	Vil27-34.8	44093	9.5	Vil27-70	39756	6.7
Vil-27-3.05	47998	6.4	Vil27-35.85	44074	8.2	Vil27-70.5	39751	5.7
Vil-27-3.3	47884	6.7	Vil27-36.65	44059	7.9	Vil-27-71	39745	6.5
Vil-27-3.525	47694	6.8	Vil27-37.45	44045	7.3	Vil-27-71.2	39741	7.0
Vil-27-3.8	47466	5.2	Vil27-38.2	44031	7.6	Vil27-71.375	39521	6.4
Vil-27-4.05	47258	8.3	Vil27-38.8	44021	8.0	Vil-27-71.5	39411	6.5
Vil-27-4.25	47092	5.0	Vil27-39.6	44006	7.7	Vil27-71.675	39261	7.7
Vil-27-4.5	46884	5.1	Vil27-40.4	43992	6.4	Vil-27-71.85	39112	7.8
Vil-27-4.8	46635	4.0	Vil-27-41.2	43977	8.8	Vil-27-72	38984	7.2
Vil-27-5	46370	4.9	Vil27-41.85	43965	7.1	Vil-27-72.125	38877	7.7
Vil-27-5.25	46368	3.8	Vil-27-42.8	43948	7.0	Vil-27-72.35	38684	7.8
Vil-27-5.75	46336	4.8	Vil-27-43.6	43934	6.5	Vil-27-72.5	38556	6.9
Vil-27-5.95	46322	5.9	Vil27-44.3	43921	7.2	Vil-27-72.65	38427	7.5
Vil-27-6.2	46306	5.7	Vil27-45.25	43904	6.8	Vil-27-72.85	38256	7.2
Vil-27-6.45	46290	5.4	Vil-27-45.1	43907	7.7	Vil-27-73	38112	7.7
Vil-27-6.85	46264	6.2	Vil-27-45.8	43894	8.2	Vil27-73.175	37898	7.0
Vil-27-7.05	46251	5.2	Vil-27-46.6	43880	7.9	Vil-27-73.325	37716	6.5
Vil-27-7.3	46235	5.9	Vil-27-47.15	43870	6.9	Vil27-73.475	37534	5.3
Vil-27-7.6	46215	5.7	Vil27-47.4	43865	7.4	Vil-27-73.6	37377	5.3
Vil-27-7.75	46205	5.5	Vil-27-47.6	43823	7.7	Vil27-73.725	37206	5.7
Vil-27-8.25	46172	7.0	Vil-27-47.8	43667	7.5	Vil-27-73.9	36960	6.0
Vil-27-8.45	46158	7.4	Vil-27-48	43512	6.3	Vil-27-74	36821	6.0
Vil-27-8.85	46128	7.0	Vil-27-48.25	43317	4.6	Vil-27-74.15	36614	6.5
Vil-27-9.3	46095	6.8	Vil27-48.45	43161	4.9	Vil-27-74.33	36364	7.0
Vil-27-9.75	46062	6.2	Vil-27-48.7	42984	8.1	Vil-27-74.5	36132	7.3
Vil-27-10.15	46033	6.7	Vil-27-49	42864	4.0	Vil-27-74.65	35912	8.2
Vil-27-11	45970	6.5	Vil-27-49.3	42743	4.1	Vil-27-74.825	35768	7.2
Vil-27-11.3	45928	7.3	Vil-27-49.6	42662	4.1	Vil-27-74.95	35679	8.1
Vil-27-11.6	45926	7.2	Vil-27-49.8	42501	2.9	Vil-27-75.1	35572	7.5
Vil-27-12	45653	8.2	Vil-27-50	42476	4.0	Vil-27-75.25	35476	9.8
Vil-27-12.4	45604	7.9	Vil-27-50.75	42393	4.4	Vil-27-75.425	35379	7.9
Vil-27-12.8	45500	7.6	Vil-27-51	42365	4.6	Vil-27-75.5	35334	7.5
Vil-27-13.25	45501	9.9	Vil-27-51.2	42345	4.9	Vil-27-75.625	35267	7.1
Vil-27-13.6	45499	8.8	Vil-27-51.45	42187	4.9	Vil-27-75.85	35141	7.0
Vil-27-14	45496	9.6	Vil-27-51.75	42174	4.7	Vil-27-76	35055	7.5
Vil-27-14.4	45494	9.3	Vil-27-52	42163	4.9	Vil27-76.175	34987	7.8
Vil-27-14.75	45491	9.5	Vil-27-52.3	42150	5.1	Vil-27-76.35	34809	6.7
Vil-27-15.15	45488	7.9	Vil-27-52.5	42141	4.9	Vil-27-76.5	34655	6.4
Vil-27-15.6	45485	8.8	Vil-27-52.75	42134	4.6	Vil27-76.675	34496	4.0
Vil-27-15.9	45482	8.9	Vil27-53.05	42122	4.9	Vil-27-76.85	34392	4.9
Vil-27-16.4	45479	9.6	Vil27-54	42088	6.6	Vil-27-77	34327	4.8
Vil-27-16.85	45475	9.2	Vil27-55.05	42049	7.0	Vil-27-77.15	34262	4.5
Vil-27-17.25	45457	8.8	Vil27-56	42014	7.1	Vil-27-77.275	34208	4.9
Vil-27-17.55	45428	8.8	Vil27-56.9	41981	7.2	Vil-27-77.4	34153	5.0
Vil-27-18	45384	9.9	Vil27-58	41941	8.3	Vil-27-77.55	34088	4.7
Vil-27-18.45	45341	10.6	Vil27-58.8	41911	8.0	Vil-27-77.65	34045	5.0
Vil-27-18.85	45302	9.5	Vil27-60	41868	8.3	Vil-27-77.8	33979	5.8
Vil-27-19.15	45273	9.3	Vil27-60.85	41381	8.2	Vil-27-78	33904	8.6
Vil-27-19.6	45229	10.1	Vil27-61.75	40850	3.9	Vil-27-78.2	33677	6.3
Vil-27-20	45191	10.7	Vil-27-62.25	40716	4.0	Vil-27-78.35	33515	5.8
Vil-27-20.45	45147	10.1	Vil-27-62.5	40708	6.3	Vil-27-78.5	33351	4.8
Vil-27-20.85	45118	10.9	Vil-27-62.75	40702	6.5	Vil-27-78.65	33199	5.6
Vil-27-21.2	45101	10.6	Vil-27-63.25	40689	6.5	Vil-27-78.85	33057	9.7
Vil-27-22	45064	9.7	Vil-27-64	40671	9.9	Vil-27-79.2	32827	7.9
Vil-27-22.85	44987	9.6	Vil-27-64.25	40664	9.5	Vil-27-79.35	32729	8.7
Vil27-23.6	44967	8.4	Vil-27-64.5	40658	8.8	Vil-27-79.7	32500	8.8
Vil27-24.5	44843	9.6	Vil-27-64.7	40653	9.8	Vil-27-79.85	32402	8.7
Vil27-25.25	44712	9.6	Vil-27-65	40646	9.4	Vil-27-80.15	32206	8.5
Vil27-26	44581	9.6	Vil-27-65.25	40639	9.6	Vil-27-80.35	32075	7.0
Vil27-26.8	44441	11.3	Vil-27-65.5	40633	9.8	Vil-27-80.65	31891	5.3
Vil27-27.65	44293	9.1	Vil-27-65.75	40627	10.1	Vil-27-80.9	31765	8.8
Vil27-28.35	44209	8.1	Vil-27-66	40621	9.4	Vil-27-81.2	31614	10.6
Vil27-29.25	44193	7.8	Vil-27-66.5	40622	8.2	Vil-27-81.4	31514	6.0
Vil27-30.2	44176	8.6	Vil-27-66.95	40582	8.5	Vil-27-81.6	31413	6.8
Vil27-30.85	44164	8.7	Vil-27-67.45	40535	8.2	Vil-27-81.8	31313	6.5
Vil27-31.6	44151	8.2	Vil-27-67.95	40247	7.3			
Villars bedrock		79						
±		11						

Tab 2.

<b>D-O n°</b>	<b>Vil9Sr ages</b>	<b>Vil9 Sr 2σ errors (yrs)</b>	<b>gicc05 ages</b>	<b>GICC05 2σ errors (yrs)</b>	<b>age Sofular ages δ13C</b>	<b>Sofular 2σ errors (yrs)</b>	<b>Δ Vil-GICC05 (yrs)</b>	<b>Δ Vil-Sof (yrs)</b>
5	31739	586	32470	1132	32564	72	-731	-825
6	33150	707	33710	1212	33980	56	-560	-830
7	34355	878	35450	1322	35878	27	-1095	-1523
8	36805	543	38190	1450	38017	94	-1385	-1212
9	39296	674	40120	1580	40311	67	-824	-1015
10	40721	695	41430	1634	41721	25	-709	-1000
11	42350	527	43330	1736	44201	15	-980	-1851
12	45978	564	46820	1912	47693	77	-842	-1715
13	48034	853	49280	2030			-1246	

Tab 3.

## Annexes

### Annexe 1 – Protocole d'analyse élémentaire des éléments majeurs et traces par ICP-QMS

- Principe de l'ICP-QMS

L'ICP-QMS est un Spectromètre de Masse à Quadrupôle avec une source Plasma à Couplage Inductif. Son principe est fondé sur la dissociation des molécules, l'atomisation et l'ionisation des éléments présents en solution, puis la séparation des ions émis selon leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ) par deux paires d'électrodes avant leur détection pour quantification. L'analyse par ICP-QMS permet de quantifier simultanément la majorité des éléments chimiques du tableau périodique présents à différentes concentrations (de quelques centaines de ppm au ppt) avec une précision de l'ordre du pourcent et en quelques minutes. La solution à analyser est injectée dans une chambre de nébulisation à l'aide d'un micro-nébuliseur de débit 100  $\mu\text{L}/\text{min}$  afin de former un aérosol. Un gaz vecteur d'argon entraîne cet aérosol vers une torche à plasma d'argon où la majorité des éléments sont ionisés à la pression atmosphérique sous une température de 8000 K. Les ions sont extraits vers le quadrupôle sous vide secondaire ( $5 \cdot 10^{-7}$  bar) via une Interface (2,2 mbar) constituée d'un premier cône en Ni appelé « Sampler », puis par un second appelé « Skimmer ». Les cations sont ensuite focalisés par un système de lentilles ioniques, puis déviés par les deux paires de barres cylindriques du quadrupôle, qui les discriminent selon leur rapport masse sur charge: une tension continue et une tension sinusoïdale en opposition de phase est appliquée aux deux paires de barres, ce qui a pour effet de faire décrire aux ions une spirale divergente. La séparation en masse des ions selon leur rapport  $m/z$  a lieu en faisant varier le potentiel appliqué au Quadrupôle. Enfin, les ions sont focalisés et détectés par un détecteur de type

multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes afin d'obtenir un spectre de la masse 6 unité de masse atomique (u.m.a.) à la masse 238 u.m.a. Le niveau du signal électrique détecté, qui s'exprime en nombre de coups par seconde (cps) pour chaque unité de masse est proportionnel à la concentration des différents éléments constituant la solution. Après traitement informatique et calibration de l'ICP-QMS, des concentrations élémentaires peuvent alors être déterminées.

- Précision analytique et incertitude

La précision analytique, liée aux instabilités du plasma et à l'électronique de l'appareil, dépend essentiellement du mode d'acquisition et de la statistique de comptage choisis. La dérive de l'ICPMS au cours des heures de la séquence, dite à « long terme », doit également être considérée. La précision analytique dépend donc du nombre de « run » (mesures), qui nous avons fixé à huit pour les échantillons et les standards. Chaque « run » est constitué d'une centaine de « scans » des masses choisies (balayage pic par pic selon la gamme de masse). Enfin, pour chaque pic de type gaussien, l'acquisition du signal est réalisée en un point pendant le « dwell time » (temps d'intégration par point), de l'ordre de quelques millisecondes, typiquement 5 ms pour les éléments majeurs et 10 ms pour les éléments traces. Au total, la quantification d'une vingtaine d'éléments pour chaque solution étudiée ici nécessite un temps d'analyse de 2 à 3 minutes pour obtenir une précision analytique de l'ordre de 1 à 2 % pour les majeurs (Ca, Sr, Mg, Ba, U) et 5 à 10 % pour les éléments traces (terres rares).

Pour calibrer la mesure et tenir compte de l'effet de matrice lié à la présence ultra-majoritaire du Ca, la méthode dite des « ajouts dosés » a été utilisée. Elle repose sur l'ajout à une solution échantillon divisée en plusieurs volumes identiques différentes quantités connues des éléments recherchés à partir de solutions mono- ou multi-élémentaires certifiées. Aucun

ajout n'est effectué pour la première aliquote (le standard 0) et les suivantes contiennent des ajouts de concentrations croissant dans les standards 1 à 7. La gamme d'étalonnage linéaire ainsi obtenue doit être adaptée pour chaque élément selon leur concentration dans l'échantillon. Cette gamme est alors utilisée pour quantifier les éléments de toutes les autres solutions de concentration inconnue et analysées à la même concentration de Ca (généralement 100 ppm pour les carbonates, et de 50 à 75 ppm pour les eaux de grotte).

La méthode dite d'encadrement est utilisée pour corriger la dérive à long terme au cours d'une séquence analytique: un même échantillon ou un standard est analysé régulièrement afin de contrôler la dérive à long terme. Ici, cette solution a été intercalée tous les dix échantillons. Les concentrations élémentaires pour chaque échantillon sont alors corrigées par interpolation. Au cours de longues séquences analytiques pouvant dépasser les cinq heures, une dérive de l'ordre de 15% entre le début et la fin a pu être observée. Après correction de cette dérive sur tableur, l'incertitude analytique est de l'ordre de quelques pourcents.

- Contrôle de la justesse des résultats (erreur systématique)

Pour vérifier la justesse des concentrations élémentaires, quatre standards de carbonates de concentrations connues pour les éléments analysés (aragonite: Jcp-1 (corail), Jct-1 (bénitier), Aragonite AK, calcite BAM) ont été dissous et passés à l'ICPMS aux mêmes concentrations que nos échantillons de calcite. Après s'être assuré que les résultats calibrés des standards correspondaient à quelques pourcents aux valeurs certifiées, une normalisation par rapport à ces valeurs a été effectuée de sorte à obtenir une même référence pour l'ensemble de nos données. Pour chaque élément, le choix du standard a été guidé par la plus grande proximité possible des concentrations des standards avec celles des échantillons.

- Paramètres analytiques

Paramètres	ICP-QMS Xseries <sup>II</sup>
Puissance	1400 W
Débit de gaz	Gaz de refroidissement: 13l/min Gaz auxiliaire: ~0.83 l/min Gaz de l'échantillon: ~0.90 l/min
Sensibilité	In: 300 000 <sup>238</sup> U: 300 000 cps / 1ppb
Bruit de fond with 0.5N HNO <sub>3</sub>	228 u.m.a. ≤ 0.5 cps
Oxydes (Ce) and ions doublement chargés (Ba)	< 3%
Stabilité relative	1-2 % pour tous les isotopes sauf <sup>230</sup> Th (2-4 %)
Chambre de nébulisation	Corps Impact Bead Peltier
Nébuliseur et débit d'aspiration	Nébuliseur PFA auto-aspirant: 100 µl/min.
Cônes	cônes « sampler » et « skimmer » en Ni (Xs)
Détecteur	Multiplicateur d'électrons ETP (dynodes discrètes)
Résolution standard	0.7 u.m.a.
Temps de rinçage	3N HNO <sub>3</sub> 0.5N ~ 20 s

*Tableau An. 1: paramètres analytiques de l'ICP-MS.*

## Annexe 2 – Protocole d'analyse du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates par MC-ICPMS

- Chimie de purification du Sr

Les solutions destinées à l'analyse au spectromètre de masse Thermo Scientific Neptune® doivent avoir un rapport Ca/Sr inférieur à quelques centaines pour que l'interférence par les dimères de Ca aux masses du Sr ne soient pas significatives (Ramos et al., 2004, chem geol) (cf analyse au Neptune®). Or, les échantillons des stalagmites Chau-stm6 et Vil-stm9 contiennent au minimum 40 et 3 ppm de Sr respectivement, soit des rapports Ca/Sr de  $10^{-4}$  à moins de  $10^{-5}$ . Une chimie séparant au maximum le Sr de la matrice riche en Ca est nécessaire avant l'analyse. Celle-ci doit avoir un rendement proche de 100% de façon à éviter le fractionnement isotopique du Sr avant analyse.

Un seul cycle de séparation est suffisant même avec des carbonates particulièrement pauvres en Sr. Ce cycle est composé des phases suivantes:

- 1) Nettoyage des colonnes par des passages alternés d' $\text{HNO}_3$  3N et d' $\text{H}_2\text{O}$  MilliQ®;
- 2) Conditionnement des colonnes avec la même quantité de résine Sr Spec® (Eichrom) diluée dans qq mL d' $\text{H}_2\text{O}$ ;
- 3) Rinçage de la résine 2 fois à l' $\text{HNO}_3$  3N, puis 2 fois à l' $\text{H}_2\text{O}$  et conditionnement avec 1 mL d' $\text{HNO}_3$  3N;
- 4) Dissolution de 20-40 mg d'échantillon par 1 mL d' $\text{HNO}_3$  7N, et ajustement à 4mL concentrés à  $\text{HNO}_3$  3N;
- 5) Chargement de l'échantillon sur la colonne, en 4 passages de 1 mL;
- 6) Elution de la matrice Ca et des autres traces que le Sr, en 3 passages de 1mL d' $\text{HNO}_3$  3N;

7) Elution du Sr dans des Savilex®, en 5 passages de 0,5 mL d'HNO<sub>3</sub> 3N.

Une fraction des 2,5 mL élués est analysée à l'ICM-QMS pour vérifier que le rendement est de 100 %, soit que la quantité de Sr élue est égale à celle du carbonate dissout. Les rendements étant proches de 100 % (Tableau An. 2.), l'étape de séparation est validée. Comme les éluions contiennent des quantités variables de Sr (de 0.09 à 3 µg de Sr à des concentrations allant de 36 à plus de 1000 ppb Sr), les solutions sont diluées à une même quantité de Sr qui, selon la sensibilité du MC-ICPMS qui peut varier de plus de 100%. Les échantillons et standards ont été d'abord analysés à 25 ppb, puis les plus concentrés à 60 ppb lors d'une autre séquence avec des réglages moins sensibles. Les rapports isotopiques des échantillons et standard passés à 60 à 25 ppb sont les mêmes à l'erreur analytique près.

	Ca/Sr avant chimie	Ca/Sr après chimie	enrichissement	rendement mesuré	M Sr µg	[Sr] ppb
<b>Vil9 Sr 1</b>	50081	8.7	5769	105%	0.31	125
<b>Vil9 Sr 2</b>	133030	21.5	6176	109%	0.089	36
<b>Vil9 Sr 3</b>	43064	13.4	3203	101%	0.31	124
<b>Vil9 Sr 4</b>	67184	35.5	1892	102%	0.14	54
<b>Chau6 Sr 1</b>	10229	13.5	756	97%	1.3	513
<b>Chau6 Sr 2</b>	6090	10.0	612	90%	1.9	746
<b>Chau6 Sr 3</b>	5955	9.6	623	118%	3.1	1249

Tableau An. 2: rendement des chimies du Sr sur colonne.

- Analyse au MC-ICPMS Neptune

Le principe de l'analyse au MC-ICPMS (Fig. An. 1.) est très similaire de celui avec un ICP-QMS: la solution d' $\text{HNO}_3$  à 0,5N est transformée en fins aerosols grâce au nébuliseur, triés dans la chambre de nébulisation. Le jet d'ion est focalisé grâce à des lentilles ioniques. En revanche, la différence vient de la présence de 2 secteurs électrostatique et électromagnétique au lieu du quadripôle. Le premier effectue un tri pour sélectionner les ions de même énergie cinétique, alors que le second sépare les trajectoires selon leur rapport masse/charge. Les ions sont envoyés vers cinq multiplicateurs d'électrons qui, pour l'isotopie du Sr mesurent en même temps les signaux de la masse 84 à la masse 88.

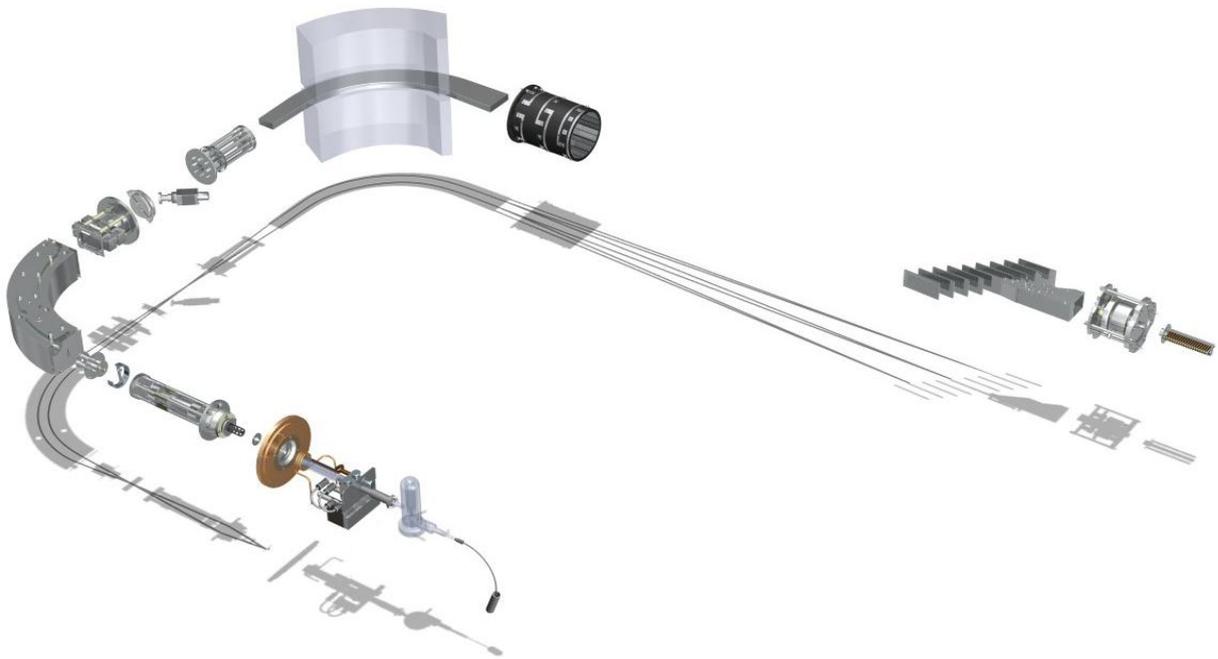


Figure An. 1.: schéma du trajet des ions dans le MC-ICPMS.

- Précision analytique et incertitude

L'incertitude sur la mesure réside dans l'erreur analytique, la dérive lors de la séquence de mesure, la constance de la pureté de l'acide et l'incertitude sur les valeurs certifiées des standards:

- la précision analytique à  $2\sigma$  calculée sur une série de 50 runs est généralement inférieure à 0,000050;
- la dérive est contrainte par l'ensemble des mesures du standard NBS987 analysé régulièrement. Sur 38 mesures de NBS987 acquises lors de 4 séquences, la moyenne pondérée est de  $0,710258 \pm 0,000012$  à 2 erreurs standard près. L'écart type est de 0,000022, ce qui est inférieur de moitié à l'erreur analytique, ce qui justifie l'absence de correction de cette dérive, considérée négligeable.

NB : la dérive à court-terme qui existe en analyse ICP-QMS à cause du balayage du spectre de masse, est inexistante en présence de multi-collecteurs qui mesurent simultanément tous les masses d'intérêt.

- La pureté de l'acide est assez stable : en moyenne le rapport  $^{86}\text{Sr}_{\text{ech}}/^{86}\text{Sr}_{\text{acide}}$  va de 175 à 400. Le biais dû au niveau du blanc analytique est déjà corrigé dans les résultats bruts ; en revanche il faut vérifier le niveau du blanc-chimie, soit la contribution apportée par les passages dans la colonne à séparation. Les intensités en Sr du blanc-chimie (auxquelles a été retranchée la contribution du blanc analytique) représentent entre 15 et 50 % des intensités du blanc analytique, ce qui est faible et implique qu'il est inutile d'effectuer une correction du blanc-chimie.
- Enfin, cinq valeurs publiées dans les années 2000 du rapport isotopique de standard NBS987 (ALLAN et al., 2001; NEGREL et al., 2007; RAMOS et al., 2004; SCHMIDBERGER et al., 2003; WAIGHT et al., 2002) montrent une légère dispersion de

0,710223 à 0,710263, avec une moyenne de 0,710247 et une erreur à  $2\sigma$  de 0,000028, de l'ordre de grandeur des précisions analytiques de ces six mesures. Comme pour le calcul du rapport NBS987 moyen, une moyenne pondérée est effectuée pour déterminer la moyenne et l'erreur à  $2\sigma$  des valeurs certifiées:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr NBS987} = 0,710244 \pm 0,000011 \text{ à } 2 \text{ erreurs standard près}$$

La valeur moyenne mesurée au LSCE de  $0,710258 \pm 0,000012$  est donc semblable à la moyenne des valeurs certifiées. Les mesures brutes des échantillons sont tout de même corrigées de la différence des moyennes, soit de  $-0,000014$ .

L'erreur finale à 2-sigma est donc inférieure à 0,000100, qui devient le seuil minimum permettant de différencier deux valeurs. La comparaison des trois échantillons de la stalagmite Chau-stm6 analysés au LMTG (par J. Riottes et J. Prunier) et au LSCE (par F. Thil) montre que la différence entre les mesures est comprise entre 0,000020 et 0,000050. Cet écart n'est pas significatif, et montre la cohérence des résultats obtenus au LSCE et au LMTG.

## References

- Allan T., Robertson A. H. F., Sharp T. R., and Trotter J. (2001) Data report: Whole-rock  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  composition and apparent strontium isotopic age of limestones from Site 1118, Woodlark rift basin, southwest Pacific (Ocean Drilling Program Leg 180). In Huchon, P., Taylor, B., and Klaus, A. (Eds.). *Proc. ODP, Sci. Results* **180**, 1-5.
- Allen J. R. M., Brandt U., Brauer A., Hubberten H.-W., Huntley B., Keller J., Kraml M., Mackensen A., Mingram J., Negendank J. F. W., Nowaczyk N. R., Oberhänsli H., Watts W. A., Wulf S., and Zolitschka B. (1999) Rapid environmental changes in southern Europe during the last glacial period. *Nature* **400**(6746), 740-743.
- Andersen K. K., Svensson A., Johnsen S. J., Rasmussen S. O., Bigler M., Röthlisberger R., Ruth U., Siggaard-Andersen M.-L., Peder Steffensen J., Dahl-Jensen D., Vinther B. M., and Clausen H. B. (2006) The Greenland Ice Core Chronology 2005, 15-42 ka. Part 1: constructing the time scale. *Quaternary Science Reviews* **25**(23-24), 3246-3257.
- Arz H. W., Lamy F., Ganopolski A., Nowaczyk N., and Pätzold J. (2007) Dominant Northern Hemisphere climate control over millennial-scale glacial sea-level variability. *Quaternary Science Reviews* **26**(3-4), 312-321.
- Arzel O., Colin de Verdière A., and England M. H. (2010) The Role of Oceanic Heat Transport and Wind Stress Forcing in Abrupt Millennial-Scale Climate Transitions. *Journal of Climate* **23**(9), 2233-2256.
- Ayalon A., Bar-Matthews M., and Kaufman A. (1999) Petrography, strontium, barium and uranium concentrations, and strontium and uranium isotope ratios in speleothems as palaeoclimatic proxies: Soreq Cave, Israel. *The Holocene* **9**(6), 715-722.
- Baker A., Genty D., and Fairchild I. J. (2000) Hydrological characterisation of stalagmite dripwaters at Grotte de Villars, Dordogne, by the analysis of inorganic species and luminescent organic matter. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **4**(3), 439-449.
- Baker A., Genty D., and Smart P. L. (1998) High-resolution records of soil humification and paleoclimate change from variations in speleothem luminescence excitation and emission wavelengths. *Geology* **26**(10), 903-906.
- Baker A., Smart P. L., Edwards R. L., and Richards D. A. (1993) Annual growth banding in a cave stalagmite. *Nature* **364**, 518-520.
- Banner J. L., Musgrove M., Asmerom Y., Edwards R. L., and Hoff J. A. (1996) High-resolution temporal record of Holocene ground-water chemistry: Tracing links between climate and hydrology. *Geology* **24**(11), 1049-1053.
- Bar-Matthews M., Ayalon A., and Kaufman A. (1997) Late Quaternary Paleoclimate in the Eastern Mediterranean Region from Stable Isotope Analysis of Speleothems at Soreq Cave, Israel. *Quaternary Research* **47**(2), 155-168.
- Bar-Matthews M., Ayalon A., Kaufman A., and Wasserburg G. J. (1999) The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq cave, Israel. *Earth and Planetary Science Letters* **166**, 85-95.
- Baskaran M. and Iliffe T. M. (1993) Age determination of recent cave deposits using excess  $^{210}\text{Pb}$  - A new technique. *Geophys. Res. Lett.* **20**(7), 603-606.
- Berger A. and Loutre M. F. (2002) An exceptionally long Interglacial ahead ? *Science* **297**, 1287-1298.
- Blunier T. and Brook E. J. (2001) Timing of Millennial-Scale Climate Change in Antarctica and Greenland During the Last Glacial Period. *Science* **291**(5501), 109-112.
- Blunier T., Chappellaz J., Schwander J., Dallenbach A., Stauffer B., Stocker T. F., Raynaud D., Jouzel J., Clausen H. B., Hammer C. U., and Johnsen S. J. (1998) Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period. *Nature* **394**(6695), 739-743.

- Blunier T., Schwander J., Stauffer B., Stocker T., Dällenbach A., Indermühle A., Tschumi J., Chappellaz J., Raynaud D., and Barnola J. M. (1997) Timing of the Antarctic cold reversal and the atmospheric CO<sub>2</sub> increase with respect to the Younger Dryas Event. *Geophys. Res. Lett.* **24**(21), 2683-2686.
- Blyth A. J., Baker A., Collins M. J., Penkman K. E. H., Gilmour M. A., Moss J. S., Genty D., and Drysdale R. N. (2008) Molecular organic matter in speleothems and its potential as an environmental proxy. *Quaternary Science Reviews* **27**(9-10), 905-921.
- Bobée C., Huon S., Guendon J.-L., Salomon J., Gébara C., Michel J.-M., and Regert M. (2011) High-resolution (PIXE) analyses of carbonate deposits in a Roman aqueduct (Fréjus, SE France): implications for the study of palaeohydrological variability and water resources management in southern Gaul during the Roman period. *Archaeometry* **53**(2), 241-260.
- Bond G., Broecker W., Johnsen S., McManus J., Labeyrie L., Jouzel J., and Bonani G. (1993) Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature* **365**(6442), 143-147.
- Bond G., Heinrich H., Broecker W., Labeyrie J., McManus J., Andrews J., Huon S., Jantschik R., Clasen S., Simet C., Tedesco K., Klas M., Bonani G., and Ivy S. (1992) Evidence for massive discharge of icebergs into the North Atlantic Ocean during the Last Glacial period. *Nature* **360**, 245-249.
- Borsato A., Frisia S., Fairchild I. J., Somogyi A., and Susini J. (2007) Trace element distribution in annual stalagmite laminae mapped by micrometer-resolution X-ray fluorescence: Implications for incorporation of environmentally significant species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**(6), 1494-1512.
- Bourdin C., Douville E., and Genty D. (2011) Alkaline-earth metal and rare-earth element incorporation control by ionic radius and growth rate on a stalagmite from the Chauvet Cave, Southeastern France. *Chemical Geology* **290**, 1-11.
- Bourges F., Genthon P., Mangin A., and Hulst D. D. (2006) Microclimates of l'Aven d'Orgnac and other French limestone caves (Chauvet, Esparros, Marsoulas). *International Journal of Climatology* **26**(12), 1651-1670.
- Brauer A., Mingram J., Frank U., Günter C., Schettler G., Wulf S., Zolitschka B., and Negendank J. F. W. (2000) Abrupt environmental oscillations during the Early Weichselian recorded at Lago Grande di Monticchio, southern Italy. *Quaternary International* **73-74**, 79-90.
- Braun H., Christl M., Rahmstorf S., Ganopolski A., Mangini A., Kubatzki C., Roth K., and Kromer B. (2005) Possible solar origin of the 1,470-year glacial climate cycle demonstrated in a coupled model. *Nature* **438**(7065), 208-211.
- Broecker W. S. (1998) Paleocan Circulation during the Last Deglaciation: A Bipolar Seesaw? *Paleoceanography* **13**(2), 119-121.
- Buhl D., Immenhauser A., Smeulders G., Kabiri L., and Richter D. K. (2007) Time series  $\delta^{26}\text{Mg}$  analysis in speleothem calcite: Kinetic versus equilibrium fractionation, comparison with other proxies and implications for palaeoclimate research. *Chemical Geology* **244**(3-4), 715-729.
- Busenberg E. and Plummer L. N. (1985) Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and Na<sup>+</sup> in calcites and selected aragonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**(3), 713-725.
- Byrne R. H., Sholkovitz E. R., and Karl A. Gschneidner J. a. L. E. (1996) Chapter 158 Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. Volume 23, pp. 497-593. Elsevier.

- Caillon N., Severinghaus J. P., Jouzel J., Barnola J.-M., Kang J., and Lipenkov V. Y. (2003) Timing of Atmospheric CO<sub>2</sub> and Antarctic Temperature Changes Across Termination III. *Science* **299**(5613), 1728-1731.
- Carlut J., Chazot G., Dessales H., and Letellier É. (2009) Trace element variations in an archeological carbonate deposit from the antique city of Ostia: Environmental and archeological implications. *Comptes Rendus Geosciences* **341**(1), 10-20.
- Chauvet J. M., Brunel-Deschamps E., and Hillaire C. (1995) *La grotte Chauvet*. Seuil.
- Cheddadi R., de Beaulieu J.-L., Jouzel J., Andrieu-Ponel V. r., Laurent J.-M., Reille M., Raynaud D., and Bar-Hen A. (2005) Similarity of vegetation dynamics during interglacial periods. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**(39), 13939-13943.
- Cole J. M., Goldstein S. L., deMenocal P. B., Hemming S. R., and Grousset F. E. (2009) Contrasting compositions of Saharan dust in the eastern Atlantic Ocean during the last deglaciation and African Humid Period. *Earth and Planetary Science Letters* **278**(3-4), 257-266.
- Combourieu Nebout N., Peyron O., and Dormoy I. (2009) Rapid climatic variability in the west Mediterranean during the last 25 000 years from high resolution pollen data. *Clim. Past Discuss.* **5**(1), 671-707.
- Combourieu Nebout N., Turon J. L., Zhan R., Capotondi L., Londeix L., and Pahnke K. (2002) Enhanced aridity and atmospheric high-pressure stability over the western Mediterranean during the North Atlantic cold event of the past 50 ky. *Geology* **30**(10), 863-866.
- 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. *Thèse de l'Université de Bordeaux*.
- Craig H. (1965) The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. In: *Tongiorgi E. (Ed), stable isotopes in oceanic studies and paleotemperatures. Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa*, 166-182.
- Crowley T. J. (1992) North Atlantic Deep Water Cools the Southern Hemisphere. *Paleoceanography* **7**(4), 489-497.
- Cruz J. F. W., Burns S. J., Jercinovic M., Karmann I., Sharp W. D., and Vuille M. (2007) Evidence of rainfall variations in Southern Brazil from trace element ratios (Mg/Ca and Sr/Ca) in a Late Pleistocene stalagmite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**(9), 2250-2263.
- Cuffey K. M. and Clow G. D. (1997) Temperature, accumulation, and ice sheet elevation in central Greenland through the last deglacial transition. *J. Geophys. Res.* **102**(C12), 26383-26396.
- Curti E. (1999) Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. *Applied Geochemistry* **14**(4), 433-445.
- Daëron M., Guo W., Eiler J., Genty D., Blamart D., Boch R., Drysdale R., Maire R., Wainer K., and Zanchetta G. (2011) <sup>13</sup>C <sup>18</sup>O clumping in speleothems: Observations from natural caves and precipitation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**(12), 3303-3317.
- Dansgaard W., Johnsen S. J., Clausen H. B., Dahl-Jensen D., Gundestrup N. S., Hammer C. U., Hvidberg C. S., Steffensen J. P., Sveinbjörnsdóttir A. E., Jouzel J., and Bond G. (1993) Evidence for general instability of past climate from a 250-yr ice-core record. *Nature* **364**, 218-220.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A., and Le Coz-Bouhnik M. (2005) Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO<sub>2</sub>: Experimental evidence for cerium anomaly

- and lanthanide tetrad effect suppression. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(20), 4825-4835.
- De Baar H. J. W., Bacon M. P., and Brewer P. G. (1983) Rare-earth distributions with a positive Ce anomaly in the Western North Atlantic Ocean. *Nature* **301**(5898), 324-327.
- de Beaulieu J. L. and Reille M. (1992) Long Pleistocene pollen sequence from the Velay Plateau (Massif Central, France). I Ribains maar. *Vegetation History and Archaeobotany* **1**, 233-242.
- Delannoy J. J., Debard E., Ferrier C., Kervazo B., and Perrette Y. (2001) Contribution de la cartographie morphologique souterraine dans l'étude spéléogénique de la grotte Chauvet. Premiers éléments spéléogéniques et implications paléogéographiques, préhistoriques et paléontologiques *Quaternaire* **12**, 235-248.
- Delluc B. and Delluc G. (1974) La grotte ornée de Villars. *Gallia Préhistoire* **17**(1), 1-67.
- Dennis P. F., Rowe P. J., and Atkinson T. C. (2001) The recovery and isotopic measurement of water from fluid inclusions in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(6), 871-884.
- Desmarchelier J. M., Hellstrom J. C., and McCulloch M. T. (2006) Rapid trace element analysis of speleothems by ELA-ICP-MS. *Chemical Geology* **231**(1-2), 102-117.
- Doerner H. A. and Hoskins W. M. (1925) Co-precipitation of radium and barium sulphates. *J. Amer. Chem. Soc.* **47**, 662-675.
- Dorale J. A., Edwards R. L., Ito E., and González L. A. (1998) Climate and Vegetation History of the Midcontinent from 75 to 25 ka: A Speleothem Record from Crevice Cave, Missouri, USA. *Science* **282**(5395), 1871-1874.
- Dorale J. A., González L. A., Reagan M. K., Pickett D. A., Murrell M. T., and Baker R. G. (1992) A High-Resolution Record of Holocene Climate Change in Speleothem Calcite from Cold Water Cave, Northeast Iowa. *Science* **258**(5088), 1626-1630.
- Dromgoole E. L. and Walter L. M. (1990) Iron and manganese incorporation into calcite: Effects of growth kinetics, temperature and solution chemistry. *Chemical Geology* **81**(4), 311-336.
- Edwards L. R., Chen J. H., and Wasserburg G. J. (1987)  $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ - $^{232}\text{Th}$  systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters* **81**(2-3), 175-192.
- Elzinga E. J., Reeder R. J., Withers S. H., Peale R. E., Mason R. A., Beck K. M., and Hess W. P. (2002) EXAFS study of rare-earth element coordination in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(16), 2875-2885.
- Emrich K., Ehhalt D. H., and Vogel J. C. (1970) Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters* **8**(5), 363-371.
- EPICA-community-members. (2004) Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature* **429**, 623-628.
- Fairchild I. J., Baker A., Borsato A., Frisia S., Hinton R. W., McDermott F., and Tooth A. F. (2001) Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems. *Journal of the Geological Society* **158**, 831-841.
- Fairchild I. J., Borsato A., Tooth A. F., Frisia S., Hawkesworth C. J., Huang Y. M., McDermott F., and Spiro B. (2000) Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology* **166**(3-4), 255-269.
- Fairchild I. J., Smith C. L., Baker A., Fuller L., Spotl C., Matthey D., McDermott F., and Eimp. (2006) Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Reviews* **75**(1-4), 105-153.

- Fairchild I. J., Spötl C., Frisia S., Borsato A., Susini J., Wynn P. M., Cauzid J., and EIMF. (2010) Petrology and geochemistry of annually laminated stalagmites from an Alpine cave (Obir, Austria): seasonal cave physiology. *Geological Society, London, Special Publications* **336**(1), 295-321.
- Fairchild I. J. and Treble P. C. (2009) Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quaternary Science Reviews* **28**(5-6), 449-468.
- Finch A. A., Shaw P. A., Weedon G. P., and Holmgren K. (2001) Trace element variation in speleothem aragonite: potential for palaeoenvironmental reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters* **186**(2), 255-267.
- Fleitmann D., Cheng H., Badertscher S., Edwards R. L., Mudelsee M., Gökürk O. M., Fankhauser A., Pickering R., Raible C. C., Matter A., Kramers J., and Tüysüz O. (2009) Timing and climatic impact of Greenland interstadials recorded in stalagmites from northern Turkey. *Geophys. Res. Lett.* **36**(19), L19707.
- Ford D. C. and Williams P. (2007) *Karst Geomorphology and Hydrology*. Wiley.
- Frisia S., Borsato A., Fairchild I. J., and McDermott F. (2000) Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and southwestern Ireland. *Journal of Sedimentary Research* **70**(5), 1183-1196.
- Frisia S., Borsato A., Fairchild I. J., and Susini J. (2005) Variations in atmospheric sulphate recorded in stalagmites by synchrotron micro-XRF and XANES analyses. *Earth and Planetary Science Letters* **235**(3-4), 729-740.
- Frumkin A. and Stein M. (2004) The Sahara-East Mediterranean dust and climate connection revealed by strontium and uranium isotopes in a Jerusalem speleothem. *Earth and Planetary Science Letters* **217**(3-4), 451-464.
- Gabitov R. I. and Watson E. B. (2006) Partitioning of strontium between calcite and fluid. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **7**(11), Q11004.
- Gallet S., Jahn B.-m., and Torii M. (1996) Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications. *Chemical Geology* **133**(1-4), 67-88.
- Galy A., Bar-Matthews M., Halicz L., and O'Nions R. K. (2002) Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleothem formation. *Earth and Planetary Science Letters* **201**(1), 105-115.
- Ganopolski A. and Rahmstorf S. (2001) Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model. *Nature* **409**, 153-158.
- Gascoyne M. (1983) Trace element partition coefficients in the calcite-water system and their paleoclimatic significance in cave studies. *Journal of Hydrology* **61**, 213-222.
- Genty D. (1993) Mise en évidence d'alternances saisonnières dans la structure interne des stalagmites. Intérêt pour la reconstitution des paléoenvironnements continentaux. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série II* **317**, 1229-1236.
- Genty D. (2008a) Palaeoclimate Research in Villars Cave (Dordogne, SW-France). *International Journal of Speleology* **37**(3), 173-191.
- Genty D. (2008b) Palaeoclimate Research in Villars Cave (Dordogne, SW-France). *International Journal of Speleology* **37**(3), 173-191.
- Genty D., Baker A., and Barnes W. (1997) Comparaison entre les lamines luminescentes et les lamines visibles annuelles de stalagmites. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la terre et des planètes* **325**, 193-200.
- Genty D., Baker A., Massault M., Proctor C., Gilmour M., Pons-Branchu E., and Hamelin B. (2001) Dead carbon in stalagmites: Carbonate bedrock paleodissolution vs. ageing of soil organic matter. Implication for <sup>13</sup>C variation in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(20), 3443-3457.

- Genty D., Blamart D., Ghaleb B., Plagnes V., Causse C., Bakalowicz M., Zouari K., Chkir N., Hellstrom J., Wainer K., and Bourges F. (2006) Timing and dynamics of the last deglaciation from European and North African  $\delta^{13}\text{C}$  stalagmite profiles--comparison with Chinese and South Hemisphere stalagmites. *Quaternary Science Reviews* **25**(17-18), 2118-2142.
- Genty D., Blamart D., Ouahdi R., Gilmour M., Baker A., Jouzel J., and Van-Exter S. (2003a) Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. *Nature* **421**, 833-837.
- Genty D., Blamart D., Ouahdi R., Gilmour M., Baker A., Jouzel J., and Van-Exter S. (2003b) Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. *Nature* **421**(6925), 833-837.
- Genty D., Combourieu-Nebout N., Peyron O., Blamart D., Wainer K., Mansuri F., Ghaleb B., Isabello L., Dormoy I., von Grafenstein U., Bonelli S., Landais A., and Brauer A. (2010) Isotopic characterization of rapid climatic events during OIS3 and OIS4 in Villars Cave stalagmites (SW-France) and correlation with Atlantic and Mediterranean pollen records. *Quaternary Science Reviews* **29**(19-20), 2799-2820.
- Genty D., Combourieu Nebout N., Hatté C., Blamart D., Ghaleb B., and Isabello L. (2005) Rapid climatic changes of the last 90 kyr recorded on the European continent. *Comptes Rendus Geosciences* **337**(10-11), 970-982.
- Genty D., Ghaleb B., Plagnes V., Causse C., Valladas H., Blamart D., Massault M., Geneste J. M., and Clottes J. (2004) Datations U/Th (TIMS) et  $^{14}\text{C}$  (AMS) des stalagmites de la grotte Chauvet (Ardeche, France) : intérêt pour la chronologie des événements naturels et anthropiques de la grotte. *Comptes Rendus PALEVOL* **3**, 629-642.
- Genty D. and Massault M. (1997) Bomb  $^{14}\text{C}$  recorded in laminated speleothems : calculation of dead carbon proportion. *Radiocarbon* **39**(1), 33-48.
- Genty D., Massault M., Gilmour M., Baker A., Verheyden S., and Kepens E. (1999) Calculation of past dead carbon proportion and variability by the comparison of AMS  $^{14}\text{C}$  and TIMS U/Th ages on two Holocene stalagmites. *Radiocarbon* **41**(3), 251-270.
- Ghosh P., Adkins J., Affek H., Balta B., Guo W. F., Schauble E. A., Schrag D., and Eller J. M. (2006) C-13-O-18 bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**(6), 1439-1456.
- Goede A. (1994) Continuous early last glacial palaeoenvironmental record from a tasmanian speleothem based on stable isotope and minor element variations. *Quaternary Science Reviews* **13**(3), 283-291.
- Goede A., McCulloch M., McDermott F., and Hawkesworth C. (1998) Aeolian contribution to strontium and strontium isotope variations in a Tasmanian speleothem. *Chemical Geology* **149**(1-2), 37-50.
- Grootes P. M., Stuiver M., White J. W. C., Johnsen S., and Jouzel J. (1993) Comparison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores. *Nature* **366**, 552-554.
- Grousset F. E., Labeyrie L., Sinko J. A., Cremer M., Bond G., Duprat J., Cortijo E., and Huon S. (1993) Patterns of Ice-Rafted Detritus in the Glacial North Atlantic (40-55°N). *Paleoceanography* **8**(2), 175-192.
- Guiot J., Pons A., Beaulieu de J. L., and Reille M. (1989) A 140000-year continental climate reconstruction from two European pollen records. *Nature* **338**, 309-313.
- Gussone N., Eisenhauer A., Heuser A., Dietzel M., Bock B., Böhm F., Spero H. J., Lea D. W., Bijma J., and Nägler T. F. (2003) Model for kinetic effects on calcium isotope fractionation ( $\delta^{44}\text{Ca}$ ) in inorganic aragonite and cultured planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(7), 1375-1382.

- Harding D. J., Arden J. W., and Rickaby R. E. M. (2006) A method for precise analysis of trace element/calcium ratios in carbonate samples using quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **7**.
- Harrison S. P. and Sánchez Goñi M. F. (2010) Global patterns of vegetation response to millennial-scale variability and rapid climate change during the last glacial period. *Quaternary Science Reviews* **29**(21-22), 2957-2980.
- Heinrich H. (1988) Origin and consequences of cyclic ice rafting in the Northeast Atlantic ocean during the past 130,000 years. *Quaternary Research* **29**, 142-152.
- Hellstrom J. C. and McCulloch M. T. (2000) Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem. *Earth and Planetary Science Letters* **179**(2), 287-297.
- Hendy C. H. (1971) The isotopic geochemistry of speleothems - I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **35**, 801-824.
- Hill C. A. and Forti P. (1997) Cave Minerals of the World, 2nd ed. *National Speleological Society of America, Huntsville, AL(USA)*, 463p.
- Hu C., Huang J., Fang N., Xie S., Henderson G. M., and Cai Y. (2005) Adsorbed silica in stalagmite carbonate and its relationship to past rainfall. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(9), 2285-2292.
- Huang H. M., Fairchild I. J., Borsato A., Frisia S., Cassidy N. J., McDermott F., and Hawkesworth C. J. (2001) Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chemical Geology* **175**(3-4), 429-448.
- Huang Y. M. and Fairchild I. J. (2001) Partitioning of Sr<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **65**(1), 47-62.
- Huber C., Leuenberger M., Spahni R., Flückiger J., Schwander J., Stocker T. F., Johnsen S., Landais A., and Jouzel J. (2006) Isotope calibrated Greenland temperature record over Marine Isotope Stage 3 and its relation to CH<sub>4</sub>. *Earth and Planetary Science Letters* **243**(3-4), 504-519.
- Ihlenfeld C., Norman M. D., Gagan M. K., Drysdale R. N., Maas R., and Webb J. (2003) Climatic significance of seasonal trace element and stable isotope variations in a modern freshwater tufa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(13), 2341-2357.
- Immenhauser A., Buhl D., Richter D., Niedermayr A., Riechelmann D., Dietzel M., and Schulte U. (2010) Magnesium-isotope fractionation during low-Mg calcite precipitation in a limestone cave - Field study and experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**(15), 4346-4364.
- Jo K.-n., Woo K. S., Hong G. H., Kim S. H., and Suk B. C. (2010) Rainfall and hydrological controls on speleothem geochemistry during climatic events (droughts and typhoons): An example from Seopdong Cave, Republic of Korea. *Earth and Planetary Science Letters* **295**, 441-450.
- Johnsen S. J., Dahl-Jensen D., Gundestrup N., Steffensen J. P., Clausen H. B., Miller H., Masson-Delmotte V., Sveinbjörnsdóttir A. E., and White J. (2001) Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GIPS2, Renland and NorthGRIP. *Journal of Quaternary Science* **16**(4), 229-307.
- Johnson K. R., Hu C., Belshaw N. S., and Henderson G. M. (2006) Seasonal trace-element and stable-isotope variations in a Chinese speleothem: The potential for high-resolution paleomonsoon reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters* **244**(1-2), 394-407.

- Kandiano E. S., Bauch H. A., and 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.
- Kaufman A., Ghaleb B., Wehmiller J. F., and Hillaire-Marcel C. (1996) Uranium concentration and isotope ratio profiles within *Mercenaria* shells: Geochronological implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(19), 3735-3746.
- Kaufman A., Wasserburg G. J., Porcelli D., Bar-Matthews M., Ayalon A., and Halicz L. (1998) U-Th isotope systematics from the Soreq cave, Israel and climatic correlations. *Earth and Planetary Science Letters* **156**(3-4), 141-155.
- Kay Berner E. and Berner R. A. (1987) The global water cycle: geochemistry and environment. *Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 07632, USA*.
- Kim S.-T. and O'Neil J. R. (1997) Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(16), 3461-3475.
- Kluge T., Marx T., Scholz D., Niggemann S., Mangini A., and Aeschbach-Hertig W. (2008) A new tool for palaeoclimate reconstruction: Noble gas temperatures from fluid inclusions in speleothems. *Earth and Planetary Science Letters* **269**(3-4), 408-415.
- Kuczumow A., Genty D., Chevallier P., Nowak J., and Ro C.-U. (2003) Annual resolution analysis of a SW-France stalagmite by X-ray synchrotron microprobe analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **58**(5), 851-865.
- Le Guillou Y. and Maksud F. (2001) Topographie In: Clottes J. (dir). : La Grotte Chauvet : L'art des origines. *Seuil éditions, Paris*.
- Lead J. R. and Wilkinson K. J. (2006) Aquatic Colloids and Nanoparticles: Current Knowledge and Future Trends. *Environmental Chemistry* **3**(3), 159-171.
- Lemarchand D., Wasserburg G. J., and Papanastassiou D. A. (2004) Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(22), 4665-4678.
- Li H.-C., Ku T.-L., You C.-F., Cheng H., Edwards R. L., Ma Z.-B., Tsai W.-s., and Li M.-D. (2005)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $\text{Sr}/\text{Ca}$  in speleothems for paleoclimate reconstruction in Central China between 70 and 280 kyr ago. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(16), 3933-3947.
- Li W. X., Lundberg J., Dickin A. P., Ford D. C., Schwarcz H. P., McNutt R., and Williams D. (1989) High-precision mass-spectrometric uranium-series dating of cave deposits and implications for palaeoclimate studies. *Nature* **339**, 534-536.
- Lisiecki L. E. and Raymo M. E. (2005) A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records. *Paleoceanography* **20**(1), PA1003.
- Lorens R. B. (1981) Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**(4), 553-561.
- Martrat B., Grimalt J. O., Lopez-Martinez C., Cacho I., Sierro F. J., Flores J. A., Zahn R., Canals M., Curtis J. H., and Hodell D. A. (2004) Abrupt temperature changes in the Western Mediterranean over the past 250,000 years. *Science* **306**(5702), 1762-1765.
- Masson-Delmotte V., Landais A., Stievenard M., Cattani O., Falourd S., Jouzel J., Johnsen S. J., Dahl-Jensen D., Sveinbjornsdottir A., White J. W. C., Popp T., and Fischer H. (2005) Holocene climatic changes in Greenland: Different deuterium excess signals at Greenland Ice Core Project (GRIP) and NorthGRIP. *J. Geophys. Res.* **110**(D14), D14102.
- McDermott F. (2004) Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Science Reviews* **23**(7-8), 901-918.
- McDermott F., Frisia S., Huang Y., Longinelli A., Spiro B., Heaton T. H. E., Hawkesworth C. J., Borsato A., Keppens E., Fairchild I. J., van der Borg K., Verheyden S., and Selmo

- E. (1999) Holocene climate variability in Europe: Evidence from  $\delta^{18}\text{O}$ , textural and extension-rate variations in three speleothems. *Quaternary Science Reviews* **18**(8-9), 1021-1038.
- McMillan E. A., Fairchild I. J., Frisia S., Borsato A., and McDermott F. (2005) Annual trace element cycles in calcite-aragonite speleothems: evidence of drought in the western Mediterranean 1200-1100 yr BP. *Journal of Quaternary Science* **20**(5), 423-433.
- Meyer H. J. (1984) The influence of impurities on the growth rate of calcite. *Journal of Crystal Growth* **66**(3), 639-646.
- Milankovitch M. (1941) Kanon der Erdbestrahlung und seine Anwendung auf das Eiszeitenproblem. *Royal Serb. Acad.* **133**, 1-633.
- Montoya M., Crowley T. J., and von Storch H. (1998) Temperatures at the Last Interglacial Simulated by a Coupled Ocean-Atmosphere Climate Model. *Paleoceanography* **13**(2), 170-177.
- Moreno A., Stoll H., Jimenez-Sanchez M., Cacho I., Valero-Garcés B., Ito E., and Edwards R. L. (2010) A speleothem record of glacial (25-11.6 kyr BP) rapid climatic changes from northern Iberian Peninsula. *Global and Planetary Change* **71**(3-4), 218-231.
- Morse J. W. and Bender M. L. (1990) Partition coefficients in calcite: Examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems. *Chemical Geology* **82**(0), 265-277.
- Mucci A. and Morse J. W. (1983) The incorporation of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**(2), 217-233.
- Négrel P., Lemièrre B., Machard de Grammont H., Billaud P., and Sengupta B. (2007) Hydrogeochemical processes, mixing and isotope tracing in hard rock aquifers and surface waters from the Subarnarekha River Basin, (east Singhbhum District, Jharkhand State, India). *Hydrogeology Journal* **15**(8), 1535-1552.
- Nehrke G., Reichart G. J., Van Cappellen P., Meile C., and Bijma J. (2007) Dependence of calcite growth rate and Sr partitioning on solution stoichiometry: Non-Kossel crystal growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**(9), 2240-2249.
- NorthGRIPmembers. (2004) High resolution climate record of the Northern hemisphere reaching into the Last Interglacial period. *Nature* **43**, 147-151.
- O'Neil J. R., Clayton R. N., and Mayeda T. K. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics* **51**, 5547-5558.
- Ohta A. and Kawabe I. (2001) REE(III) adsorption onto Mn dioxide ( $[\delta]-\text{MnO}_2$ ) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by  $[\delta]-\text{MnO}_2$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(5), 695-703.
- Okumura M. and Kitano Y. (1986) Coprecipitation of alkali metal ions with calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**(1), 49-58.
- Ortega R., Deves G., and Maire R. (2003) Nuclear microprobe analysis of uranium-rich speleothems: Methodological aspects. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **210**, 455-458.
- Ortega R., Maire R., Devès G., and Quinif Y. (2005) High-resolution mapping of uranium and other trace elements in recrystallized aragonite - calcite speleothems from caves in the Pyrenees (France): Implication for U-series dating. *Earth and Planetary Science Letters* **237**(3-4), 911-923.
- Oster J. L., Montañez I. P., Sharp W. D., and Cooper K. M. (2009) Late Pleistocene California droughts during deglaciation and Arctic warming. *Earth and Planetary Science Letters* **288**(3-4), 434-443.

- Paquette J. and Reeder R. J. (1995) Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(4), 735-749.
- Petit J. R., Basile I., Leruyet A., Raynaud D., Lorius C., Jouzel J., Stievenard M., Lipenkov V. Y., Barkov N. I., Kudryashov B. B., Davis M., Saltzman E., and Kotlyakov V. (1997) Four climate cycles in Vostok ice core. *Nature* **387**(6631), 359-360.
- Petit J. R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N. I., Barnola J. M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davis M., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V. M., Legrand M., Lipenkov V. Y., Lorius C., Pepin L., Ritz C., Saltzman E., and Stievenard M. (1999) Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* **399**(6735), 429-436.
- Pingitore Jr N. E. and Eastman M. P. (1984) The experimental partitioning of Ba<sup>2+</sup> into calcite. *Chemical Geology* **45**(1-2), 113-120.
- Potts P. J. (2003) Handbook of Rock Analysis. *Viridian Publishing, Woking, UK*.
- Quinif Y. (2010) Fantôme de roche et fantômisation - Essai sur un nouveau paradigme en karstogénèse. *Karstologia mémoires*(18).
- Ramos F. C., Wolff J. A., and Tollstrup D. L. (2004) Measuring <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr variations in minerals and groundmass from basalts using LA-MC-ICPMS. *Chemical Geology* **211**(1-2), 135-158.
- Rasmussen S. O., Andersen K. K., Svensson A. M., Steffensen J. P., Vinther B. M., Clausen H. B., Siggaard-Andersen M. L., Johnsen S. J., Larsen L. B., Dahl-Jensen D., Bigler M., Röthlisberger R., Fischer H., Goto-Azuma K., Hansson M. E., and Ruth U. (2006a) A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination. *J. Geophys. Res.* **111**(D6).
- Rasmussen S. O., Andersen K. K., Svensson A. M., Steffensen J. P., Vinther B. M., Clausen H. B., Siggaard-Anderson M. L., Johnsen S. J., Larsen L. B., Bighler M., Röthlinsberger R., Fischer H., Goto-Azuma K., Hansson M. E., and Rith U. (2006b) A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination. *Journal of Geophysical Research*.
- Reed S. J. B. (1996) Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. *Cambridge University Press, Cambridge*.
- Reimer P. J., Baillie M. G. L., Bard E., Bayliss A., Beck J. W., Blackwell P. G., Ramsey C. B., Buck C. E., Burr G. S., Edwards R. L., Friedrich M., Grootes P. M., Guilderson T. P., Hajdas I., Heaton T. J., Hogg A. G., Hughen K. A., Kaiser K. F., Kromer B., McCormac F. G., Manning S. W., Reimer R. W., Richards D. A., Southon J. R., Talamo S., Turney C. S. M., van der Plicht J., and Weyhenmeyer C. E. (2009) Intcal09 and Marine09 Radiocarbon Age Calibration Curves, 0-50,000 Years Cal Bp. *Radiocarbon* **51**(4), 1111-1150.
- Richards D. A. and Dorale J. A. (2003) Uranium-series Chronology and Environmental Applications of Speleothems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **52**(1), 407-460.
- Richter D. K., Gotte T., Niggemann S., and Wurth G. (2004) REE<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> activated cathodoluminescence in lateglacial and Holocene stalagmites of central Europe: evidence for climatic processes? *The Holocene* **14**(5), 759-768.
- Roberts M. S., Smart P. L., and Baker A. (1998) Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters* **154**(1-4), 237-246.
- Roberts M. S., Smart P. L., Hawkesworth C. J., Perkins W. T., and Pearce N. J. G. (1999) Trace element variations in coeval Holocene speleothems from GB Cave, southwest England. *The Holocene* **9**(6), 707-713.

- Roche D., Paillard D., and Cortijo E. (2004) Constraints on the duration and freshwater release of Heinrich event 4 through isotope modelling. *Nature* **432**(7015), 379-382.
- Rosenthal Y., Field M. P., and Sherrell R. M. (1999) Precise Determination of Element/Calcium Ratios in Calcareous Samples Using Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **71**(15), 3248.
- Rozanski K., Araguas-Araguas L., and Gonfiantini R. (1993) Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation, in Climate Change in Continental Isotopic Records. *Geophysical Monograph* **78**, 1-36.
- Ruddiman W. F. (1977) Late Quaternary deposition of ice-rafted sand in the subpolar North Atlantic (lat 40° to 65°N). *Geological Society of America Bulletin* **88**(12), 1813-1827.
- Sadier B., Delannoy J.-J., Benedetti L., Bourlès D. L., Jaillet S., Geneste J.-M., Lebatard A.-E., and Arnold M. (2012) Further constraints on the Chauvet cave artwork elaboration. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**(21), 8002-8006.
- Sakai K. and Peltier W. R. (1997) Dansgaard-Oeschger Oscillations in a Coupled Atmosphere-Ocean Climate Model. *Journal of Climate* **10**(5), 949-970.
- Sanchez Goni M. F., Cacho, I., Turon, J.L., Guiot, J., Sierro, F.J., Peyrouquet, J.P., Grimalt, J.O., Shackleton, N.J. (2002) Synchronicity between marine and terrestrial responses to millennial scale climatic variability during the last glacial period in the Mediterranean region. *Climate Dynamics* **19**, 95-105.
- Sánchez Goñi M. F., Eynaud F., Turon J. L., and Shackleton N. J. (1999) High resolution palynological record off the Iberian margin: direct land-sea correlation for the Last Interglacial complex. *Earth and Planetary Science Letters* **171**, 123-137.
- Sánchez Goñi M. F., Landais A., Fletcher W. J., Naughton F., Desprat S., and Duprat J. (2008) Contrasting impacts of Dansgaard - Oeschger events over a western European latitudinal transect modulated by orbital parameters. *Quaternary Science Reviews* **27**(11-12), 1136-1151.
- Schauble E. A., Ghosh P., and Eiler J. M. (2006) Preferential formation of <sup>13</sup>C-<sup>18</sup>O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(10), 2510-2529.
- Schimpf D., Kilian R., Kronz A., Simon K., Spötl C., Wörner G., Deininger M., and Mangini A. (2011) The significance of chemical, isotopic, and detrital components in three coeval stalagmites from the superhumid southernmost Andes (53°S) as high-resolution palaeo-climate proxies. *Quaternary Science Reviews* **30**(3-4), 443-459.
- Schmidberger S. S., Simonetti A., and Francis D. (2003) Small-scale Sr isotope investigation of clinopyroxenes from peridotite xenoliths by laser ablation MC-ICP-MS - implications for mantle metasomatism. *Chemical Geology* **199**(3-4), 317-329.
- Schwarcz H. P. (1986) Geochronology and isotopic geochemistry of speleothems. In *Handbook of environmental isotope geochemistry* (ed. P. Fritz and G. Fontes), pp. 271-303. Elsevier.
- Shopov Y. Y., Ford D. C., and Schwarcz H. P. (1994) Luminescent microbanding in speleothems: high-resolution chronology and paleoclimate. *Geology* **22**, 407-410.
- Smith C. L., Fairchild I. J., Spötl C., Frisia S., Borsato A., Moreton S. G., and Wynn P. M. (2009) Chronology building using objective identification of annual signals in trace element profiles of stalagmites. *Quaternary Geochronology* **4**(1), 11-21.
- Spooner E. T. C. (1976) The strontium isotopic composition of seawater, and seawater-oceanic crust interaction. *Earth and Planetary Science Letters* **31**(1), 167-174.
- Spötl C., Mangini A., Frank N., Eichstädter R., and Burns S. J. (2002) Start of the last interglacial period at 135 ka: Evidence from a high Alpine speleothem. *Geology* **30**(9), 815-818.

- Stocker T. F. and Johnsen S. J. (2003) A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw. *Paleoceanography* **18**(4), 1087.
- Svensson A., Andersen K. K., Bigler M., Clausen H. B., Dahl-Jensen D., Davies S. M., Johnsen S. J., Muscheler R., Parrenin F., Rasmussen S. O., Röthlisberger R., Seierstad I. K., Steffensen J. P., and Vinther B. M. (2008) A 60 000 year Greenland stratigraphic ice core chronology. *Clim. Past* **4**(1), 47-57.
- Tang J., Dietzel M., Böhm F., Köhler S. J., and Eisenhauer A. (2008) Sr<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> and <sup>44</sup>Ca/<sup>40</sup>Ca fractionation during inorganic calcite formation: II. Ca isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(15), 3733-3745.
- Terakado Y. and Masuda A. (1988) The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite. *Chemical Geology* **69**(1-2), 103-110.
- Tesoriero A. J. and Pankow J. F. (1996) Solid solution partitioning of Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(6), 1053-1063.
- Thompson G. M., Lumsden D. N., Walker R. L., and Carter J. A. (1975) Uranium series dating of stalagmites from Blanchard Springs Caverns, U.S.A. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39**(9), 1211-1218.
- Tjallingii R., Claussen M., Stuut J.-B. W., Fohlmeister J., Jahn A., Bickert T., Lamy F., and Rohl U. (2008) Coherent high- and low-latitude control of the northwest African hydrological balance. *Nature Geoscience* **1**(10), 670-675.
- Treble P., Shelley J. M. G., and Chappell J. (2003) Comparison of high resolution sub-annual records of trace elements in a modern (1911-1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia. *Earth and Planetary Science Letters* **216**(1-2), 141-153.
- Treble P. C., Chappell J., Gagan M. K., McKeegan K. D., and Harrison T. M. (2005a) In situ measurement of seasonal  $\delta^{18}\text{O}$  variations and analysis of isotopic trends in a modern speleothem from southwest Australia. *Earth and Planetary Science Letters* **233**(1-2), 17-32.
- Treble P. C., Chappell J., and Shelley J. M. G. (2005b) Complex speleothem growth processes revealed by trace element mapping and scanning electron microscopy of annual layers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(20), 4855-4863.
- Vaks A., Bar-Matthews M., Ayalon A., Matthews A., Frumkin A., Dayan U., Halicz L., Almogi-Labin A., and Schilman B. (2006) Paleoclimate and location of the border between Mediterranean climate region and the Sahara-Arabian Desert as revealed by speleothems from the northern Negev Desert, Israel. *Earth and Planetary Science Letters* **249**(3-4), 384-399.
- Vaks A., Bar-Matthews M., Ayalon A., Schilman B., Gilmour M., Hawkesworth C. J., Frumkin A., Kaufman A., and Matthews A. (2003) Paleoclimate reconstruction based on the timing of speleothem growth and oxygen and carbon isotope composition in a cave located in the rain shadow in Israel. *Quaternary Research* **59**(2), 182-193.
- Valladas H., Clottes J., Geneste J. M., Garcia M. A., Arnold M., Cachier H., and Tisnerat-Laborde N. (2001) Palaeolithic paintings: Evolution of prehistoric cave art. *Nature* **413**(6855), 479-479.
- van Beynen P. E., Soto L., and Pace-Graczyk K. (2008) Paleoclimate reconstruction derived from speleothem strontium and  $\delta^{13}\text{C}$  in Central Florida. *Quaternary International* **187**(1), 76-83.
- van Breukelen M. R., Vonhof H. B., Hellstrom J. C., Wester W. C. G., and Kroon D. (2008) Fossil dripwater in stalagmites reveals Holocene temperature and rainfall variation in Amazonia. *Earth and Planetary Science Letters* **275**(1-2), 54-60.

- Verheyden S., Genty D., Cattani O., and van Breukelen M. R. (2008a) Water release patterns of heated speleothem calcite and hydrogen isotope composition of fluid inclusions. *Chemical Geology* **247**(1-2), 266-281.
- Verheyden S., Keppens E., Fairchild I. J., McDermott F., and Weis D. (2000) Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: implications for paleoclimate reconstructions. *Chemical Geology* **169**(1-2), 131-144.
- Verheyden S., Nader F. H., Cheng H. J., Edwards L. R., and Swennen R. (2008b) Paleoclimate reconstruction in the Levant region from the geochemistry of a Holocene stalagmite from the Jeita cave, Lebanon. *Quaternary Research* **70**(3), 368-381.
- von Grafenstein U., Erlenkeuser H., Brauer A., Jouzel J., and Johnsen J. (1999) A Mid-European Decadal Isotope-Climature Record from 15,500 to 5000 years B.P. *Science* **284**, 1654-1657.
- Waelbroeck C., Labeyrie L., Michel E., Duplessy J. C., McManus J. F., Lambeck K., Balbon E., and Labracherie M. (2002) Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records. *Quaternary Science Reviews* **21**(1-3), 295-305.
- Waight T., Baker J., and Peate D. (2002) Sr isotope ratio measurements by double-focusing MC-ICPMS: techniques, observations and pitfalls. *International Journal of Mass Spectrometry* **221**(3), 229-244.
- Wainer K., Genty D., Blamart D., Daëron M., Bar-Matthews M., Vonhof H., Dublyansky Y., Pons-Branchu E., Thomas L., van Calsteren P., Quinif Y., and Caillon N. (2010) Speleothem record of the last 180 ka in Villars cave (SW France): Investigation of a large  $\delta^{18}\text{O}$  shift between MIS6 and MIS5. *Quaternary Science Reviews* **30**(1-2), 130-146.
- Wainer K., Genty D., Blamart D., Hoffmann D., and Couchoud I. (2009) A new stage 3 millennial climatic variability record from a SW France speleothem. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **271**(1-2), 130-139.
- Wang Y. J., Cheng H., Edwards R. L., An Z. S., Wu J. Y., Shen C. C., and Dorale J. A. (2001) A High-Resolution Absolute-Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China. *Science* **294**(5550), 2345-2348.
- Wasylenki L. E., Dove P. M., and De Yoreo J. J. (2005) Effects of temperature and transport conditions on calcite growth in the presence of  $\text{Mg}^{2+}$ : Implications for paleothermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(17), 4227-4236.
- Wogelius R. A., Fraser D. G., Wall G. R. T., and Grime G. W. (1997) Trace element and isotopic zonation in vein calcite from the Mendip Hills, UK, with spatial-process correlation analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(10), 2037-2051.
- Woodhead J., Hellstrom J., Maas R., Drysdale R., Zanchetta G., Devine P., and Taylor E. (2006) U-Pb geochronology of speleothems by MC-ICPMS. *Quaternary Geochronology* **1**(3), 208-221.
- Woodhead J., Reisz R., Fox D., Drysdale R., Hellstrom J., Maas R., Cheng H., and Edwards R. L. (2010) Speleothem climate records from deep time? Exploring the potential with an example from the Permian. *Geology* **38**(5), 455-458.
- Wynn P. M., Fairchild I. J., Baker A., Baldini J. U. L., and McDermott F. (2008) Isotopic archives of sulphate in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(10), 2465-2477.
- Wynn P. M., Fairchild I. J., Frisia S., Spötl C., Baker A., and Borsato A. (2010) High-resolution sulphur isotope analysis of speleothem carbonate by secondary ionisation mass spectrometry. *Chemical Geology* **271**, 101-107.

- Zhong S. and Mucci A. (1995) Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(3), 443-453.
- Zhou H., Chi B., Lawrence M., Zhao J., Yan J., Greig A., and Feng Y. (2008a) High-resolution and precisely dated record of weathering and hydrological dynamics recorded by manganese and rare-earth elements in a stalagmite from Central China. *Quaternary Research* **69**(3), 438-446.
- Zhou H., Wang Q., Zhao J., Zheng L., Guan H., Feng Y., and Greig A. (2008b) Rare earth elements and yttrium in a stalagmite from Central China and potential paleoclimatic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **270**(1-2), 128-138.
- Zhou J., Lundstrom C. C., Fouke B., Panno S., Hackley K., and Curry B. (2005) Geochemistry of speleothem records from southern Illinois: Development of (234U)/(238U) as a proxy for paleoprecipitation. *Chemical Geology* **221**(1-2), 1-20.
- Zohary D. and Hopf M. (1993) Domestication of plants in the Old World. *Oxford University Press, Oxford*.

