



HAL
open science

**Genèse de faciès calcitiques : mondmilch et coralloïdes :
étude multiphysique des concrétions de la grotte
laboratoire de Leye (Dordogne)**

Léna Bassel

► **To cite this version:**

Léna Bassel. Genèse de faciès calcitiques : mondmilch et coralloïdes : étude multiphysique des concrétions de la grotte laboratoire de Leye (Dordogne). Archéologie et Préhistoire. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2017. Français. NNT : 2017BOR30033 . tel-01729035

HAL Id: tel-01729035

<https://theses.hal.science/tel-01729035>

Submitted on 12 Mar 2018

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

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

Université Bordeaux Montaigne
École Doctorale Montaigne Humanités (ED 480)

THÈSE DE DOCTORAT EN PHYSIQUE DES
ARCHÉOMATÉRIAUX

Genèse de faciès calcitiques : mondmilch et coralloïdes

*Étude multiphysique des concrétions de
la grotte laboratoire de Leye (Dordogne)*

Présentée et soutenue publiquement le 13 décembre 2017 par

Léna BASSEL

Sous la direction de Rémy Chapoulie, Catherine Ferrier et Bruno Bousquet

Membres du jury

A. BRYSSBAERT (examineur), Professeur, Université de Leiden

R. CHAPOULIE (directeur de thèse), Professeur, Université Bordeaux Montaigne

C. FERRIER (directrice de thèse), Maître de conférences, Université de Bordeaux

O. FORNI (rapporteur), Directeur de recherche, IRAP

J. JAUBERT (président du jury), Professeur, Université de Bordeaux

M. MENU (rapporteur), Ingénieur de recherche, C2RMF

C. PECHEYRAN (examineur), Ingénieur de recherche, IPREM

G. PINÇON (invitée), Directrice du CNP, MCC

Remerciements

C'est pour commencer un grand merci collectif que je souhaite adresser à l'ensemble des personnes que j'ai pu rencontrer au cours de ces trois années de thèse. Au moment où j'écris ces lignes, je suis empreinte d'une immense gratitude à tous ceux qui ont croisé ma route et ont fait que ces années de thèse resteront inoubliables, que ce soit du monde de la recherche, universitaire ou dans la sphère personnelle.

Tout d'abord, je tiens à remercier Pierre Guibert, directeur de l'IRAMAT-CRP2A lorsque ma thèse a démarré, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Un merci simultané à Catherine Ferrier, Delphine Lacanette, Rémy Chapoulie et Bruno Bousquet pour m'avoir offert la possibilité de travailler à leurs côtés et d'avoir fait en sorte que ma thèse se déroule dans les meilleures conditions.

Merci aux membres du jury, notamment Michel Menu et Olivier Forni pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail et Jacques Jaubert pour avoir présidé ce jury et pour le temps consacré à améliorer le premier chapitre à l'issue de la soutenance. Merci aussi à Ann Brysbaert, Christophe Pecheyran et Geneviève Pinçon pour avoir porté de l'intérêt à ma thèse.

J'ai été amenée à travailler avec de nombreuses personnes et le premier merci que je souhaite adresser est destiné à Faten Ammari pour tout ce que j'ai appris à ses côtés et pour sa gentillesse. Viennent ensuite Mathieu Bosq puis Marion Corbé pour m'avoir embarquée lors de certaines sessions prospection et pour tout le reste, c'était un grand plaisir de croiser votre chemin !

Naturellement, je tiens à remercier les membres des laboratoires dans lesquels j'ai pu évoluer au cours des 3 dernières années.

Au CRP2A, je remercie ainsi Yannick Lefrais pour les nombreux échantillons passés au MEB, Nadia, Brigitte, Julie, Stéfan, FX, Anna, et tous ceux avec qui j'ai pu interagir.

Je tiens notamment à remercier Pierre Selva, Ourida Gaucher et Sophie Philippot pour leur disponibilité immédiate et leur aide au moindre souci.

À PACEA, je remercie beaucoup Alain Queffelec pour son implication dans mon travail et pour m'avoir accueillie à chacune de mes sollicitations pour des manips.

Enfin, aux membres du A4, d'abord LOMA puis CELIA, je dis un grand merci à Inka, Lionel, Sophie et Wendé.

Pas de thèse sans grotte de Leye, je me dois donc de remercier Mr Delbos, le propriétaire de la grotte, M. Dauzier propriétaire riverain et M. Délibie, maire de Marquay pour leur soutien indispensable au programme PHYT, qui ont permis les nombreuses missions terrain rythmant ces trois dernières années. Merci à toutes les personnes que j'ai pu croiser dans les galeries de Leye et qui font que le projet avance : Stéphane Konik, Jean-Christophe Portais, Fabien Naessens.

Impossible de ne pas remercier Guilhem Mauran, fournissant un travail considérable sur le mondmilch lors de son stage et sur lequel j'ai pu m'appuyer tout au long de ma thèse. Quelle chance de démarrer dans des conditions pareilles !

J'espère n'oublier personne dans les remerciements très importants qui vont suivre. En effet, nombreux ont été mes interlocuteurs pour diverses manip impossibles à effectuer au CRP2A, me permettant ainsi d'accéder à des données que je n'aurai pas pu avoir sans leur aide, expertise ou équipements.

J'ai eu la chance d'être reçue par deux fois au LSCE par Dominique Genty, Edouard Régnier et Dominique Blamart. Merci pour cette initiation aux isotopes de la calcite, pour l'accueil, et merci infiniment à Dominique pour l'hébergement.

À l'ILM, merci à Vincent Motto-Ros, Frédéric Pelascini du CRITT Matériau Alsace pour les magnifiques cartographies LIBS qui ont grandement fait avancer mes recherches.

Merci à Hélène Coqueugniot et Ronan Ledevin pour les acquisitions au microscanner et Charlotte Ritemard pour le temps passé au traitement des images.

Merci à Nicolas Peyraube pour son intérêt à venir prélever de l'eau à Leye et pour le temps passé à m'expliquer l'hydrologie des grottes.

Merci à Guillaume Guimbretière d'être venu avec son Raman portable qu'à la grotte de Leye pour une série de mesures.

Merci aussi à Dominique Lafon et Hélène Garay de m'avoir accueillie à Pau le temps d'une journée.

Merci à Bruno Dutailly pour avoir répondu à mes sollicitations concernant l'outil de géoréférencement 3D et pour l'accès à l'Odéon dans les meilleures conditions lors des dernières répétitions.

Merci à Frédéric Santos pour ses réponses à mes nombreuses questions sur les statistiques.

J'adresse un immense merci à l'ensemble des relecteurs des chapitres qui m'ont grandement aidé à améliorer le manuscrit : mes encadrants bien sûr, mais également Stéphane Konik, Nicolas Peyraube, Dominique Genty, Dominique Blamart et Frédéric Santos. Je remercie aussi les auteurs qui m'ont permis de reproduire des figures publiées pour illustrer le manuscrit.

Lorsque je repasse le film de ces trois dernières années, quelques moments forts me viennent pêle-mêle et je souhaite en profiter pour remercier Catherine de m'avoir offert le privilège de rentrer dans la grotte de Cussac, et ce à plusieurs reprises. Ma première visite commentée par Jean-Christophe Portais et Jacques Jaubert reste un souvenir incroyable. Merci à Dominique Genty grâce à qui je suis partie découvrir, le temps d'un colloque, le nouveau monde.

Je pense également à plusieurs personnes sans qui je ne serai pas arrivée là aujourd'hui. Merci à Pierre Guibert pour m'avoir accepté en stage de fin d'études, me permettant ainsi de mettre un premier pied dans le monde de la recherche.

Merci infiniment à Patrick Mounaix pour son soutien dès la première heure et pour m'avoir « relancée » grâce à un contrat suite à mon master. Mon arrivée dans l'équipe SLAM est un excellent souvenir et je remercie ici Joyce et JB pour ces quelques mois en votre compagnie et pour votre présence depuis. Je n'oublie pas non plus Josette, malheureusement trop loin pour nous éclairer de ses lumières et de sa bonne humeur au quotidien !

Merci enfin à Rémy Chapoulie, porteur du programme Région PHYT, qui m'a fait confiance et permis de bénéficier de la bourse de thèse.

Je remercie l'ensemble des doctorants du CRP2A avec une mention spéciale à ceux avec qui j'ai partagé le bureau pour y avoir fait régner une atmosphère chaleureuse, à la fois par la déco, la coulée verte, les discussions, les pizzas et les pauses. Merci donc à Brice, Pierre, Marie-Claire, Maryam, Carole et Arthur, aux anciens Nino, Petra, Loïc, Nicolas ainsi qu'au sang tout neuf qui prend le relais avec JB et Emmie. Un merci tout particulier à Brice pour le soutien apporté tout au long de la thèse, particulièrement précieux lors de notre rédaction et du sprint final.

Le temps de la thèse a été l'occasion de faire de nombreuses expériences et j'ai notamment pris beaucoup de plaisir à travailler avec les différents stagiaires qui ont participé au projet le temps d'un stage : un grand merci aux tous premiers Maïmiti et Xavier. Merci également à Pierre, Alfred, Guillaume et Clément. Merci pour votre participation et votre investissement dans mon travail !

Du côté de PACEA, je souhaite remercier Alix Gibaud pour les 3 jours de prospection que nous avons partagés avec Marion et sa contribution au projet.

Merci beaucoup à l'équipe pédagogique du CRP2A pour m'avoir permis d'effectuer quelques heures d'enseignements lors de ma dernière année, sacrée expérience !

Par la nature multidisciplinaire de mon sujet, j'ai eu la chance de côtoyer différentes communautés scientifiques, notamment lors des colloques, moments extrêmement formateurs et enrichissants dans ma vie de doctorante. Il m'a ainsi été possible de rencontrer de formidables personnes lors de ces congrès et je remercie particulièrement Delphine pour sa motivation à toute épreuve, qui m'a soutenu depuis le début en me faisant profiter de son expérience. Je pense aussi à Erwan et je vous souhaite à tous les deux un avenir riche en recherches et aventures en tout genre.

Je n'oublie pas non plus Valérie, Maria et Florian à qui je souhaite tout le meilleur pour l'avenir, sur Terre comme sur Mars. Je remercie la communauté LIBS France, les membres de l'aventure interlabo, et Cécile Fabre pour les discussions et son point de vue de géologue sur mon sujet. Dans la communauté de chimométrie, je tiens à remercier Ludovic Duponchel pour m'avoir aiguillé dans mes recherches sur l'ACM.

Merci à Julian pour les quelques mois passés en ta compagnie et pour ce fameux séjour à Chamonix. Ce n'est que le début pour toi mais je ne doute pas un instant que tu feras une super thèse !!

Vient maintenant le tour des amis, ô combien importants dans ma vie. Ces trois dernières années m'ont souvent éloigné de vous, bien malgré moi..

Grosses pensées à la gradi team car c'est toujours un plaisir d'être tous réunis. Impossible de ne pas mentionner la coloc, havre de paix toujours animé de mes deux premières années de thèse grâce à Adrien mais également à Doc' Romain, Charles, Sam et Paul. Merci d'avoir amené autant de vie dans cette maison, m'avoir fait découvrir tant de choses et fait faire de belles rencontres.

Enfin, merci au deux duos qui m'accompagnent depuis le lycée : Lucie et Julie ainsi que Camille et Matou, je n'oublierai jamais vos « box motivation » sur mesure des derniers mois, malgré la distance, vous avez assurées comme des bêtes ! Merci les filles pour votre amitié ! Je n'oublie pas non plus Léa, Angèle, Diane, Noélie, Fanny, Clémence, Manon, Carole et Antho.

Je mesure la chance que j'ai d'avoir bénéficié du soutien et de l'intérêt constant de ma famille. Merci à vous qui êtes venus assister à ma soutenance (et aux pensées de ceux qui n'ont pas pu), ça m'a beaucoup touché de tous vous sentir derrière moi ! Merci à Caco, Poké, Lorie, Pierre, Mireille (avec Mémé..), Dédé, Bernard. Merci à mon frère de cœur Ougo. Und tausend Dank für die positiven Gedanken aus Hamburg !

Mon entourage familial s'est considérablement agrandi avec l'arrivée de la famille Pujol dans ma vie : merci les cousins/cousines, Manu, Vincent, Julien et Perrine, Sylvain et Aude. Merci à Jacqueline et Joël. Merci infiniment pour votre présence le jour J.

L'état se resserre maintenant vers l'essentiel. Je termine tout d'abord par dire merci et danke à mes parents de m'avoir toujours laissé la liberté de faire mes propres choix, et enfin par remercier les deux piliers qui garantissent mon équilibre au quotidien : Maïka parce qu'on n'est pas sœurs pour rien, et Maxime, merci pour tout, tout simplement.

Enfin, mille mercis à toutes les personnes présentes à ma soutenance.

Merci pour tous les cadeaux !!!

Sommaire

Avant-Propos	7
Introduction	11
Première partie : Contexte et géoarchéologie.....	15
Chapitre 1. Conservation du patrimoine souterrain : le cas des grottes ornées	17
I. État de l'art	18
1. Émergence des réflexions sur la conservation	19
2. Les débuts de la conservation préventive avec le cas de la grotte de Lascaux.....	20
3. Situation et réflexions actuelles.....	22
3.1. Conservation préventive	22
3.2. Cas des grottes ornées récemment découvertes	23
II. Diversité des altérations et présentation des deux faciès étudiés.....	25
1. Ensemble des spéléothèmes.....	26
2. Les revêtements étudiés : mondmilch et coralloïdes	27
2.1. Pourquoi le mondmilch ?	27
2.2. Pourquoi les coralloïdes ?.....	27
Chapitre 2. Le mondmilch et les coralloïdes, deux revêtements calcitiques distincts	29
I. Le mondmilch	30
1. Présentation et description	30
1.1. Définition des termes	30
1.2. Constitution du mondmilch	31
2. Hypothèses et débat autour de l'origine du mondmilch	33
2.1. Présentation des hypothèses	33
2.2. Processus physico-chimique inorganique	34
2.3. Processus bioinduit	34
2.4. Double processus : bioinduit et physico-chimique	36
2.5. Situation actuelle.....	37

II. Les coralloïdes	38
1. Présentation et description	38
1.1. Définition des termes	38
1.2. Constitution et description à travers la littérature	39
2. Hypothèses de formation.....	42
2.1. Présentation des hypothèses	42
2.2. Le rôle de l'eau	42
2.3. Les aérosols.....	44
2.4. Les microorganismes	45
 III. État de l'art sur les techniques d'observation et d'analyses utilisées pour l'étude du mondmilch et des coralloïdes.....	46
1. Étude du mondmilch	46
2. Étude des coralloïdes	48
3. Remarques sur l'instrumentation	49
 Chapitre 3. À l'échelle de la vallée de la Vézère	53
I. De la prospection et cartographie <i>in situ</i> au SIG.....	54
1. Objectif.....	54
2. Description de la prospection.....	55
3. Collecte de données et constitution de la base de données	56
II. Exploitation statistique de la base de données constituant le SIG.....	58
1. Encodage	58
2. Arbres de décision.....	61
3. Analyse de Correspondances Multiples	71
4. Discussion	76
 Chapitre 4. La grotte laboratoire pour l'étude du matériau dans son environnement	81
I. De la sélection à la caractérisation de la grotte laboratoire	82
1. Le besoin et la sélection	82
1.1. Le besoin	82
1.2. La sélection.....	83
2. Description de la grotte de Leye	84
2.1. Les caractéristiques géologiques	84

2.2. Présence des concrétions.....	85
2.3. Présentation de la Salle du Trône.....	91
3. Fonctionnement climatique de la cavité.....	92
3.1. Intérêt de l'étude des conditions climatiques dans la grotte de Leye.....	92
3.2. Le climat extérieur.....	93
3.3. Données sur le climat à l'intérieur de la grotte de Leye.....	94
4. Eau d'infiltration.....	99
4.1. Prélèvements.....	100
4.2. Résultats d'analyses.....	101
II. Connaissance de l'histoire des faciès.....	107
1. Datations des coralloïdes.....	107
1.1. Échantillons datés et méthodes.....	107
1.2. Résultats.....	109
1.3. Positionnement des résultats sur les chronologies paléoclimatiques.....	113
2. Analyses isotopiques.....	120
2.1. Principe.....	120
2.2. Description des analyses.....	123
2.3. Résultats et comparaison avec les données issues de la littérature.....	125
2.4. Interprétation.....	132
3. Discussion.....	136
Seconde partie : Caractérisation des matériaux de la grotte de Leye	141
Chapitre 5. Analyses physico-chimiques et traitement des données : matériel et méthode.....	143
I. Techniques de caractérisation physico-chimique.....	144
1. Structure et morphologie.....	144
1.1. Microscopie.....	144
1.2. Spectrométrie Raman.....	146
1.3. Microscanner de rayons X.....	147
1.4. Diffraction de rayons X (DRX).....	148
1.5. Granulométrie laser.....	149
1.6. Porosimétrie au mercure.....	149
2. Composition élémentaire.....	150
2.1. MEB-EDX.....	150

2.2. Fluorescence de rayons X (XRF)	151
2.3. Spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS)	152
II. Traitement de données	156
1. Approche multibloc	156
2. Outil de géoréférencement	161
Chapitre 6. Caractérisation des supports	163
I. L'encaissant calcaire	165
1. Pétrographie	166
2. Porosimétrie au mercure	167
II. Les sédiments du remplissage de la grotte et leur origine	169
1. Granulométrie laser	171
2. Diffraction de rayons X	174
3. Fluorescence de rayons X	175
Chapitre 7. Caractérisation des faciès mondmilch et coralloïde	181
I. Le mondmilch	182
1. Présentation des échantillons	182
2. Observations et analyses de surface	182
3. Observations et analyses en coupe	190
4. Matière organique et microbiologie	193
4.1. Observation et identification de structures organiques	193
4.2. Analyses microbiologiques	195
II. Les coralloïdes	199
1. Présentation des échantillons	199
2. Observations et analyses de surface	200
3. Observations et analyses en coupe	207
3.1. Fabriques cristallines	207
3.2. Composition chimique	213
3.3. Structure moléculaire	233
3.4. Porosité	243
Synthèse	249
Conclusion	265

Annexes	271
Annexe 1. Légende associée à la fiche de terrain pour la description détaillée des faciès (réalisée par Mathieu Bosq).....	272
Annexe 2. Description des sédiments analysés.	273
Annexe 3. Diffractogrammes sur lames orientées des sédiments analysés.	275
Annexe 4. Variabilité macroscopique du mondmilch de la Salle du Trône.	278
Annexe 5. Prélèvements de mondmilch.....	280
Annexe 6. Microbiologie.....	282
Annexe 7. Variabilité macroscopique des coralloïdes de la Salle du Trône de Leye.	284
Annexe 8. Prélèvements de coralloïdes.....	286
Annexe 9. Cartographies élémentaires en coupe obtenues par LIBS.	287
Listes des figures	289
Liste des tableaux.....	298
Références bibliographiques	301

Avant-Propos

Ce travail de thèse est le résultat de trois années passées au Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie de l'Institut de Recherche sur les Archéomatériaux (IRAMAT-CRP2A, UMR 5060 Université Bordeaux Montaigne - CNRS).

Il s'inscrit dans le cadre du programme de recherche PHYT qui s'intitule « Taphonomie et préservation des Grottes Ornées : étude multiphysique de faciès calcitiques », porté par Rémy Chapoulié et bénéficiant du soutien de la Région Nouvelle Aquitaine de 2014 à 2017.

PHYT bénéficie d'un cadre bien défini, résultant de l'enchaînement de plusieurs autres programmes de recherche au cours des dix dernières années qui ont permis au fur et à mesure de réunir différents laboratoires et différentes disciplines autour de la même problématique.

En effet, dès 2008, les échanges entre les équipes de Bordeaux participant à l'étude des grottes Chauvet-Pont d'Arc et Lascaux ont mené à l'élaboration d'un projet destiné à créer une grotte laboratoire au service des recherches sur la conservation des grottes ornées paléolithiques. C'est ainsi que depuis 2008, plusieurs programmes de recherche se sont succédé. Historiquement, le noyau est constitué des laboratoires PACEA (De la Préhistoire à l'Actuel : Culture, Environnement et Anthropologie, UMR 5199 Université de Bordeaux – CNRS), I2M (Institut de Mécanique et d'Ingénierie, UMR 5295, Université de Bordeaux – CNRS) et du CNP (Centre National de la Préhistoire), regroupant des compétences dans le domaine des géosciences et de la climatologie souterraine. Le groupe s'est ensuite élargi à d'autres laboratoires dont l'IRAMAT-CRP2A et le CELIA (Centre Lasers Intenses et Applications, UMR 5107 Université de Bordeaux – CNRS – CEA) à Bordeaux mais aussi le LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR 8212 Université de Versailles Saint-Quentin – CNRS – CEA) à Saclay et l'IRNAS (Institut des Ressources Naturelles et Agrobiologie de Séville, CSIC) à Séville.

La démarche entreprise au sein de l'ensemble des programmes de recherche initiés depuis 2008 est synthétisée dans la figure 1. Tout d'abord, dans le cadre du programme « Origine II : espace et expression »¹ la prospection de nombreuses cavités dans le bassin versant de la Vézère a été réalisée, ce qui a permis de sélectionner la grotte de Leye (Marquay, Dordogne) comme grotte laboratoire. Puis, en 2009, pour donner suite à cette dynamique, le programme « Grottes ornées : Taphonomie des parois. Implication sur la conservation »² a consisté à instrumenter la grotte (installation de capteurs de température et de CO₂ et fermeture de la grotte par une grille).

Par la suite, le programme CÉGO³ financé par la Région Aquitaine a permis d'installer de nouveaux capteurs dans la grotte laboratoire dans le but de relever des données relatives à des paramètres clés pouvant intervenir dans l'évolution de l'état des surfaces des parois de grottes. Ce programme a également permis de dresser un bilan microbiologique des espèces présentes dans l'air, sur les sols et les parois, de réaliser la cartographie des remplissages et d'effectuer un relevé par scanner laser 3D de la grotte. Enfin, des premiers résultats sur les faciès calcitiques de type coralloïde et mondmilch ont été obtenus. Puis le projet ESPACE Grottes⁴ qui a succédé au programme CÉGO, a permis d'approfondir les recherches dans le domaine de la caractérisation physico-chimique des faciès calcitiques et de les compléter par des essais en enceinte climatique destinés à reproduire le phénomène de corrosion/précipitation par condensation. Il s'agit donc d'une volonté forte qui, au fil des projets, a mené quatre laboratoires à travailler conjointement pour le programme PHYT : le CRP2A, PACEA, le CELIA et I2M pour ainsi réunir des spécialistes en archéométrie, en géoarchéologie et en physique.

¹ Programme soutenu par la Région Aquitaine et porté par J.P. Raynal et J.L. Guadelli (UMR 5199 PACEA) entre 2008 et 2010.

² Programme porté par C. Ferrier (UMR 5199 PACEA) et financé par l'Université de Bordeaux 1.

³ « Conservation et Études des Grottes Ornées » porté par C. Ferrier (UMR 5199 PACEA) entre 2010 et 2012.

⁴ « États de Surface et Phénomènes d'Altération des Calcaires dus à l'Environnement en Grottes » porté par C. Ferrier (UMR 5199 PACEA) entre 2012 et 2014, et financé par le LabEx Sciences Archéologiques de Bordeaux.

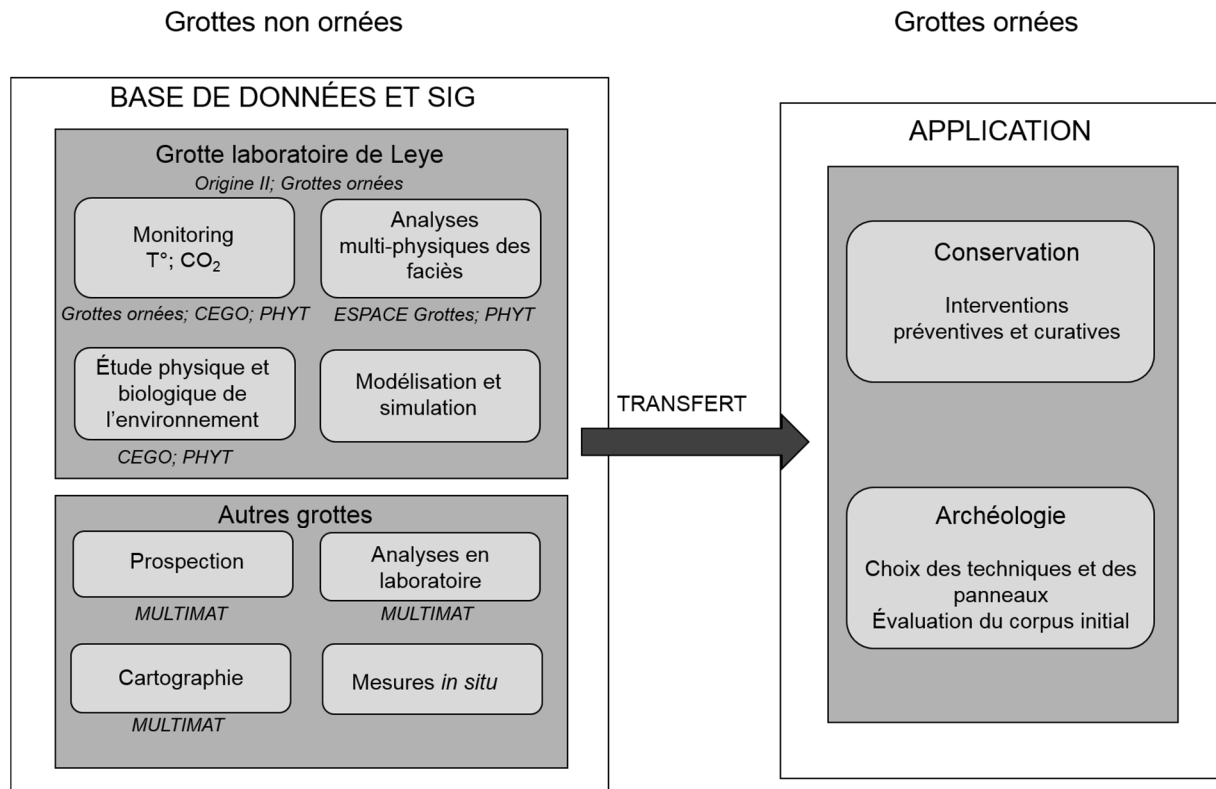


Figure 1. Ancrage des différents programmes de recherche mentionnés dont l'objectif commun à long terme est de comprendre l'écosystème souterrain afin d'obtenir un système expert au service de l'archéologie pariétale et de la conservation des grottes ornées (d'après Ferrier *et al.* 2016).

Le programme PHYT n'est donc pas un programme de recherche à considérer de manière isolée, mais plutôt une contribution à un programme scientifique plus vaste et en perpétuelle évolution. Est venu s'y adosser entre 2015 et 2016, le programme MULTIMAT⁵ dont le but était de tester la représentativité des données obtenues dans la grotte laboratoire sur les faciès étudiés par la réalisation d'un échantillonnage important provenant de plusieurs grottes sélectionnées. La construction d'une base de données intégrée à un Système d'Information Géographique permettant d'archiver de façon pérenne les informations collectées a également été réalisée.

Les principaux résultats obtenus dans le cadre des projets PHYT et MULTIMAT seront décrits dans cette thèse.

⁵ « Étude multi-physique de matériaux du patrimoine dans leur contexte environnemental à des fins conservatoires » co-porté par B. Bousquet (UMR 5107 CELIA), R. Chapoulie (UMR 5060 IRAMAT-CRP2A), C. Ferrier (UMR 5199 PACEA), D. Lacanette (UMR 5295 I2M) et financé par l'IdEx de Bordeaux.

Introduction

S'il y a bien une chose sur laquelle l'homme n'a pas d'emprise, c'est le temps qui passe. Cela ne l'empêche pas pour autant, et bien au contraire, de désirer voyager dans le temps. Peut-être est-ce la raison pour laquelle nul ne peut rester insensible face à la contemplation de peintures ou de gravures dans une grotte ornée paléolithique, vestiges directs de sociétés anciennes, qui plongent l'observateur dans le passé.

Le patrimoine culturel que représentent les grottes ornées est extrêmement précieux pour améliorer la compréhension des comportements humains par l'étude de l'appropriation de la cavité, des traces d'activités et des entités graphiques. C'est pourquoi la conservation des grottes ornées est devenue un enjeu important et la fragilité des peintures et des gravures, renforce la nécessité de sauvegarder ce patrimoine. En effet, si de nombreux témoignages sont arrivés jusqu'à nous, preuve d'une conservation exceptionnelle, diverses altérations menacent aujourd'hui les panneaux ornés lorsque l'on se place à l'échelle de la paroi. Les concrétionnements qui se développent sur les parois en font partie car ils peuvent induire un recouvrement plus ou moins complet des peintures ou gravures sous-jacentes. Nous portons notre intérêt sur deux d'entre eux, le mondmilch et les coralloïdes dont la présence dans les grottes ornées interpelle les conservateurs. Bien que ces concrétions calcitiques soient fréquemment observées, bon nombre d'interrogations subsistent. Comment se forment ces deux faciès ? Quels changements ont pu se produire pour initier la formation du mondmilch et des coralloïdes ? Quels sont les facteurs qui favorisent leur développement ? Est-ce lié à la présence de l'homme ? Est-ce que les changements climatiques en sont responsables ?

Le travail réalisé au cours de cette thèse a pour vocation d'apporter quelques éléments de réponses à ces questions fondamentales par une meilleure connaissance de ces faciès à travers une caractérisation approfondie. Il s'inscrit ainsi dans un effort de compréhension pour accompagner la démarche de conservation future.

Pour ce faire, le présent manuscrit est organisé en deux parties, avec quatre chapitres dans la première et trois dans la seconde.

Dans la première partie, destinée à poser le cadre de cette étude, un regard à l'échelle du bassin versant de la vallée de la Vézère est porté sur le sujet, et la caractérisation de l'environnement des matériaux est abordée.

Ainsi, le premier chapitre ancre la thèse dans la problématique de la conservation des grottes ornées. Les débuts de la conservation préventive sont introduits à l'aide de l'exemple de la grotte de Lascaux, et ses fondements sont exposés. L'étude préconisée de la paroi et des processus qui s'y déroulent vient justifier le travail réalisé.

Le second chapitre propose un état de l'art sur les deux revêtements calcitiques étudiés, d'une part en présentant leurs caractéristiques, d'autre part en évoquant les hypothèses de formation existantes pour chacun d'entre eux à travers la littérature. Une synthèse sur la manière dont l'étude de ces matériaux est abordée d'un point de vue analytique clôture ce second chapitre.

Le troisième chapitre situe géographiquement notre travail au cœur du bassin versant de la vallée de la Vézère. Une vision globale sur la présence des concrétionnements étudiés est apportée à l'aide d'une base de données de cavités, résultat d'une prospection active réalisée dans cette région. Des analyses statistiques nous permettent de mettre en exergue certains paramètres favorables à la présence des concrétionnements.

Le dernier chapitre de la première partie présente la grotte de Leye, grotte dans laquelle se déroule l'étude approfondie des faciès mondmilch et coralloïdes. Ce chapitre est axé sur les caractéristiques environnementales de la grotte, et renferme également des éléments de datation sur une sélection d'échantillons, nécessaires pour replacer leur développement dans le temps. Des analyses sur les isotopes stables du carbone et de l'oxygène y sont couplées afin de préciser leurs conditions de formation.

Un changement d'échelle s'opère à l'amorce de la seconde partie, qui se place au niveau des faciès et de leurs supports dans la grotte de Leye, pour se consacrer à leur étude physico-chimique. Le cinquième chapitre mentionne les différentes techniques analytiques employées et décrit les principaux paramètres utilisés. Une attention particulière est

portée à l'instrumentation portable et notamment à la technique de spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS). Le traitement multivarié des données, développé à l'aide de méthodes chimiométriques est également abordé dans ce chapitre. Le sixième chapitre traite de la caractérisation des supports, à savoir l'encaissant calcaire et les sédiments dont l'origine est précisée. Le chapitre 7 quant à lui, expose les résultats obtenus sur les deux faciès, ce qui permet de discuter des hypothèses de formation dans le cas de la grotte de Leye, en fin de seconde partie du manuscrit.

Première partie :
Contexte et géoarchéologie

Chapitre 1.

Conservation du patrimoine souterrain : le cas des grottes ornées

I. État de l'art

La conservation des grottes ornées est au cœur des réflexions actuelles chez les scientifiques et les responsables politiques, afin d'assurer la sauvegarde de ce patrimoine constituant un témoignage direct, certes partiel, de nos ancêtres. En contraste avec l'âge de certaines des peintures ou gravures des grottes ornées du Paléolithique supérieur, les questions de conservation paraissent très récentes.

Deux éléments peuvent expliquer cela : la découverte tardive d'un grand nombre de sites ornés mais, avant tout, la prise de conscience et l'acceptation dans l'opinion publique de l'existence des hommes du Paléolithique et donc de la richesse constituée par ce patrimoine. Nous allons commencer par une brève revue concernant l'émergence puis l'évolution des réflexions sur la conservation en nous intéressant tout particulièrement à la France et à l'Espagne qui sont les pays européens où se retrouvent la plupart des sites ornés. D'après le Ministère de la Culture et de la Communication, sur les 300 grottes ou abris ornés d'âge Paléolithique existants dans le monde, 185 sites se trouvent en France⁶. L'une des raisons de ce constat est liée aux formations géologiques, avec la nature du calcaire qui se creuse aisément et le fait que ces milieux soient relativement accessibles tant pour l'homme paléolithique qu'actuellement. Il faut aussi prendre en compte la pratique de la spéléologie, fortement développée en France, qui est très souvent à l'origine de la découverte de grottes ornées.

Le cas de la grotte de Lascaux sera pris comme témoin de l'évolution des comportements et des choix opérés à l'égard de sa préservation, ce qui est en partie dû à l'ancienneté relative de sa découverte et de problèmes de conservation.

⁶ Dossier de presse de la Grotte Chauvet-Pont d'Arc édité en avril 2015 par le Ministère de la Culture et de la Communication à l'occasion de l'ouverture de la réplique.

1. Émergence des réflexions sur la conservation

Certaines grottes ornées sont connues depuis bien longtemps, notamment lorsque l'entrée a toujours été visible et accessible comme c'est le cas pour la grotte de Rouffignac en Dordogne, mentionnée dans des textes à partir du 16^{ème} siècle par François de Belleforest (1575): « Près de Miramont aussi, qui est une petite ville en Perigort, se voit une caverne [...] et là on voit quelques autels, & des peintures en plusieurs endroits, & la trace ou marques des pas de plusieurs sortes de bestes grandes, & petites. », et certainement visitée bien avant cette mention. De la même façon, la grotte de Niaux en Ariège est visitée depuis le 18^{ème} siècle, une fois que l'entrée a été rendue plus accessible (Breuil 1912).

Ces grottes ornées ne sont alors pas considérées comme elles le sont de nos jours. En effet, il faut remonter aux travaux de Jacques Boucher de Perthes en 1847, qui dans son ouvrage des « Antiquités Celtiques et antédiluviennes » émet l'idée de l'existence de sociétés anciennes dites antédiluviennes. Ces idées mettent du temps à être acceptées, mais à partir de ce moment-là et de façon isolée, le caractère préhistorique de certaines œuvres pariétales est supposé. C'est le cas pour les gravures observées en 1883 dans la grotte de Pair-non-Pair (Gironde), découverte deux années auparavant. De plus, les premiers instincts conservatoires apparaissent avec pour objectif de protéger des éventuelles agressions extérieures les peintures et les gravures. En Espagne par exemple, la grotte d'Altamira découverte en 1868, est décrite par Marcelino Sanz de Sautuola (1880) dans ses « notes brèves concernant certains objets préhistoriques de la province de Santander » dressant l'essentiel de ses découvertes. Il est intéressant de rapporter les précautions qu'il prend vis-à-vis des peintures et gravures de la grotte : « Il reste donc, pour d'autres personnes plus instruites, à faire l'étude consciencieuse des données que j'ai mentionné à la légère, pour l'auteur de ces lignes la satisfaction d'avoir recueilli une grande partie d'objets si curieux pour l'histoire de ce pays, et d'avoir adopté les mesures opportunes pour qu'une curiosité imprudente n'en fasse pas disparaître d'autres non moins importantes ».

La mesure mentionnée concerne l'installation d'une porte fermant à clé à l'entrée de la cavité. Comme les idées concernant les capacités cognitives des hommes du Paléolithique sont encore loin d'être admises, des doutes sur l'authenticité d'Altamira émergent, faisant notamment retomber la grotte dans l'oubli pendant quelques années (Cartailhac 1902). Malgré tout, certains pionniers à l'instar de Sautuola insufflent des idées et des initiatives novatrices qui sont des jalons dans l'histoire de la conservation des grottes ornées. En effet, il sollicite la commune pour la création d'une commission, ce qui est réalisé en 1910 avec la Commission pour l'Administration et Exploration de la Grotte d'Altamira (Lasheras *et al.* 2014). En France, l'invention entre 1912 et 1914 par la famille Begouën des trois cavités ornées constituant les cavernes du Volp en Ariège (Grotte des Trois Frères, du Tuc d'Audoubert et d'Enlène) fait figure d'exemple historique sur les grottes ornées découvertes au début du siècle et très bien gérées. Ces grottes n'ont jamais posé de problèmes conservatoires puisque dès la découverte, la famille, consciente de la fragilité des vestiges préhistoriques, a veillé à ce qu'elles conservent leur intégrité en assurant la fermeture de ce patrimoine resté propriété privée et limitant l'accès aux spécialistes (Begouën *et al.* 2009).

2. Les débuts de la conservation préventive avec le cas de la grotte de Lascaux

Au début du 20^{ème} siècle, lorsque l'ensemble de la communauté accepte l'idée de l'existence de l'homme du Paléolithique, les découvertes de nombreuses grottes ornées en France, comme la grotte des Combarelles et la grotte de Font-de-Gaume en 1901, et en Espagne, comme la grotte d'El Castillo en 1903, suscitent un engouement de la part de l'opinion publique. Parallèlement à la mise en place des premiers réflexes menant à la conservation pérenne de l'art pariétal, les cavités connues et oubliées jusque-là sont reconsidérées et l'enthousiasme grandissant pour ces grottes ornées se traduit par la mise en place de visites qui deviennent de plus en plus fréquentes et nombreuses, et chaque nouvelle découverte fait sensation. À la grotte de Lascaux, découverte en 1940 et visitée à partir de 1948, la fréquentation croît rapidement jusqu'à un véritable tourisme de

masse, comme reporté lors de l'année 1960 avec un total de 100 000 visiteurs (Geneste 2009). Les visites nécessitent d'aménager les lieux afin de faciliter l'accès à la grotte ainsi que la circulation à l'intérieur. Ce sont donc des travaux qui sont entrepris, de plus ou moins grande envergure selon les sites. Des travaux considérables ont par exemple été menés aux abords de la grotte du Pech-Merle (Lot) avant son ouverture au public en 1924.

Dans le but de protéger les peintures, certaines mesures parfois extrêmes - afin d'éviter les infiltrations d'eau, les fissures dans l'encaissant calcaire ont été bouchées par l'extérieur avec du ciment à Altamira - viennent s'ajouter aux modifications destinées à améliorer l'aménagement (Lasheras *et al.* 2014). Si l'on s'intéresse à la grotte de Lascaux, quelques anomalies sont remarquées dès le début des années 1950 avec l'apparition de moisissures et l'augmentation de la température couplée à un taux de CO₂ élevé. Une prise de conscience soudaine intervient au début des années 1960 car la grotte de Lascaux est touchée par des taches vertes qui se développent rapidement, atteignant une situation très critique en 1963. Cette menace aussi inattendue que brutale, entraîne en 1963 une décision exceptionnelle, prise par André Malraux, ministre des Affaires Culturelles : sa fermeture. Celle-ci s'accompagne de la création d'une commission d'études scientifiques et de sauvegarde de la cavité cette même année, active jusqu'en 1976 et présidée par Henry de Segogne, dont la composition change et s'élargie au cours des années⁷. La commission a pour objectif de mettre en place des mesures immédiates (diminution de l'éclairage, du temps de présence, pulvérisation de solutions antibiotiques) avec des effets sur le court et sur le long terme (étude du climat de la cavité et de son fonctionnement hydrogéologique).

L'ensemble de ces mesures va constituer les principes de la conservation préventive qui repose à la fois sur une meilleure connaissance du site et sur un meilleur repérage des risques (Vouvé et Brunet 1996, Brunet 2006, Geneste 2009).

⁷ Nous pouvons notamment mentionner la présence de Magdeleine Hours, alors chef du service du Laboratoire d'études scientifiques du musée du Louvre pour l'étude scientifique de la peinture et des objets d'art et d'archéologie.

De façon analogue, en Espagne, une commission d'enquête constituée d'experts est créée en 1976 pour la grotte d'Altamira et sa fermeture est décidée en 1977, fermeture non définitive puisque des périodes de visites restrictives se sont succédé entre 1982 et 2002, date de la 2^{ème} fermeture de la grotte (Lasheras *et al.* 2014, Sanchez-Moral *et al.* 2014). En résumé, ces premières commissions scientifiques sont chargées de contrôler les grottes à plusieurs niveaux (microbiologique, climatique, etc.) et d'y intervenir si nécessaire par des actions contrôlées.

3. Situation et réflexions actuelles

3.1. Conservation préventive

Rappelons que des réflexions autour de la conservation des grottes ornées sont apparues presque un demi-siècle avant la fermeture de la grotte de Lascaux et que bon nombre d'exemples réussis de cavités bien conservées existent. En Europe, le recul sur les comportements que nous avons pu noter pour ces grottes-là ainsi que pour les grottes sous le feu des projecteur comme Lascaux ou Altamira, a permis de poser les fondements de la conservation des grottes ornées telle qu'elle est définie aujourd'hui (Clottes 1993). Il est par exemple très clair que les aménagements de certains sites ont causé des dommages irréversibles en modifiant leur équilibre climatique, amplifiés par les nombreuses visites quotidiennes qui ont de surcroît impacté les conditions environnementales au sein des cavités.

Citons la définition proposée par Gaël de Guichen, ayant passé l'ensemble de sa carrière au Centre international d'études pour la conservation et la restauration des biens culturels après avoir été responsable de la conservation de la grotte de Lascaux, qui a développé le concept de conservation préventive tout au long de sa carrière : « Toute action directe ou indirecte ayant pour but d'augmenter l'espérance de vie d'un élément ou ensemble d'éléments du patrimoine ». L'existence d'un département de conservation préventive au sein du C2RMF (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de

France) témoigne de la volonté de diffuser les bonnes pratiques associées à cette démarche (Féau et Le Dantec 2011).

Aujourd'hui, les mesures traditionnellement mises en place dans le cadre de la conservation préventive comprennent notamment la fermeture quasi systématique des grottes, et ce depuis la décision prise en 1972 par Jean Clottes pour la grotte de Fontanet (Ariège), avec le suivi des conditions environnementales (Clottes 1973, Andrieux 1977, Vouvé *et al.* 1996, Mangin *et al.* 1999, Malaurent *et al.* 2011).

Dans l'ensemble, bénéficiant des erreurs commises par le passé, et sur la base des résultats acquis par les premières commissions scientifiques de Lascaux et d'Altamira, la conservation préventive des grottes ornées implique aujourd'hui l'étroite collaboration entre conservateurs et scientifiques afin d'éviter les actions brusques et de prévoir au mieux les évolutions auxquelles peuvent être soumises les œuvres. L'intervention de nombreuses disciplines est nécessaire pour pouvoir y parvenir (Geneste et Mauriac 2014). Il en résulte la mise en place de nouvelles commissions comme c'est le cas à Lascaux depuis 2002 avec un conseil scientifique, reconduit jusqu'à aujourd'hui. Ce comité, qui voit le jour suite à l'apparition de moisissures blanches, a eu pour vocation d'entreprendre à la fois des actions d'urgence quand cela était nécessaire, mais également de définir un plan global de conservation et de prioriser les actions à mener. L'ensemble des actions identifiées par le comité scientifique est détaillé par Geneste (2009) et la plupart du temps, ce sont des suivis sur le long terme qui sont préconisés⁸.

3.2. Cas des grottes ornées récemment découvertes

Les grottes récemment découvertes restent en général fermées au public comme c'est le cas pour la grotte Chauvet-Pont d'Arc (Ardèche) ou encore la grotte de Cussac (Dordogne), afin que leur équilibre environnemental ne soit pas transformé, ce qui semble finalement être la garantie de leur conservation. L'application des principes de la

⁸ Grotte de Lascaux. Recherche de l'impact des paramètres physiques de l'atmosphère et des substrats sur le développement des microorganismes. Synthèse de la seconde tranche d'étude. Rapport du 16/05/2011.

conservation préventive permet alors d'y envisager des recherches sur un plan scientifique et archéologique, sans risque pour le site (Jaubert *et al.* 2010, Fourment *et al.* 2012). Ainsi, les activités de l'équipe scientifique constituée dès 1998 pour la grotte Chauvet-Pont d'Arc sont conciliées avec les impératifs de la conservation. À Cussac, à la suite d'un bilan environnemental et de l'évaluation du potentiel scientifique, un groupe de recherche multidisciplinaire constitué par Jacques Jaubert et coll. depuis 2009 dans le cadre d'un projet collectif de recherches (PCR), permet à la fois d'améliorer les connaissances sur les œuvres et les différentes occupations de la grotte (Jaubert *et al.* 2016), et de mener des recherches sur les conditions environnementales qui y règnent (Peyraube *et al.* 2016).

Bien sûr, comme le soulignent de nombreux auteurs, il faut garder à l'esprit que les mesures générales de conservation préventive doivent être adaptées à chaque site (Brunet et Vidal 1980, Lacanette *et al.* 2007, Bourges *et al.* 2010).

Ce sont finalement des comportements assez extrêmes que nous présentons ; les grottes ornées ont manqué de considération jusqu'au début du 20^{ème} siècle alors que leur conservation constitue aujourd'hui un sujet à la fois enthousiasmant et porteur, bénéficiant d'une grande notoriété. Très récemment, la forte communication autour de l'ouverture en décembre 2016 de Lascaux 4 s'inscrit et participe à ce phénomène, à travers la parution d'articles de presse, de dossiers spéciaux, d'émissions de radios, et de reportages diffusés autour de cet événement. Cette médiatisation rappelle celle qui a eu lieu à l'occasion de l'ouverture au public de la réplique de la grotte Chauvet-Pont d'Arc, la Caverne du Pont d'Arc, en avril 2015.

En conclusion, il semble que l'approche du système dans sa globalité soit essentielle afin de trouver l'équilibre entre la conservation des sites ornés, à la fois du lieu et des œuvres, leur valorisation et la recherche scientifique.

II. Diversité des altérations et présentation des deux faciès étudiés

Il a déjà été exposé dans l'avant-propos et dans la partie précédente le fait que de nombreuses grottes ornées font actuellement l'objet de recherches scientifiques dans le respect des principes de la conservation préventive. Parmi les travaux qui sont conduits par des équipes multidisciplinaires et internationales, un domaine de recherche concerne l'état des parois et les processus d'altération qui les affectent, afin d'appréhender l'évolution des œuvres pariétales dans le temps. Cette démarche a été initiée par des précurseurs comme lors de l'étude de la grotte de Sainte-Eulalie (Lot) ou de Niaux (Ariège) (Lorblanchet *et al.* 1973, Renault 1989). Actuellement, elle devient systématique. Par exemple, pour la grotte de Cussac (Dordogne), nous pouvons nous référer à l'organigramme du premier programme de recherche proposé par Norbert Aujoulat, en 2005, qui intègre ce concept (Figure 3 ; Jaubert *et al.* 2012). La naissance du projet « Archéologie et Taphonomie de la Paroi Ornée à Cussac » (ArTaPOC) porté par Jacques Jaubert entre 2012 et 2014 et financé par le LabEx LaScArBx témoigne de l'importance attribuée à cette thématique de recherche, toujours en cours aujourd'hui. À titre d'exemple, à Cussac, la désintégration granulaire de la paroi, responsable du dépôt en certains endroits de sables calcaires jaunes, est identifiée comme un des processus d'altération de la paroi par l'équipe dédiée à l'étude géoarchéologique de la grotte (Ferrier *et al.* 2017).

Il en est de même à la grotte Chauvet-Pont d'Arc, où cette approche a été adoptée dès le départ par l'équipe scientifique dans le but d'estimer le degré de préservation de l'art pariétal. Kervazo *et al.* (2010) dressent un bilan des travaux réalisés jusque-là : un inventaire des états de paroi ainsi que de l'ensemble des processus qui peuvent en être à l'origine ont mené à l'identification de multiples mécanismes qui ont pu être localisés sur des panneaux précis. À Chauvet-Pont d'Arc, parmi les processus d'altérations affectant les parois des grottes, les concrétionnements sont observés dans un des cas d'étude, faisant état de dépôts de calcite qui recouvrent en partie l'art pariétal, au niveau de

l'Alcôve des Lions et du panneau des Chevaux (Ferrier *et al.* 2012). La présence et le développement de spéléothèmes doivent donc être sérieusement pris en considération lorsqu'ils se trouvent dans des grottes ornées, et plus particulièrement au niveau ou à proximité du champ orné, étant donné le risque qu'ils peuvent présenter vis-à-vis de la conservation. Enfin, mentionnons les travaux menés à la grotte d'Arcy-sur-Cure (Yonne) sur les mécanismes de formation de différents dépôts de calcite avec pour objectif de proposer une méthode douce de conservation des peintures pariétales (Chalmin *et al.* 2007, Chalmin *et al.* 2008).

1. Ensemble des spéléothèmes

Les grottes abritent une multitude de spéléothèmes⁹, les plus communs et les plus connus du grand public étant les stalagmites et les stalactites qui sont visuellement souvent très spectaculaires. Pour autant, il existe une grande diversité de concrétions et l'on peut se référer au recensement exhaustif des minéraux de grottes réalisé par Hill et Forti (1997), présentant les divers spéléothèmes que l'on peut rencontrer dans les grottes. Le terme spéléothème renvoie en effet au type de forme que peuvent prendre les minéraux (Hill and Forti 1995), et les auteurs identifient ainsi plus de 200 minéraux d'après leur composition chimique et 36 types de spéléothèmes d'après leur morphologie et leur origine. À titre d'exemple, au sein des concrétions fréquemment observées, nous pouvons citer les fistuleuses, les draperies, les bordures de gours, les coulées stalagmitiques, le mondmilch et les coralloïdes. Ce sont ces deux derniers types qui vont faire l'objet de la présente étude. Le lien avec les grottes ornées a été le fil conducteur tout au long de ce travail de thèse et l'intérêt particulier porté au mondmilch et aux coralloïdes se justifie par leur présence dans de nombreuses grottes ornées. En effet, au niveau du champ orné, ces revêtements peuvent soit servir de support, soit recouvrir des représentations pariétales. Nous allons détailler brièvement les sites dans lesquels ils ont été identifiés.

⁹ Du grec ancien spelaion (« grotte ») et thema (« dépôt »)

2. Les revêtements étudiés : mondmilch et coralloïdes

2.1. Pourquoi le mondmilch ?

Dans ses travaux de thèse portant sur le mondmilch à Lascaux, Florian Berrouet (2009) a notamment répertorié les grottes ornées de France et d'Espagne contenant du mondmilch. On remarque ainsi que les cavités sont nombreuses en France comme la grotte de Lascaux (Dordogne) où le mondmilch sert de support, alors qu'il recouvre des peintures dans la grotte de Gargas (Hautes-Pyrénées). On le retrouve par ailleurs dans les grottes Chauvet-Pont d'Arc (Ariège), Niaux (Ariège), Pech-Merle (Lot), du Bison (Yonne) et de la Tête du Lion (Ariège) pour n'en citer que quelques-unes. En Espagne (Cantabrie), les grottes d'Altamira, de Tito Bustillo et d'El Castillo s'ajoutent aux grottes ornées qui contiennent du mondmilch.

Dans d'autres régions du monde, le mondmilch est mentionné dans la grotte ornée de Kapova en Russie ou encore dans la grotte en Koonalda en Australie.

Il est évident qu'au-delà des grottes ornées, le mondmilch est un type de spéléothème également retrouvé dans de très nombreuses grottes non ornées.

2.2. Pourquoi les coralloïdes ?

En France, les spéléothèmes de type coralloïde sont par exemple présents dans les grottes de Lascaux et de Cussac. Pour cette dernière, ils sont localisés majoritairement hors champ orné, sur l'encaissant calcaire et parfois sur des stalactites, mais apparaissent de façon dense au niveau du Panneau des ponctuations noires (Ferrier *et al.* 2014). Les coralloïdes se forment sur un voile de calcite de couleur brune et s'apparentent à des concrétions millimétriques à centimétriques de couleur blanche à beige, ce qui est assez caractéristique de ce type de faciès comme nous le verrons au chapitre suivant. Une cartographie précise des coralloïdes a dernièrement été réalisée au niveau de la branche Aval, prenant en compte le type de support, leur localisation (hauteur par rapport au sol) et leur répartition (taille, densité) (Ferrier *et al.* 2015).

Enfin, la présence de coralloïdes est aussi mentionnée dans la grotte d'Altamira (Cantabrie) (Sanchez-Moral *et al.* 1999) ainsi que dans plusieurs grottes en Indonésie où ils recouvrent des peintures (Aubert *et al.* 2014).

Bilan

À travers ce chapitre introductif, nous avons vu dans une première partie que les questions de conservation du patrimoine souterrain sont récentes, alors même que certaines grottes ornées sont connues depuis fort longtemps. Cela est en partie à attribuer à la prise de conscience tardive, au cours du 20^{ème} siècle, de l'héritage précieux que représentent les grottes ornées, témoignages des hommes du Paléolithique. Dès lors, l'intérêt qu'elles ont suscité auprès du public a mené à une fréquentation importante, entraînant rapidement une situation critique. Le cas de la grotte de Lascaux en est l'illustration, puisque diverses « maladies », associées à des contaminations microbiologiques, résultant de la modification de l'équilibre de la cavité, se sont succédé. Les commissions scientifiques, créées dans le but de surveiller l'évolution des grottes, virent le jour et jetèrent ainsi les bases de ce qui est aujourd'hui appelé la conservation préventive, rassemblant des scientifiques issus de disciplines variées et des conservateurs autour de la sauvegarde du patrimoine souterrain.

Dans une seconde partie, nous nous sommes recentrés sur la paroi, siège de nombreux processus d'altération dans les grottes. Nous avons vu que la conservation des œuvres pariétales repose aujourd'hui sur une approche taphonomique, qui nécessite la prise en considération de la paroi dans son ensemble et de son évolution dans le temps. Les spéléothèmes qui feront l'objet de ce travail de thèse, mondmilch et coralloïdes, ont été introduits et il a été montré que par leur présence dans de nombreuses grottes ornées, ce sont bien des concrétionnements à étudier de près lorsqu'il s'agit de la taphonomie des parois des grottes ornées.

Chapitre 2.

Le mondmilch et les coralloïdes,
deux revêtements calcitiques
distincts

I. Le mondmilch

1. Présentation et description

1.1. Définition des termes

De nombreuses études existent sur le mondmilch, ce qui s'explique aisément par sa présence fréquente dans toute la zone vadose. La zone vadose comprend la couverture pédologique (sol) ainsi que les grottes qui se trouvent dans cet environnement non saturé. Ainsi, les recherches impliquent deux communautés : les pédologues (James 1972, Riche *et al.* 1982, Butel et Ducloux 1984, Verrechia et Verrechia 1994, Bajnoczi et Kovac-Kis 2006, Millière *et al.* 2011b, Jones et Peng 2014) et les karstologues (Hill et Forti 1997, Borsato *et al.* 2000). Par la suite, nous allons essentiellement nous intéresser aux études menées dans le contexte des cavités tout en gardant à l'esprit que certaines études des pédologues sont incontournables, et qu'elles peuvent très souvent être transposées au mondmilch que l'on retrouve dans les grottes.

Dans le contexte des cavités, la nature ubiquiste du mondmilch fait qu'on le retrouve dans une grande majorité des grottes partout dans le monde, à différentes latitudes et altitudes. C'est le cas par exemple en Europe (Cañaveras *et al.* 2006, Richter *et al.* 2008, Berrouet 2009), en Inde (Baskar *et al.* 2011), au Canada (Lacelle *et al.* 2004) et même en Alaska (Curry *et al.* 2009). De ce fait, différents termes ont parfois été utilisés pour décrire le mondmilch selon les lieux géographiques. Les descriptions ont également évolué à travers les âges depuis les écrits de Konrad Gessner (1555) qui fait référence pour la première fois à du mondmilch dans la grotte de Moonloch dans les Alpes suisses (Deubelbeiss 1991).

Il est désormais établi que le mondmilch est une forme de carbonate de calcium qui peut être d'aspect dur, poudreux voire mou selon son taux d'hydratation et qui se présente la plupart du temps sous la forme d'un voile recouvrant la paroi. Pour préciser les termes qui seront employés dans la suite de ce manuscrit, nous parlerons de mondmilch ou de

calcitic moonmilk lorsque la constitution est d'au moins 90% en calcite. Le terme moonmilk regroupe en effet des compositions variables : la calcite peut être enrichie en magnésium et l'on peut ainsi trouver de la calcite magnésienne voire de la dolomite (carbonate de calcium et de magnésium). Par ailleurs, des formes de cristallisation différentes comme l'aragonite ou la vaterite peuvent constituer le mondmilch. La présence de soufre peut également engendrer la présence de gypse (Hill et Forti 1997).

1.2. Constitution du mondmilch

Ce qui constitue majoritairement le mondmilch est l'aiguille de calcite, désignée dans la littérature par NFC pour Needle Fiber Calcite. Ce type de cristal est présent dans divers milieux, dont les sols, comme le fait remarquer Verrechia (1994) dans son recensement des descriptions de ces aiguilles dans les travaux antérieurs. Concernant l'étude des grottes, l'association entre mondmilch et cristaux en forme d'aiguille est établie par Karl Niklaus Lang dès 1708 lorsqu'il étudie à son tour la grotte de Moonloch dans les Alpes suisses (Lang 1708). Ensuite, le terme NFC est introduit par Stoops (1976) lors de la description d'une image prise au microscope électronique à balayage d'un échantillon provenant d'une grotte de Hollanta (Turquie), puis ce terme est rapidement repris par Hill (1976).

Ces aiguilles de calcite font en général quelques micromètres de large jusqu'à quelques centaines de micromètres de long. Il existe une grande variété morphologique d'aiguilles de calcite et c'est pourquoi quelques tentatives de classification ont été proposées, essentiellement par les pédologues (Jones et Kahle 1993, Verrechia et Verrechia 1994, Cailleau *et al.* 2009b). Ce sont notamment les travaux de Verrechia et Verrechia qui mènent en 1994 à une proposition de classification des différentes morphologies existantes, utilisée depuis par les deux communautés de pédologues et karstologues (Richter *et al.* 2008, Bajnoczi et Kovac-Kis 2006, Bindschedler *et al.* 2012). D'après ces travaux, cinq morphologies se distinguent, selon la nature monocristalline ou polycristalline et selon la taille (Figure 2) : les microbâtonnets (M) qui peuvent être considérés comme le type le plus simple, les bâtonnets monocristallins plus longs (associés

ou non) à bords lisses (MA), par opposition aux bâtonnets associés à bords dentelés (MB), une forme cristalline intermédiaire entre MA et MB (MAB) et les aiguilles polycristallines (P). Ce dernier type, parfois aussi désigné par « fibres polycristallines » ou « chaînes rhomboédriques » dans la littérature correspond à un empilement compact de lamelles rhomboédriques. À chacune de ces morphologies est attribuée une origine spécifique bien que cela ne paraisse pas toujours évident d'après Verrechia et Verrechia (1994) : la classe M étant souvent associée à la présence de matière organique, l'origine bioinduite est suggérée mais le mécanisme physico-chimique strictement minéral n'est pas exclu pour autant. Cette classification a été complétée quelque peu par la suite et vient préciser que les nombreuses morphologies aux formes parfois complexes sont des évolutions à partir du type le plus simple (microbâtonnet) qui surviennent par agglomération, par soudure et par des processus physico-chimiques (Cailleau *et al.* 2009b). Les bords dentelés de la classe MB résultent notamment des croissances épitaxiales secondaires qui surviennent sur les aiguilles à bords lisses de type MA. Il en est de même pour l'origine des aiguilles polycristallines (type P), pour lesquelles une évolution des NFC de type MA et MB, soumises à des croissances épitaxiales, est supposée (Cañaveras *et al.* 2006).

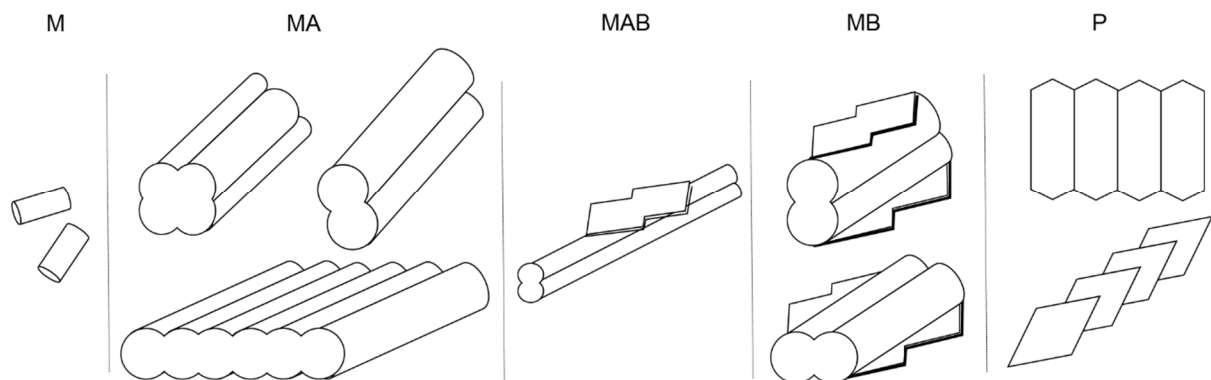


Figure 2. Classification des différentes morphologies d'aiguilles de calcite proposée par Verrechia et Verrechia (1994).

De plus, le mondmilch est également constitué de nanofibres de calcite, qui sont de dimensions plus faibles : quelques dizaines à centaines de nanomètres de large (Borsato *et al.* 2000, Cailleau *et al.* 2009a, Bindschedler *et al.* 2010, Bindschedler *et al.* 2012). Les

auteurs insistent généralement sur la forme cristalline différente entre les NFC et les nanofibres de calcite (Bindschedler *et al.* 2014). L'origine de ces nanofibres de calcite dans les grottes est soit attribuée à des actinobactéries soit à des champignons (Cailleau *et al.* 2009a, Bindschedler *et al.* 2016).

Pour résumer, dans la plupart des cas, le mondmilch est donc constitué de NFC et de nanofibres de calcite dans des proportions variables avec une certaine teneur en eau.

Enfin, il nous faut signaler que la question du type de support n'est que très rarement abordée dans la littérature. Il est parfois mentionné à titre indicatif lors de la description des prélèvements étudiés ou des observations de terrain. Ce constat s'explique par la présence du mondmilch sur divers types de supports comme les sédiments, l'encaissant, et les voiles de calcite (Sanchez Moral *et al.* 2012). Nombreux sont les auteurs qui considèrent que le mondmilch se développe indépendamment du support dans les grottes (Frisia et Borsato 2010) et dans les sols (Jones et Peng 2014). Nous évoquerons la nature du support plus en détail dans le chapitre six.

2. Hypothèses et débat autour de l'origine du mondmilch

2.1. Présentation des hypothèses

La plupart des études sur le mondmilch concernent son mécanisme de formation et pour être exact, c'est en réalité l'origine des NFC et des nanofibres de calcite qui est discutée. À ce sujet, deux thèses, encore actuellement en débat, coexistent : soit le mondmilch serait formé par un processus physico-chimique inorganique, soit il s'agirait d'une formation bioinduite. Il est évident qu'une combinaison de ces deux processus est également envisagée, étant donné la complexité du milieu souterrain, et c'est d'ailleurs l'hypothèse la plus probable à l'heure actuelle. Sans prétendre à être exhaustif face aux nombreuses publications sur ce sujet, examinons tout de même de plus près ces deux théories de façon indépendante.

2.2. Processus physico-chimique inorganique

Lorsqu'il s'agit de s'intéresser à l'hypothèse de précipitation physico-chimique du mondmilch, c'est l'article de Borsato *et al.* publié en 2000 qui fait référence même si ce type de processus avait déjà été suggéré pour les chaînes polycristallines (Verrechia et Verrechia 1994). En effet, dans les travaux menés sur le mondmilch présent dans un corpus de 14 grottes des Alpes italiennes, les auteurs s'intéressent aux conditions environnementales qui contrôlent la formation de mondmilch. Aucune trace de bactéries n'est observée au microscope électronique à balayage sur le mondmilch prélevé dans ces grottes, la seule exception concernant une grotte ne présentant pas les conditions d'obscurité totale. Ainsi, les auteurs se prononcent pour le processus de précipitation inorganique et dressent une liste des conditions favorables à la précipitation de mondmilch : une eau sursaturée en CO₂ (menant à la formation d'acide carbonique qui va ensuite réagir avec l'encaissant calcaire), ainsi qu'un écoulement diffus d'eau sur la paroi sous forme de film. La précipitation du mondmilch a ainsi lieu lors de phases de forte évaporation de l'eau. Depuis ces travaux, mis à part quelques études ponctuelles (Lacelle *et al.* 2004), la communauté est plutôt orientée vers l'hypothèse d'un processus bioinduit.

2.3. Processus bioinduit

De nombreux travaux plébiscitent la nature bioinduite du mondmilch. Cependant, que cette biominéralisation soit d'origine bactérienne ou fongique est en soi un débat à part entière.

2.3.1. Les fonges

Tout d'abord, c'est l'hypothèse des champignons qui est proposée dans des travaux en pédologie (Verrechia et Verrechia 1994) à savoir que les aiguilles de type MA (Figure 2) se formeraient à l'intérieur de l'enveloppe des hyphes puis seraient relâchées dans le milieu lors de la décomposition des hyphes. De façon générale, la présence d'aiguilles dans différents endroits de contextes géologiques et climatiques variés tels que les sols

carbonatés en zones tempérées, les sols périglaciaires, les grottes humides ou les calcrètes en zones semi-arides, laisse penser à la faible influence des facteurs environnementaux. Cette hypothèse est largement étayée par les travaux ultérieurs de la même équipe suite à l'observation des structures au microscope électronique d'échantillons de mondmilch provenant de sols et de grottes (Bindschedler *et al.* 2012). De surcroît, la récente revue des contributions sur les biominéralisations fongiques distingue différents degrés de participation des champignons à la minéralisation et démontre qu'ils sont à la fois capables d'induire et d'influencer la minéralisation de calcite sans pour autant la contrôler (Bindschedler *et al.* 2016). En effet, il y est clairement démontré que les champignons sont capables de produire les conditions physico-chimiques nécessaires à la sursaturation de l'eau en carbonate.

2.3.2. Les bactéries

Basés sur des premières observations réalisées en 1973 (Boquet *et al.* 1973), ce sont notamment les travaux de Cañaveras (Cañaveras *et al.* 2001, 2006) qui montrent que certaines bactéries, dites calcifiantes, peuvent créer des conditions de solutions localement sursaturées en CaCO_3 par leur activité métabolique. Chez ces bactéries, c'est en particulier le rôle de l'enzyme anhydrase carbonique, responsable de l'hydratation du CO_2 et provoquant une situation favorable à la précipitation de calcite, qui est souligné (Cañaveras *et al.* 1999, Jansson et Northen 2010). Un modèle de formation du mondmilch en trois étapes est proposé par Cañaveras *et al.* (2006) (Figure 3) : une première phase de colonisation microbienne avec l'apparition des premières aiguilles de calcite par calcification des hyphes bactériens, une seconde étape d'effondrement de la microstructure d'aiguilles mises en place, et enfin une dernière phase qui correspond à un encroûtement et à une consolidation du dépôt. Signalons qu'aucune indication sur le temps écoulé entre chacune de ces étapes n'est émise.

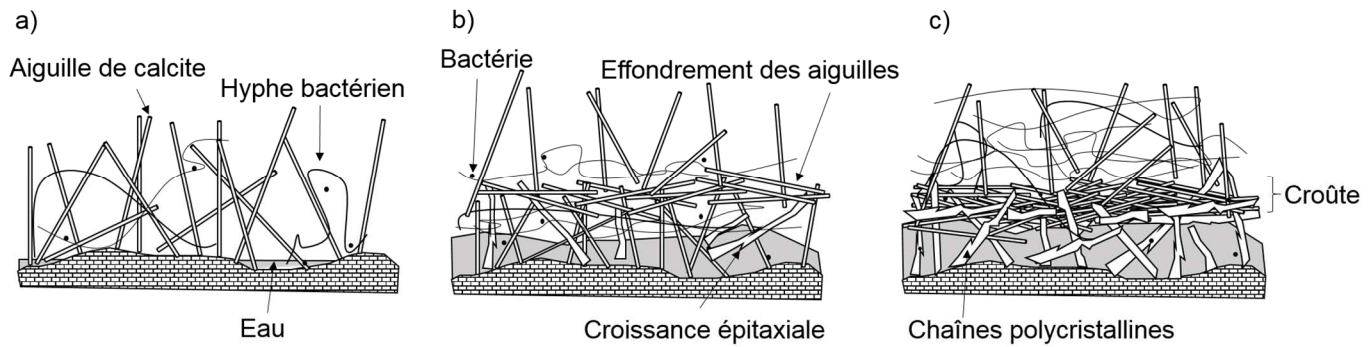


Figure 3. Modèle de formation du mondmilch proposé par Cañaveras *et al.* 2006 : a) première étape de colonisation microbienne ; b) étape intermédiaire d'effondrement de la structure ; c) dernière étape d'encroûtement.

Une question supplémentaire à résoudre est de savoir si les microorganismes jouent un rôle direct ou indirect. Certains auteurs comme Sweeting (1973) proposent que les microorganismes participent à la corrosion du calcaire encaissant et donc à la mise en solution d'ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} , nécessaires à la précipitation de la calcite. Dans ce cas, le rôle serait alors indirect. La création d'une surface de nucléation sur laquelle la précipitation peut se faire ou la modification du pH de l'eau par l'activité métabolique microbienne constituent également des rôles indirects (Northup *et al.* 2001). Par ailleurs, les premiers arguments du rôle direct des microorganismes sont posés par Bertouille (1972) qui émet l'idée que la calcification fait partie intégrante de leur cycle biologique. Bien qu'il ne s'agisse pas spécifiquement de NFC, certaines études microbiologiques vont jusqu'à identifier chez les bactéries étudiées les gènes responsables de la précipitation de carbonate de calcium (Barabesi *et al.* 2007). Récemment, la culture de bactéries hétérotrophes isolées de mondmilch prélevé dans la grotte Nera en Italie puis l'observation de cristaux de calcite corrobore cette hypothèse de processus bioinduit (Cacchio *et al.* 2014).

2.4. Double processus : bioinduit et physico-chimique

Les travaux de Portillo (Portillo *et al.* 2009, Portillo et Gonzalez, 2011) montrent par des tests en laboratoire que différentes bactéries peuvent induire une précipitation de carbonates. De plus, ils mettent en évidence que l'activité métabolique des bactéries augmente avec la présence de nutriments disponibles, apportés en majeure partie dans

les grottes par les sédiments. Dans un sens, ces travaux illustrent l'influence que peut avoir le substrat sur la présence et l'activité de certaines communautés bactériennes. Malgré tout, le lien n'est pas aisé à établir avec la présence du mondmilch et il est impossible d'affirmer que ces études concernent l'influence du support sur la présence de mondmilch à proprement parler. En 2012, dans la continuité des travaux de Portillo, le rôle direct des microorganismes est prôné par une étude de l'équipe de microbiologistes qui travaille sur la grotte d'Altamira. L'équipe affirme que leur réticence à croire à un mécanisme totalement physico-chimique vient de la nécessité d'un site privilégié de nucléation, à partir duquel démarre la cristallisation (Sanchez-Moral *et al.* 2012). Le mondmilch est dans un premier temps bioinduit par l'activité métabolique des bactéries qui contribuent à augmenter le pH, et donc à mener à des conditions favorables à la dissolution puis à la précipitation dans le cas où la solution est saturée en ions carbonates. En effet, les données isotopiques qu'ils obtiennent sur le mondmilch, à savoir de faibles valeurs du delta ^{13}C , peuvent être liées à un effet de fractionnement dû à l'activité microbienne (Cailleau *et al.* 2009b). Dans un second temps, le mondmilch continue de se développer par un mécanisme abiotique qui prend le relais puisque les bactéries deviennent piégées dans la structure qui précipite. Des tests de respirométrie couplés à des mesures de rapports ARN/ADN (illustrant l'activité microbienne) viennent confirmer que l'accumulation de carbonate de calcium précipité tend à inhiber et stopper l'activité bactérienne. Ainsi, les auteurs suggèrent que la formation résulte d'un double processus.

2.5. Situation actuelle

Toute la complexité de la situation se trouve exposée dans les travaux de Richter *et al.* (2008) qui rappellent la question fondamentale soulevée par White (1997) : la formation des spéléothèmes résulte-t-elle de la présence des microorganismes ou les microorganismes sont-ils présents là où se trouvent les spéléothèmes, sans qu'il n'y ait de lien génétique ? En effet, ce n'est pas parce qu'une activité microbienne importante est identifiée dans des échantillons de mondmilch que cela implique que les microorganismes sont à l'origine de l'apparition du mondmilch. En revanche, le fait que des bactéries soient capables de

faire précipiter les carbonates est un argument en faveur du mécanisme bioinduit. Pour autant, cela signifie-t-il qu'elles jouent impérativement un rôle dans la genèse du mondmilch ? C'est bien là que réside tout le débat qui anime encore la communauté aujourd'hui comme en témoignent certaines publications très récentes (Bindschedler *et al.* 2016).

II. Les coralloïdes

1. Présentation et description

1.1. Définition des termes

Le terme que nous utilisons pour décrire le second faciès auquel se consacre cette étude est coralloïde, un terme assez générique pour décrire une famille de spéléothèmes en forme de chou-fleur ou de popcorn, voire de corail selon les premières descriptions proposées (Hill 1976). Précisons également que, dans la littérature, le terme coralloïde désigne à la fois des concrétionnements subaquatiques (Blanc 2005) et subaériens, impliquant des processus de natures différentes quant à leur formation. Par la suite, nous mettrons l'accent sur les coralloïdes subaériens, objets de la présente étude, et le terme coralloïde renverra par défaut à ces derniers, sauf mention contraire. Du point de vue de la fréquence d'observation, les coralloïdes font partie des spéléothèmes habituellement observés, derrière les stalagmites, les stalactites et les coulées stalagmitiques. Quelques exceptions existent comme en Australie dans le réseau karstique de Bullita où les coralloïdes, localisés à la fois sur les parois et sur le plafond, sont les spéléothèmes majoritaires (Martini et Grimes 2012). Au niveau macroscopique, une de leurs caractéristiques est leur développement en amas coalescents (Self et Hill 2003, Sallstedt *et al.* 2014). Face à la littérature abondante concernant le mondmilch, nous pouvons constater qu'il y a bien moins de publications entièrement dédiées aux coralloïdes, bien que récemment quelques études viennent combler ce manque (Caddeo *et al.* 2015, Miller *et al.* 2016, Vanghi *et al.* 2017). Il existe toutefois de nombreux travaux qui s'intéressent de façon plus générique

aux spéléothèmes retrouvés dans les cavités, et dans ces travaux, il n'est pas rare de noter une mention ou référence plus ou moins détaillée de ce type de faciès (Cañaveras *et al.* 2001, Chaykovskiy *et al.* 2014, Bahadorinia *et al.* 2016).

Bien que cela dépasse le cadre de notre étude, il est intéressant de remarquer que dans des environnements volcaniques, plusieurs travaux mentionnent des spéléothèmes de type coralloïdes et ce dès 1987, comme par exemple au Japon (Kashima *et al.* 1987). Les tunnels de lave constituent également des sites où des coralloïdes sont fréquemment observés (Miller *et al.* 2014, Daza *et al.* 2016). Dans ces contextes volcaniques, les coralloïdes sont majoritairement composés de silice et ne sont donc pas semblables à ceux que nous étudions qui eux, comme nous le verrons, sont principalement constitués de carbonate de calcium. Encore aujourd'hui, le terme coralloïde est imprécis et désigne des formes assez variées (Aubert *et al.* 2014, Caddeo *et al.* 2015), et il est d'usage de considérer les sous-types nodulaires, globuleux et botryoïdes pour plus de précision (Cuevas-González *et al.* 2010). Nous allons brièvement exposer les différents types de coralloïdes rencontrés dans les grottes.

1.2. Constitution et description à travers la littérature

Peu de descriptions détaillées de coralloïdes existent et les études réalisées à Altamira fournissent des informations précieuses. Les coralloïdes y sont principalement localisés sur les fissures et les peintures, et sont décrits de la façon suivante : ils peuvent être blancs ou de couleur crème, sont formés de couches successives de cristaux de calcite, et de l'aragonite est également observée (Sanchez-Moral *et al.* 1999). Dans la grotte de Canelobre en Espagne, la couleur varie du blanc à l'orange, en fonction de la teneur en particules détritiques (Cuevas-González *et al.* 2010). La taille ainsi que l'épaisseur des coralloïdes sont généralement millimétriques à centimétriques comme décrits dans la grotte de Nou Molin en Belgique (Willems et Ek 2011). D'après la hiérarchisation des spéléothèmes établie par Self et Hill (2003) à partir de critères fondés sur l'ontogénèse des minéraux, les coralloïdes sont des concrétions de second-rang, c'est-à-dire qu'ils sont

composés de différentes unités cristallines. Cela signifie que des cristaux uniques¹⁰ qui se sont formés à proximité, constituent un agrégat. Cette notion de cristaux uniques est fondamentale lorsqu'il s'agit de décrire les propriétés des spéléothèmes à l'échelle microscopique (morphologie et structure interne) comme c'est le cas lors de l'observation pétrographique des lames minces sous microscope. En effet, on parle de fabrique cristalline (ou texture) pour désigner à la fois la géométrie et l'arrangement spatial entre ces cristaux uniques. Les travaux initiés par Frisia *et al.* (2000) ont conduit à établir une typologie précise des différentes fabriques observées dans les stalagmites et les planchers stalagmitiques. Cette dernière a depuis été affinée (Fairchild *et al.* 2007 Frisia et Borsato 2010, White 2012, Frisia 2015), et pourra se transposer pour la description des coralloïdes (voir chapitre 6). Le nombre exact de types de fabriques diffère légèrement selon les auteurs mais l'on peut tout de même distinguer 5 principales catégories de fabriques comme l'illustre la figure 4 : colonnaire allongée, colonnaire aciculaire, colonnaire microcristalline, dendritique et la fabrique de type mosaïque (Frisia 2015).

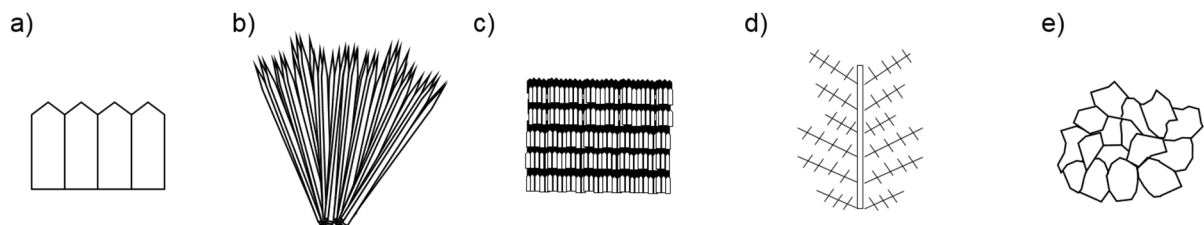


Figure 4. Fabriques cristallines : a) colonnaire allongée ; b) colonnaire aciculaire ; c) colonnaire microcristalline ; d) dendritique ; e) mosaïque. D'après Couchoud 2006.

Le lecteur pourra trouver dans les références citées précédemment, et en particulier dans le tableau de synthèse proposé par Couchoud (2006), toutes les précisions nécessaires sur les caractéristiques morphologiques et structurales de chacune de ces fabriques, soulignant leur diversité.

Les coralloïdes sont par ailleurs caractérisés par une croissance sphéroïdale et des lamines de croissance d'épaisseurs variables. L'occurrence de lamines dans les spéléothèmes est

¹⁰ Ces cristaux uniques sont appelés cristallites et il faut veiller au cadre dans lequel ce terme est employé. En cristallographie, cristallite se réfère au plus petit cristal existant (maille) alors qu'en pétrographie, il s'agit du plus petit cristal formant un cristal composé.

identifiée depuis longtemps, que ce soit dans les stalagmites, les stalactites ou les planchers calcitiques (Allison 1926, Fairchild *et al.* 2007). Une revue complète est proposée par Baker en 2008 sur les différents types de lamines existantes, leur origine et leur intérêt. Il rappelle que la présence de lamines reflète un changement d'ordre structural ou chimique.

Quatre types de lamines ont été distingués :

- Les lamines fluorescentes, témoins de la matière organique et des substances humiques, qui sont observables sous excitation UV (voir par exemple Baker *et al.* 1993).
- Les lamines visibles à l'œil nu ou au microscope, en lumière transmise ou réfléchie, sombres lorsque la calcite est compacte et claires lorsqu'elle est poreuse, qui expriment une alternance au niveau de la fabrique cristalline (voir par exemple Genty 1992).
- Les couples aragonite/calcite qui traduisent des processus complexes, et qui sont assez rares (voir par exemple Railsback *et al.* 1994)
- Les lamines dues aux éléments traces comme Sr ou Mg (voir par exemple Borsato *et al.* 2007). Fairchild *et al.* (2001) ont montré qu'il peut y avoir une correspondance entre les lamines visibles et les lamines générées par les éléments traces.

Pour résumer, on peut considérer que les coralloïdes sont des structures plus complexes que le mondmilch car les couches successives peuvent présenter des couleurs différentes, des compositions chimiques variables et avoir des caractéristiques morphologiques différentes. Le type de coralloïde étudié dans notre cas s'inscrit dans ce qui vient d'être mentionné, c'est-à-dire que l'on rencontrera différentes morphologies et différentes compositions chimiques, ce qui sera plus largement décrit dans la deuxième partie. Enfin, signalons que le type de support ne semble pas être un élément déterminant pour expliquer la présence des coralloïdes car il a été reporté que ces derniers peuvent se développer directement sur l'encaissant calcaire, sur un voile de calcite (Cuevas-González *et al.* 2010), sur d'autres spéléothèmes comme les fistuleuses (Infandi *et al.* 2016), voire sur des ossements (Vanghi *et al.* 2017).

2. Hypothèses de formation

2.1. Présentation des hypothèses

À la différence des stalagmites dont la croissance est alimentée par des égouttements de débit variables, plusieurs hypothèses expliquant la formation des coralloïdes ont été émises par Hill et Forti (1997). Elles sont au nombre de six :

- 1- Suintement de l'eau d'infiltration au travers de la paroi (support) et de la concrétion.
- 2- Écoulement d'un film d'eau sur les aspérités de la paroi.
- 3- Condensation.
- 4- Remontée capillaire d'eau (depuis des gours par exemple).
- 5- Effet 'splash' dû à des égouttements.
- 6- Dépôt sur la paroi des particules solides ou liquides présentes dans les aérosols¹¹.

Bien qu'aucune des hypothèses formulées par Hill et Forti n'intègre les microorganismes, la question de leur rôle dans la formation des coralloïdes est tout de même posée, et ce, dès 1965 par Thraikill et les discussions à ce sujet sont similaires à celles évoquées pour le mondmilch. De plus, pour les auteurs, l'eau joue clairement un rôle déterminant puisque toutes les hypothèses proposées font intervenir l'eau. Il faut également garder à l'esprit que les fabriques cristallines introduites ci-dessus sont le reflet de conditions de formation bien précises selon les auteurs qui les décrivent, notamment des conditions hydrologiques et chimiques. Nous reviendrons sur ce point lors du chapitre 6. À travers les publications, certaines hypothèses ont été plus discutées que d'autres et nous allons aborder les principales.

2.2. Le rôle de l'eau

L'équipe qui travaille à Altamira attribue plutôt la formation des coralloïdes étudiés à l'évaporation d'un film d'eau de condensation sur la paroi, mais ne rejette pas pour autant l'hypothèse des aérosols (Sanchez-Moral *et al.* 1999). Pour Devès *et al.* (2012), la

¹¹ Aérosol fait référence à une suspension de particules fines, solides ou liquides, dans un milieu gazeux.

formation des coralloïdes est sans aucun doute liée à la présence d'un fin film d'eau sur la paroi, résultant de la condensation de l'humidité de l'air lors de certaines périodes propices¹². Pour Cuezva-González *et al.* (2010), seulement deux hypothèses sont retenues pour les coralloïdes : soit ils sont le résultat de films d'eau suite à des éclaboussures ou des projections d'eau (effet 'splash'), soit c'est l'eau d'infiltration lorsqu'elle est contrôlée par les forces capillaires dans les porosités de l'encaissant qui est responsable de leur croissance.

L'étude publiée par Caddeo *et al.* (2015) sur six différents types de spéléothèmes paraît être l'étude la plus aboutie. Parmi les spéléothèmes étudiés se trouvent un coralloïde subaérien et un coralloïde subaquatique. L'étude est basée essentiellement sur des données isotopiques, afin d'évaluer les mécanismes de précipitation et les auteurs vont jusqu'à proposer un modèle de formation des coralloïdes subaériens. Tout d'abord, ils identifient que l'eau d'infiltration mise en jeu est peu abondante et présente un écoulement lent dominé par des effets de capillarité, laissant un film sur la paroi. Ensuite, le modèle établi tient compte de l'état de surface de la paroi de façon très localisée. En effet, les auteurs considèrent que l'évaporation est plus importante au niveau des reliefs, ce qui entraîne l'eau vers ces zones. Comme l'évaporation est élevée, la sursaturation de la solution augmente, induisant la précipitation à travers un dégazage rapide et intense. De cette façon, ce scénario est en accord avec les données isotopiques obtenues. C'est ainsi qu'ils proposent que la genèse des coralloïdes est due à une vitesse de croissance plus importante sur les protrusions que sur les creux. La présence d'irrégularités sur l'encaissant a déjà été évoqué à de maintes reprises auparavant pour expliquer la présence des coralloïdes (Hill 1987).

L'eau semble donc être indissociable de la présence des coralloïdes mais il ne paraît pas y avoir de consensus sur l'origine de l'eau impliquée (condensation, infiltration ou ruissellement), ni sur l'effet qui régit son écoulement (capillarité, gravité).

¹² La condensation se produit lorsque la température de l'air humide qui circule dans la grotte est plus élevée que celle des parois.

2.3. Les aérosols

Une des hypothèses concurrentes à celle présentée précédemment est celle impliquant les aérosols. La discussion autour des aérosols, assez populaire dans les années 1990, est plutôt délaissée aujourd'hui comme le résume bien l'article d'Onac et Forti (2011) qui revient brièvement sur les travaux qui ont envisagé cette hypothèse et affirme que c'est un scénario peu commun. Ce scénario a notamment été proposé pour les grottes thermales dans lesquelles de l'eau circule, car l'action du fort gradient thermique engendré génère une convection d'air (Dublyansky et Pashenko 1997). Auparavant, des débats quelque peu animés ont concerné la formation des aérosols au sein des grottes, proposant divers mécanismes comme l'action de la radioactivité (effet des particules alpha qui éjectent des fragments de l'encaissant générant un aérosol de particules solides) ou de l'hydrologie (Klimchouk *et al.* 1995, Maltsev 1997). Le fait que les aérosols ne soient plus vraiment considérés aujourd'hui pour la formation et la géochimie des spéléothèmes est déploré par Dregde *et al.* (2013) qui fournit une excellente synthèse, à la fois sur les mécanismes de formation des aérosols, mais aussi sur l'évaluation de leur contribution aux dépôts présents sur les spéléothèmes. Il en résulte que le rôle des aérosols quant à la formation des spéléothèmes est minime, mis à part dans quelques cas particuliers que l'on peut mentionner. En effet, le dépôt des aérosols peut avoir un impact durant les arrêts de croissance des spéléothèmes et peut potentiellement favoriser l'activité des microorganismes, en venant les alimenter. Dernièrement, Vanghi *et al.* (2017), émirent l'hypothèse que les coralloïdes de la grotte de Lamalunga en Italie sont formés par hydroaérosols, générés par effet 'splash' des égouttements environnants. Cette étude, basée uniquement sur des observations pétrographiques, sera détaillée lors du chapitre 6. Enfin, l'hypothèse des aérosols est clairement réfutée par l'étude de Caddeo *et al.* (2015) détaillée plus haut, qui indique que les données isotopiques ne sont pas compatibles avec cette hypothèse : si les coralloïdes sont induits par la présence de particules solides de l'air, alors, il ne devrait pas y avoir de dépôts préférentiels des isotopes stables sur les reliefs de la paroi. Par ailleurs, il est attendu que les cristaux formés à partir d'aérosols

soient plutôt désordonnés qu'ordonnés, ce qui n'est pas compatible avec les observations réalisées sur les coralloïdes de cette étude.

2.4. Les microorganismes

Depuis Thrailkill (1965), l'hypothèse de la participation des microorganismes à la genèse des coralloïdes est parfois abordée et elle concerne bien souvent les spéléothèmes dans leur ensemble (Barton et Northup 2007). Dans ce cas, comme il a déjà été rappelé, la recherche s'apparente à celle menée pour le mondmilch et les discussions sont tout à fait identiques. Il est possible de se référer à quelques articles récents qui traitent spécifiquement des coralloïdes (Banks *et al.* 2010, Onac et Forti 2011, Sallstedt *et al.* 2014, Miller *et al.* 2014). Dans les tubes de laves, les microorganismes sont présumés contribuer à la formation des coralloïdes riches en silice (Miller *et al.* 2014). Banks s'interroge sur la signification de la proximité observée sur ses échantillons entre microorganismes et coralloïdes : cela montre-t-il que les microorganismes ont été piégés ou ont-ils pris part à la formation de la calcite ? Par ailleurs, il réalise des cultures de bactéries mortes et vivantes et observe l'absence de précipitation de calcite dans le cas des bactéries mortes. Il démontre ainsi que la structure des microorganismes n'est pas seule responsable de la précipitation et qu'ils doivent être métaboliquement actifs, argumentant ainsi contre ceux qui annoncent un rôle passif des microorganismes. Dans la grotte de Tjuv-Ante's en Suède, de nombreux coralloïdes sont présents sur les parois et le plafond, avec des contours plus ou moins arrondis (Lundberg *et al.* 2013, Sallstedt *et al.* 2014). Ces coralloïdes présentent des biofilms bactériens et fongiques et, d'après les auteurs, ils sont largement impliqués dans la formation des coralloïdes : les premiers participent activement à l'accrétion des coralloïdes, notamment lors de certaines phases de croissance, ce qui se traduit par des lamines foncées alors que les seconds, fongiques, ont un rôle destructif, causant l'érosion des fabriques des coralloïdes par attaque chimique de la calcite. L'interaction entre ces deux biofilms aux effets antagonistes expliquerait donc les morphologies des coralloïdes dans cette grotte aux contours plus ou moins arrondis. Afin d'éviter toute généralisation, les auteurs insistent sur le fait que la présence

des microorganismes dans une grotte dépend fortement de la nature de l'encaissant dans lequel se développe la cavité. Finalement, comme pour le mondmilch, l'hypothèse la plus représentative de la réalité se trouve peut-être dans le consensus émis par Banks *et al.* (2010) qui propose un mécanisme de formation en deux étapes : un site de nucléation est d'abord privilégié par l'activité des microorganismes puis un processus abiotique s'ensuit.

III. État de l'art sur les techniques d'observation et d'analyses utilisées pour l'étude du mondmilch et des coralloïdes

Afin de justifier l'intérêt de notre travail, il est nécessaire d'examiner quelles sont les approches adoptées pour l'étude et l'analyse des deux faciès d'intérêt, quelle est l'instrumentation employée, comment la connaissance sur ce matériau a progressé au fil du temps et les zones d'ombres qu'il reste à éclaircir. On peut d'ores et déjà constater que pour les deux faciès, les analyses isotopiques sont fréquentes car elles permettent d'approcher le lien entre la précipitation des carbonates et les conditions environnementales, ce qui est une question majeure pour comprendre leur formation (Lacelle *et al.* 2004, Sanchez-Moral *et al.* 2012, Chervyatsova *et al.* 2014). Ce point sera abordé en détail au chapitre 4. Par ailleurs, bien souvent, les études ne se limitent pas à l'utilisation d'une seule technique et c'est un panel d'instruments différents, apportant des informations complémentaires sur le faciès étudié, qui est employé.

1. Étude du mondmilch

Nous avons vu que les études sur le mondmilch s'attachent particulièrement à expliquer son origine. Pour répondre à cette question du mécanisme de formation, le préalable consiste à observer la morphologie et la structure des échantillons ainsi qu'à procéder à des analyses pour caractériser leur constitution. Les échantillons sont observés à la loupe binoculaire, au microscope optique, puis essentiellement à l'aide de techniques de microscopie électronique afin d'avoir des informations à très petite échelle, comme c'est

le cas avec le microscope électronique à balayage (MEB), environnemental (MEBE) ou à effet de champ (MEF). L'observation par microscopie électronique est systématique pour l'ensemble des travaux portant sur le mondmilch (Cañaveras *et al.* 1999, Richter *et al.* 2008, Cañaveras *et al.* 2006, Berrouet 2009, Cacchio *et al.* 2014). La multitude d'articles participant à la discussion sur l'origine bioinduite du mondmilch couple les observations de morphologie et les analyses à des expérimentations de culture associées à des analyses d'ADN et d'ARN des microorganismes (Sanchez-Moral *et al.* 2012). Par ailleurs, ces études s'accompagnent également d'analyses minéralogiques par le biais de la diffraction de rayons X (DRX) pour identifier les minéraux (Cañaveras *et al.* 1999, Richter *et al.* 2008, Curry *et al.* 2009, Cacchio *et al.* 2014). De façon moins fréquente, l'identification des phases en présence se fait également par spectrométrie Raman (Martinez-Arkarazo *et al.* 2007, Chervyatsova *et al.* 2014). Grâce au MEB, les images sont souvent regardées en parallèle de spectres de rayons X (MEB-EDX) qui permettent d'accéder à la composition élémentaire de l'échantillon. Pour le mondmilch, les éléments majeurs détectés sont le calcium dans le cas de grottes calcaires ou le magnésium pour les grottes dolomitiques. En outre, certains éléments témoins d'apports détritiques dont l'aluminium, le silicium et le potassium sont détectés, comme c'est par exemple le cas pour le mondmilch prélevé dans le réseau Clastres de la grotte de Niaux (Berrouet 2009). L'étude de la composition élémentaire et notamment des éléments mineurs et traces est primordiale, et pour y parvenir, l'utilisation de la fluorescence de rayons X peut être utilisée (Lacelle *et al.* 2004). En 2007, Arkarazo *et al.* font un retour sur des expériences menées par micro-Raman et micro-XRF en laboratoire sur des échantillons de mondmilch provenant de la grotte dolomitique de Pozalagua au Pays basque espagnol. Les analyses en micro-XRF réalisées sous flux d'hélium mentionnent, outre le magnésium qui est l'élément principal, la présence de calcium, silicium et fer dans tous les échantillons et plus rarement, de potassium, soufre, manganèse, zinc et titane. Ces résultats sont confirmés par l'étude de deux échantillons de mondmilch provenant de la Grotte Nera en Italie, dans lesquels est également détecté du potassium (Cacchio *et al.* 2014). Enfin, on peut aussi mentionner l'utilisation de la spectrométrie de masse par plasma (ICP-MS)

pour l'analyse des éléments traces (Chervyatsova *et al.* 2014). Cette dernière étude, consacrée à des spéléothèmes de la grotte ornée de Kapova en Russie, montre que la teneur en microimpuretés est en moyenne 10 à 20 fois moins élevée dans le mondmilch que dans les stalagmites de cette grotte. De façon anecdotique, on peut noter l'utilisation de la diffraction par électrons rétrodiffusés par Richter *et al.* (2008) pour mesurer l'orientation cristallographique des fibres de calcite afin d'accéder à une information en 3D sur la structure de l'échantillon à l'échelle du micron. En conclusion, on constate qu'il n'existe que peu d'analyses spectroscopiques mises en œuvre pour l'analyse du mondmilch, que ce soit pour la détermination de sa composition chimique ou de sa composition cristallographique et minérale.

2. Étude des coralloïdes

Comme pour le mondmilch, l'observation des coralloïdes par les techniques de microscopies est une étape incontournable dans la plupart des études (Kashima *et al.* 1987, Cuezva-González *et al.* 2010, Chaykovskiy *et al.* 2014). La préparation de lames minces pour des observations au microscope polarisant est tout à fait classique et permet des approches pétrologiques. La nature physico-chimique des coralloïdes est en grande partie étudiée grâce au MEB-EDX (Miller *et al.* 2014). Par ailleurs, la composition élémentaire d'un coralloïde prélevé dans la grotte de Mechta autour du lac Baïkal a été établie par XRF et montre la présence de calcium, de silicium, de strontium et d'uranium (Devès *et al.* 2012). Même s'il s'agit de spéléothèmes de type stalagmite ou stalactite, nous pouvons reporter une série d'articles consacrés à la technique de spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) pour déterminer la composition chimique de ces échantillons. Une stalactite provenant de la grotte ornée de Nerja en Espagne a été analysée le long d'une coupe axiale et d'une coupe radiale, mettant en évidence des répartitions différentes pour le magnésium et le strontium (Vadillo *et al.* 1998). Galbács *et al.* (2011) présentèrent des résultats analogues sur des coupes de stalagmites prélevées dans la grotte de Baradla en Hongrie. Ce sont les travaux de Ma *et al.* (2010) qui vinrent confirmer le potentiel de cette technique d'analyse pour l'étude des spéléothèmes par

l'obtention de cartographies élémentaires. Par la suite, l'usage de la LIBS se répand dans la détermination de la composition élémentaire des spéléothèmes et aboutissent à des interprétations paléoclimatiques, sur lesquelles nous reviendrons dans la deuxième partie de ce mémoire (Fortes *et al.* 2012, Cruz *et al.* 2015). Pour les coralloïdes, la composition minéralogique est approchée par l'utilisation de la DRX sur les échantillons bruts ou préparés sous forme de poudres. Les auteurs démontrent que les coralloïdes sont principalement constitués de calcite et d'aragonite (Caddeo *et al.* 2015, Spötl *et al.* 2016). Pour compléter des analyses en DRX dans le cas d'échantillons à faible cristallinité, certains travaux mentionnent l'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), ce qui demande de préparer l'échantillon sous forme de pastilles (Miller *et al.* 2014). Une démarche singulière est adoptée dans une étude sur des coralloïdes provenant du tunnel de lave Ana Heva au Chili (Miller *et al.* 2015). Les auteurs proposent une méthodologie qui repose sur la combinaison d'une technique non destructive et de techniques de microanalyses. Dans un premier temps la structure interne est analysée par la microtomographie de rayons X (μ CT), permettant de sélectionner les coralloïdes les plus complexes à étudier plus en détail dans un second temps pour déterminer la composition chimique. Dernièrement, ces mêmes auteurs complètent leurs précédents travaux avec l'utilisation de pyrolyses analytiques couplées à des chromatographies en phase gazeuse puis à la spectrométrie de masse (Py-GCMS ou Py-CSIA) pour identifier les molécules organiques des coralloïdes (Miller *et al.* 2016). Enfin, les coralloïdes sont parfois datés par la méthode uranium-thorium, et dans ce cas, des précautions doivent être prises afin de vérifier la distribution de l'uranium dans l'échantillon à l'aide de l'autoradiographie (Devès *et al.* 2012).

3. Remarques sur l'instrumentation

Une synthèse des techniques d'analyse utilisées lors de l'étude du mondmilch et des coralloïdes est consignée dans le tableau 1. À ce stade, il est fondamental de noter que pour l'ensemble des études présentées jusqu'ici, les analyses sont réalisées en laboratoire après prélèvement d'échantillons dans la grotte. Signalons que tout récemment, dans

deux grottes espagnoles, la spectrométrie Raman a été déployée sur le site et l'analyse du mondmilch révèle la présence d'aragonite (Gasquez *et al.* 2016). Cet article place la spectrométrie Raman comme technique analytique compétitive pour l'identification des minéraux sur le terrain, sans nécessiter de contact direct avec l'échantillon. De plus, faisant suite aux travaux initiés en 1998 avec l'utilisation de la LIBS, l'équipe de recherche travaillant dans la grotte de Nerja s'est essayée à des mesures *in situ* pour la caractérisation élémentaire des spéléothèmes (Cuñat *et al.* 2005, Cuñat *et al.* 2008).

Il n'y a que de rares exemples d'analyses directement réalisées sur le site, ce qui peut s'expliquer en partie par le type d'analyse que l'expérimentateur souhaite réaliser. En effet, certaines analyses ne sont réalisables qu'en laboratoire car, malgré les avancées technologiques, celles-ci ne permettent pas d'atteindre les mêmes performances sur le terrain qu'au laboratoire.

	Nature de l'information	Instrumentation	Type de faciès analysé	Fréquence d'utilisation
Laboratoire	Morphologie	Loupe binoculaire Microscope optique Microscopie électronique : MEB, MEBE, MEF	Mondmilch et coralloïdes	Systématique
	Structure	Loupe binoculaire Microscope optique Microscopie électronique : MEB, MEBE, MEF	Mondmilch et coralloïdes	Systématique
		Microtomographie de rayons X	Coralloïdes	Très rare
	Minéralogie	Spectrométrie Raman DRX	Mondmilch et coralloïdes	fréquent
		IRTF	Coralloïdes	Très rare
	Cristallographie	Diffraction d'électrons rétro-diffusés	Mondmilch	Très rare
	Composition élémentaire	MEB/MEF-EDX XRF	Mondmilch et coralloïdes	Très fréquent
		ICP-MS	Mondmilch	Rare
		LIBS	Coralloïdes	Très rare
	Condition de précipitation	Analyses isotopes stables $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$	Mondmilch et coralloïdes	Fréquent
	Microbiologie	Cultures Analyses ADN et ARN	Mondmilch et coralloïdes	Fréquent
Pyrolyses analytiques (Py-GCMS et Py-CSIA)		Coralloïdes	Très rare	
Terrain	Minéralogie	Raman	Mondmilch	Rare
	Composition élémentaire	LIBS	Mondmilch et coralloïdes	Rare

Tableau 1. Bilan des techniques utilisées lors de l'étude du mondmilch et des coralloïdes d'après la bibliographie avec la fréquence d'utilisation et la nature de l'information apportée.

Bilan

Après avoir été introduits au chapitre précédent, les faciès d'intérêt ont été présentés plus en détail au cours de ce chapitre. Nous avons vu que le mondmilch correspond à une structure poreuse, se présentant dans les grottes sous forme d'un revêtement infra-

millimétrique à pluri-millimétrique. Il est composé de fines aiguilles de calcite, appelées NFC et présentant diverses morphologies, de nanofibres de calcite et d'eau, dans des proportions variables. Les coralloïdes sont des concrétions millimétriques à centimétriques, dont la structure interne est complexe car ils sont constitués de lamines successives. Pour chacun des faciès, d'après la revue bibliographique réalisée, la nature du support est variable (encaissant calcaire, sédiments, spéléothèmes, voile de calcite) et rarement décrite en détail. Elle ne semble donc pas jouer un rôle déterminant dans leur présence et leur répartition. Nous avons noté que pour chacun de ces faciès, plusieurs hypothèses de formation existent. La question de leur genèse n'est donc pas une question triviale et est au cœur des préoccupations des chercheurs. Deux scénarios principaux ont été proposés : un mécanisme purement physico-chimique et un mécanisme bioinduit. Les hypothèses sont particulièrement débattues pour le mondmilch, davantage étudié que les coralloïdes. Dans le détail, c'est la nature des microorganismes (funges ou bactéries) qui constitue le débat majeur pour le mondmilch, alors que le rôle de l'eau, ainsi que son origine, sont les aspects les plus discutés pour les coralloïdes. Les techniques analytiques utilisées lors de l'étude de ces concrétions sont nombreuses et il apparaît que des recherches approfondies nécessitent une approche à différentes échelles pour en saisir toute la complexité. Les approches analytiques couvrent la caractérisation du matériau au niveau de la morphologie, la structure, la minéralogie et la composition chimique. D'autres, comme les analyses isotopiques et microbiologiques viennent enfin apporter des informations complémentaires sur les conditions de formation de ces faciès.

Chapitre 3.

À l'échelle de la vallée de la Vézère

Ce chapitre permet d'ancrer le travail de l'ensemble de la thèse dans un secteur géographique précis, le bassin versant de la vallée de la Vézère.

Pour préciser les raisons qui ont mené à ce choix, il faut remonter aux travaux entrepris par Norbert Aujoulat dans le cadre de sa thèse, qui, travaillant sur la grotte de Lascaux, a recensé les grottes ornées et non ornées dans les environs de Lascaux afin d'identifier les grandes lignes architecturales de ces grottes (Aujoulat 2002). Il a pu s'appuyer sur un important travail préalable de prospection, effectué notamment par les spéléologues du Spéléo Club de Périgueux et de la Compagnie des Beunes, qui a permis de recenser et de localiser 7170 cavités en Dordogne. À partir de critères particuliers comme la proximité avec Lascaux, une entité géologique et hydrologique identique et un développement karstique supérieur à 10 mètres, les travaux de Norbert Aujoulat ont ainsi mené à la présélection de 306 cavités. Ce secteur d'étude constitue donc un véritable foyer en cavités ornées et non ornées, dont certaines présentent les faciès qui font l'objet de cette étude, comme cela a été précisé au chapitre 1.

Fort des résultats de ce travail, le bassin versant de la vallée de la Vézère s'est donc naturellement imposé au projet comme secteur d'étude privilégié.

I. De la prospection et cartographie *in situ* au SIG

1. Objectif

La compréhension des mécanismes de genèse des concrétionnements nécessite une étude à différentes échelles. D'une part, il est évidemment nécessaire d'étendre les recherches effectuées au sein d'une même grotte pour vérifier la représentativité des analyses par rapport à un plus large corpus. D'autre part, lorsque l'on se place à des échelles différentes pour répondre à une problématique, certains facteurs peuvent apparaître déterminants alors qu'ils n'étaient tout simplement pas pris en compte auparavant. L'étude des

concrétionnements sur un large corpus permettant de représenter au mieux la variabilité inter-cavités est ainsi abordée dans ce chapitre.

L'objectif de nos travaux a consisté dans un premier temps à identifier la présence de mondmilch et de coralloïdes par la prospection de cavités dans le bassin versant de la Vézère et à décrire de façon détaillée l'environnement extérieur et intérieur des grottes afin de constituer une base de données. Dans un second temps, les données ont été traitées statistiquement pour mettre en évidence les paramètres pouvant avoir une influence sur la présence des concrétions étudiées.

2. Description de la prospection

Dans le cadre du programme IdEx «MULTIMAT», venant en complément du programme PHYT, 72 cavités ont été prospectées par Mathieu Bosq, Bastien Chadelle et Marion Corbé dans le but d'étudier la variabilité du mondmilch et des coralloïdes à l'échelle de la vallée de la Vézère (Figure 5).

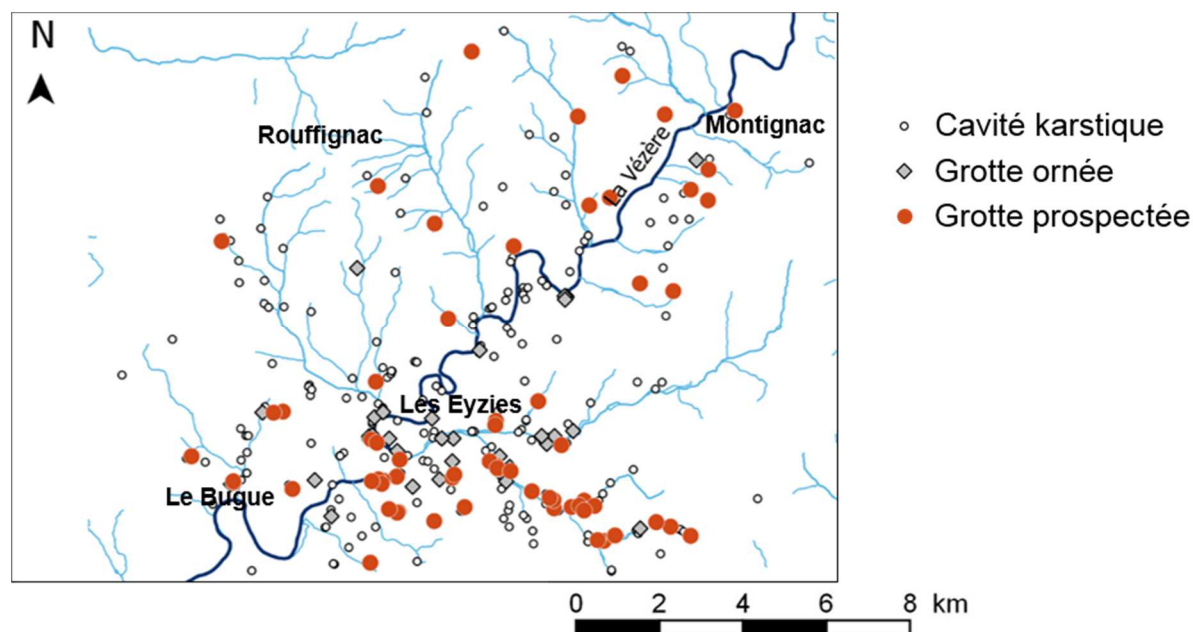


Figure 5. Localisation des cavités prospectées au sein des cavités karstiques du bassin versant de la Vézère (d'après Aujoulat, 2002).

Le travail de terrain a été réalisé entre juillet et décembre 2015 (64 grottes prospectées) puis à l'automne 2016 (8 grottes prospectées). C'est sur la base des 306 cavités consignées dans la thèse de Norbert Aujoulat que la sélection des 72 cavités prospectées a été réalisée, privilégiant notamment celles pour lesquelles la topographie était disponible ainsi que toute information utile à la prospection de terrain. Lors de ce travail sur le terrain, un grand nombre d'informations a été collecté pour chaque cavité visitée, puis consigné à l'aide d'une fiche de terrain détaillée.

3. Collecte de données et constitution de la base de données

La fiche de terrain utilisée pour la prospection, qui comporte 64 champs différents, est accompagnée d'une grille de lecture spécifiant par exemple comment sont notées les abondances observées des faciès de parois. Les différents champs sont regroupés en sous-parties, décrivant des points spécifiques jugés importants :

- la localisation de la cavité comprenant la commune, les coordonnées GPS (latitude et longitude) et l'altitude ;
- les informations générales relatives à la cavité comme la longueur de son réseau (développement karstique) et l'étage géologique (par exemple coniacien supérieur) dans lequel elle se développe ;
- la morphologie de la cavité comprenant le type de réseau (par exemple linéaire), le type de profil longitudinal du réseau par rapport à l'entrée (par exemple montant), l'exposition de la grotte (par exemple sud) ;
- l'hydrologie avec la mention de la présence de concrétionnement actif et l'abondance de la circulation d'eau au sein de la cavité ;
- la description des concrétions comprenant, pour chacun des deux types étudiés, l'abondance, la localisation, le type de support ainsi que la description macroscopique lors de l'observation ;

- la présence globale d'autres altérations, la localisation et leur description macroscopique lors de l'observation.

Parallèlement au renseignement de la fiche de terrain, la cartographie des faciès étudiés a été réalisée sur les cartes topographiques pour chaque cavité. Pour cela, une légende spécifique a été établie par Mathieu Bosq afin de décrire de façon détaillée les faciès (voir annexe 1). Les informations contenues dans la fiche de terrain ont ensuite été intégrées dans un tableur, menant ainsi à la construction d'une base de données des faciès de parois comprenant donc 72 grottes et 64 champs. De plus, les grottes prospectées ayant toutes été géolocalisées par GPS sur le terrain, la base de données a permis l'élaboration d'un Système d'Information Géographique (SIG). Il faut noter que parmi les 72 grottes, 4 n'ont pas pu être prospectées dans leur intégralité en raison de passages trop étroits impossibles à franchir. Tandis que les informations générales décrivant ces cavités et qui sont recueillies à l'extérieur et à proximité de l'entrée ont pu être collectées, la présence des concrétionnements étudiés n'a pas été suffisamment évaluée pour ces grottes-là. Par conséquent, ces quatre grottes sont finalement écartées du corpus pour la suite de cette étude. Pour les 68 grottes prises en compte, nous avons observé que :

- 31 présentent exclusivement du mondmilch.
- 35 présentent à la fois des coralloïdes et du mondmilch.
- 1 présente uniquement des coralloïdes (Trou de la petite Forêt).
- 1 ne présente ni de coralloïdes, ni de mondmilch (Grotte du Queylou V).

L'intégration de la base de données au SIG permet de représenter sous forme de cartes certaines informations et d'y accéder facilement par des requêtes spécifiques. En effet, une utilisation courante du SIG pourrait nous amener à afficher par exemple une carte d'abondance du mondmilch. Pour autant, l'intérêt d'intégrer la base de données au SIG est d'obtenir des cartes plus informatives, représentant par exemple l'abondance de mondmilch en fonction d'un autre facteur. C'est pourquoi, face au nombre d'informations

contenues dans la base de données, nous avons choisi de l'aborder d'un point de vue statistique pour rechercher d'éventuelles corrélations.

II. Exploitation statistique de la base de données constituant le SIG

1. Encodage

Deux approches statistiques ont été mises en place pour étudier les informations contenues dans la base de données : les arbres de décision ainsi que l'analyse en correspondances multiples. Ces deux outils permettent d'obtenir des éclairages différents quant à l'exploration du jeu de données et la recherche de corrélations. L'analyse statistique a été réalisée conjointement avec Frédéric Santos, ingénieur d'étude à PACEA.

Plusieurs étapes sont nécessaires avant l'application d'outils statistiques sur le jeu de données. Tout d'abord, nous avons commencé par sélectionner les champs nous paraissant le plus pertinent parmi les 64 champs contenus dans la base de données, soit 13 au total, que nous considérerons comme des variables par la suite. En effet, certains champs sont informatifs, mais restent secondaires comme par exemple le type de météo le jour de la prospection. De plus, la base de données contient à la fois des données quantitatives et qualitatives qui prennent différentes modalités (par exemple, la variable 'morphologie générale de la cavité' peut prendre 3 modalités : 'caverne', 'labyrinthiforme' ou 'linéaire'), et ce sont finalement 11 variables qualitatives et 2 variables quantitatives qui ont été retenues. Ensuite, les variables retenues ont été encodées par souci de simplification et d'homogénéisation des notations employées dans les champs de la base de données, comme résumé dans le tableau 2. Ainsi, les deux variables quantitatives 'altitude' et 'longueur du réseau karstique' ont été transformées en variables qualitatives

par découpages en classes. Finalement, nous obtenons une matrice de 68 observations (les 68 grottes prospectées) et de 13 variables.

Précisons que concernant la description de l'encaissant, nous avons privilégié la nature lithologique de celui-ci plutôt que l'étage géologique dans lequel se trouve la cavité (information renseignée initialement dans la fiche de terrain) pour des raisons d'interprétation plus aisée. En effet, nous posons comme hypothèse que la lithologie peut jouer un rôle sur la présence des concrétionnements. La lithologie a été reportée à partir du code de l'étage géologique indiqué sur la notice de la feuille du Bugue de la carte géologique au 1/50 000ème du BRGM et de la description des formations carbonatées associées (Karnay *et al.* 1999). Le Campanien 1 et 2, le Campanien 3, le Santonien moyen et supérieur, le Santonien inférieur (code c5a) et le Turonien supérieur sont globalement décrits comme des calcaires crayo-marneux alors que le Campanien 4 et 5, le Coniacien moyen-supérieur et le Santonien inférieur (code c4bS) sont décrits comme des calcaires gréseux constitués par des grains de quartz détritiques.

	Variable	Notation fiche de terrain	Encodage	Effectif
Localisation de la cavité	Altitude	en m	< 120: B	13
			120-140: C	12
			140-160: D	23
			160-180: E	10
			> 180: F	10
Informations générales	Orientation	entre 0° et 180°	0-45: A	20
			45-90: B	21
			90-135: C	16
			135-180: D	11
	Lithologique de l'encaissant	calcaire marneux	Z	28
		calcaire quartzeux, détritique	W	40
	Développement du réseau karstique	en m	0-50: A	32
50-100: B			20	
100-150: C			8	
+150: D			8	
Morphologie générale de la cavité	Type de réseau	linéaire	A	42
		labyrinthiforme	B	15
		caverne	C	11
	Profil longitudinal du réseau par rapport à l'entrée	montante	A	12
		descendante	B	24
		sub-horizontale	C	8
		horizontale	D	23
		descendante puis montante	E	1
	Exposition de l'entrée	N	N	19
		E	E	13
		S	S	31
O		O	5	
Hydrologie	Concrétionnement actif	absence	A	22
		rare	B	20
		peu abondant	C	17
		abondant	D	9
	Circulation de l'eau	nulle	A	28
		partielle (percolation)	B	26
		temporaire	C	14
	Ordre de confluence	1	A	11
		4	D	14
		5	E	4
6		F	16	
	vallée sèche	G	23	
Autres altérations	Abondance autres altérations NA=4	absence	A	4
		rare	B	16
		peu abondant	C	22
		abondant	D	16
		très abondant	E	6
Description des faciès	Abondance du mondmilch	absence	E	2
		rare	A	15
		peu abondant	B	19
		abondant	C	23
	Abondance des coralloïdes	très abondant	D	9
		absence	E	32
		rare	A	15
		peu abondant	B	9
	abondant	C	6	
	très abondant	D	6	

Tableau 2. Encodage des champs d'intérêt de la base de données pour analyses statistiques et effectifs associés à chaque modalité.

2. Arbres de décision

La première approche statistique adoptée est l'utilisation des arbres de décision. Il s'agit d'une méthode permettant de chercher la relation entre une variable d'intérêt et diverses autres variables. Les arbres de décision peuvent être utilisés dans des cas de régression et de classification. Ici, nous les utiliserons en mode classification car les variables que nous souhaitons expliquer sont qualitatives.

Le principe est de classer les observations en sous-groupes de façon successive en utilisant des seuillages. En effet, les sous-groupes sont construits de manière à maximiser le gain d'information apportée par une variable donnée sur la connaissance de la variable d'intérêt. Chaque sous-groupe est créé en effectuant un partitionnement à partir d'une des variables explicatives : en définissant une valeur seuil pour une variable numérique, ou un sous-ensemble de modalités pour une variable qualitative. Ce partitionnement est répété récursivement en partant de la totalité de l'échantillon (la racine de l'arbre) jusqu'aux sous-groupes finaux (les feuilles), le long d'embranchements successifs appelés nœuds. Les couples variable/valeur seuil sont déterminés par un algorithme. Dans notre cas, il s'agit de l'algorithme CART (acronyme anglais pour Classification And Regression Trees), qui est le plus couramment utilisé. Les couples variable/valeur seuil sont alors déterminés en optimisant le coefficient de Gini qui est le critère de segmentation défini pour cet algorithme (Genuer et Poggi 2016).

Un arbre de décision peut donc être utilisé pour explorer un jeu de données et mettre en évidence les variables les plus discriminantes par rapport à la variable d'intérêt.

Dans ce travail, les calculs ont été effectués avec Rstudio et le package **rpart** (Therneau *et al.* 2015). De nombreux paramètres définis par défaut peuvent être optimisés pour utiliser la fonction **rpart** selon le jeu de données à étudier.

Nous avons notamment modifié la valeur du paramètre **minsplit**, c'est-à-dire le nombre minimal d'observations par sous-groupes pour que la fonction continue le découpage, fixé à 10 dans notre cas (soit environ 15% de l'ensemble des observations), pour une

interprétation raisonnable. La contrainte sur la qualité du découpage ou complexité, indiquée par le paramètre **cp** est optimisée avec la fonction **plotcp (arbre)** qui donne la taille optimale de l'arbre, soit le nombre final de sous-groupes. Des précautions sont prises car les arbres de décision présentent quelques instabilités étant donné que la pertinence des analyses dépend fortement du nombre d'observations, du nombre de modalités et des effectifs attribués à chaque modalité. Dans notre cas, ce sont notamment les quelques modalités rares qui peuvent entraîner des instabilités, une modalité rare étant définie comme regroupant moins de 5% des observations, ce qui représente quatre observations avec notre corpus. Il a été choisi de les regrouper avec les modalités qui leurs sont les plus proches. C'est par exemple le cas pour la modalité 'descendante puis montante' de la variable 'profil longitudinal du réseau par rapport à l'entrée' qui n'a été relevée qu'une seule fois et qui a été regroupée avec la modalité 'descendante'. La gestion des données manquantes est assurée par l'argument **usesurrogate** dans la fonction **rpart**, qui autorise l'utilisation de variables substituts. Par exemple, si la donnée manquante concerne la variable utilisée dans la découpe alors c'est la variable substitut, qui permet de définir la découpe avec une partition similaire, qui la remplace. Il est important de garder cette notion à l'esprit lors de l'interprétation des arbres de décision car cela signifie qu'une variable peut avoir de l'influence sans apparaître dans l'arbre. La matrice utilisée pour les arbres de décision comporte 68 observations et 13 variables, et il y a quatre données manquantes, toutes relatives à la variable 'abondance autres altérations' car l'information n'a pas été ramenée du terrain.

Explication de la présence du mondmilch

La figure 6a présente l'arbre de décision qui est obtenu lorsque la variable à expliquer est l'abondance du mondmilch. Il ne s'agit pas de l'arbre de décision optimal qui, d'après la figure 6b devrait comporter seulement deux feuilles terminales. En effet, la figure 6b permet de lire l'erreur de prédiction commise en validation croisée à 10 blocs en fonction

de la complexité, la valeur à choisir correspondant à l'erreur minimale (voir ellipse). Nous avons volontairement choisi de représenter l'arbre avec 4 feuilles terminales sur la figure 6a afin de visualiser le rôle de l'eau.

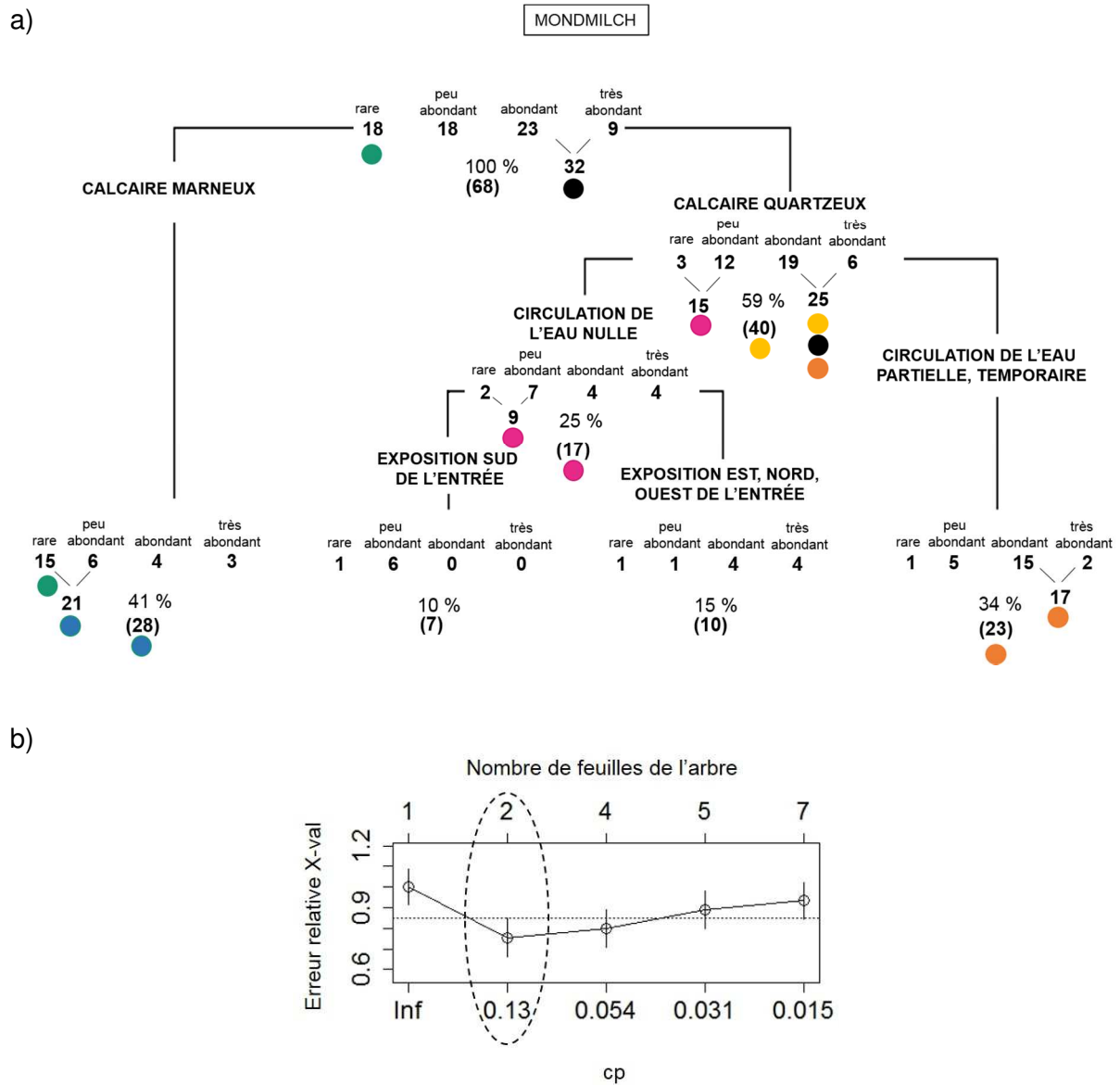


Figure 6. a) Arbre de décision pour l'abondance du mondmilch ; b) Détermination du critère de coupure optimal.

La première découpe sépare les 68 observations (100%) en deux groupes, le premier représentant les cavités à calcaire marneux (branche la plus à gauche de la figure) et le second les cavités à calcaire quartzeux (branche la plus à droite de la figure), constitués respectivement par 41% et 59% des observations. Le groupe des cavités à calcaire

marneux correspond à une feuille terminale et les découpes suivantes ne concernent ainsi que les cavités à calcaire quartzeux. L'arbre de décision permet de dresser les constats suivants :

- Le premier facteur discriminant pour expliquer l'abondance du mondmilch dans une cavité est donc la géologie. En effet, 83% (15/18) des cavités contenant très peu de mondmilch (soit la modalité 'rare', voir cercles verts sur la figure) présentent un encaissant de type calcaire crayeux et marneux. Pour autant, si l'encaissant d'une cavité est de type crayeux et marneux, alors 53% (15/28) des cavités présentent très peu de mondmilch et elles sont 75% (21/28) à présenter très peu ou peu de mondmilch (modalités 'rare' et 'peu abondant', voir cercles bleus sur la figure).

En revanche, 25/40 soit 62% des cavités dont l'encaissant est un calcaire détritique et quartzeux (cercles jaunes sur la figure) présentent beaucoup de mondmilch (modalités 'abondant' et 'très abondant'). Ce sont donc 78% (25/32) des cavités qui présentent beaucoup de mondmilch qui ont un calcaire de ce type (cercles noirs sur la figure). La restitution de ce résultat sous forme de carte grâce au SIG procure une visualisation performante qui vient le conforter (Figure 7).

- La seconde découpe de l'arbre de décision (branche la plus à droite figure 6a) indique que la circulation de l'eau permet d'établir la distinction entre l'abondance moyenne ou forte de mondmilch. Lorsque les grottes sont dans un encaissant détritique, ce sont 60% (9/15) des cavités avec peu de mondmilch (branche de gauche) qui ne présentent aucune circulation d'eau et 53% (9/17) des grottes avec aucune circulation d'eau qui contiennent peu de mondmilch (voir cercles roses figure 6). À l'inverse, 68% (17/25) des grottes à encaissant détritique et à forte présence de mondmilch présentent une circulation d'eau (branche de droite) et parmi elles, 74% (17/23) contiennent beaucoup de mondmilch (cercles orange figure 6).

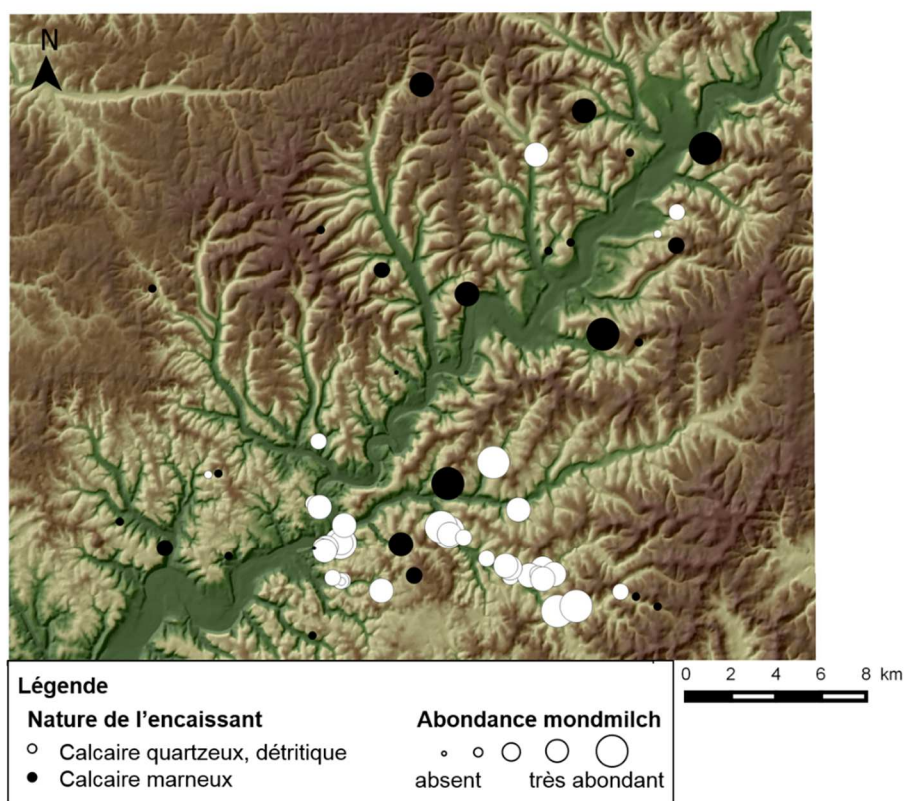


Figure 7. Représentation de la répartition géographique de l'abondance du mondmilch en fonction de la nature de l'encaissant.

-La troisième découpe concerne le sous-groupe de cavités qui ont un calcaire quartzeux et dont la circulation de l'eau est nulle. Cette découpe est induite par la variable 'exposition de l'entrée', qui distingue les grottes dont l'entrée est exposée au sud des autres. Bien que l'importance des variables confirmera que l'exposition de l'entrée est une variable importante, il n'est pas évident d'extraire une information pertinente à partir de cette variable difficile à interpréter.

Ayant conscience de la sensibilité des arbres, nous considérons également avec intérêt la mesure d'importance des variables qui est obtenue lors de cette analyse et qui est basée sur le mécanisme des variables substitués (Therneau et Atkinson 2015). La figure 8 présente ainsi pour l'arbre de décision de la figure 6a l'importance des variables et donc celles qui sont à prendre en considération dans cette étude. Nous pouvons constater que le développement karstique, ainsi que l'exposition de l'entrée (qui apparaît dans l'arbre de décision), sont également des variables décisives. Il semble que le mondmilch soit plus

abondant dans les cavités moins longues. En effet, les cavités qui présentent beaucoup de mondmilch (modalités ‘abondant’ et ‘très abondant’) ont un développement karstique moyen de 72 mètres contrairement à celles qui contiennent peu de mondmilch (modalités ‘absence’ et ‘rare’) dont le développement karstique moyen est de 97 mètres.

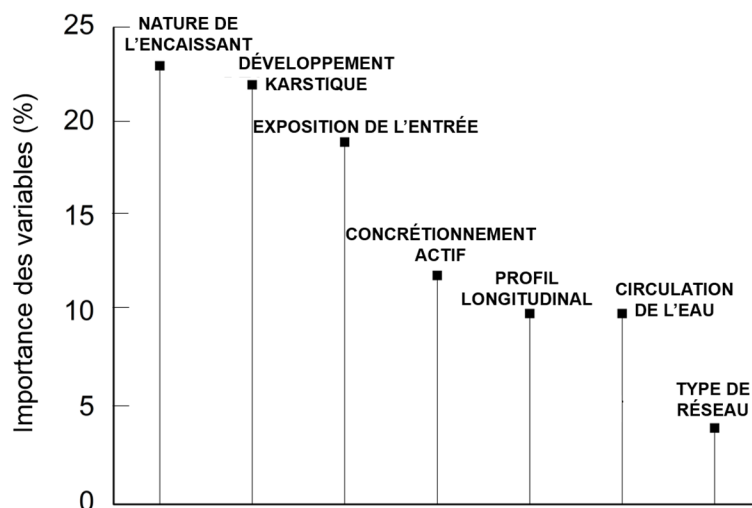


Figure 8. Importance des variables en % pour l’arbre de décision avec comme variable à expliquer la présence de mondmilch.

Explication de la présence et de l’abondance des coralloïdes

Les cavités qui présentent des coralloïdes sont moins nombreuses que celles qui présentent du mondmilch -quasiment la totalité- c’est pourquoi nous avons choisi d’examiner tout d’abord les variables qui influencent la présence des coralloïdes puis dans un second temps, de ne conserver que les cavités qui en renferment et voir pour celles-ci quelles variables peuvent expliquer l’abondance de ces concrétions. Afin de représenter l’arbre expliquant la présence des coralloïdes, les modalités ‘rare’, ‘peu abondant’, ‘abondant’ et ‘très abondant’ ont été codées de la même façon de manière à avoir deux seules modalités possibles correspondant à ‘présence’ et ‘absence’. L’arbre représenté sur la figure 9 permet de souligner les points suivants :

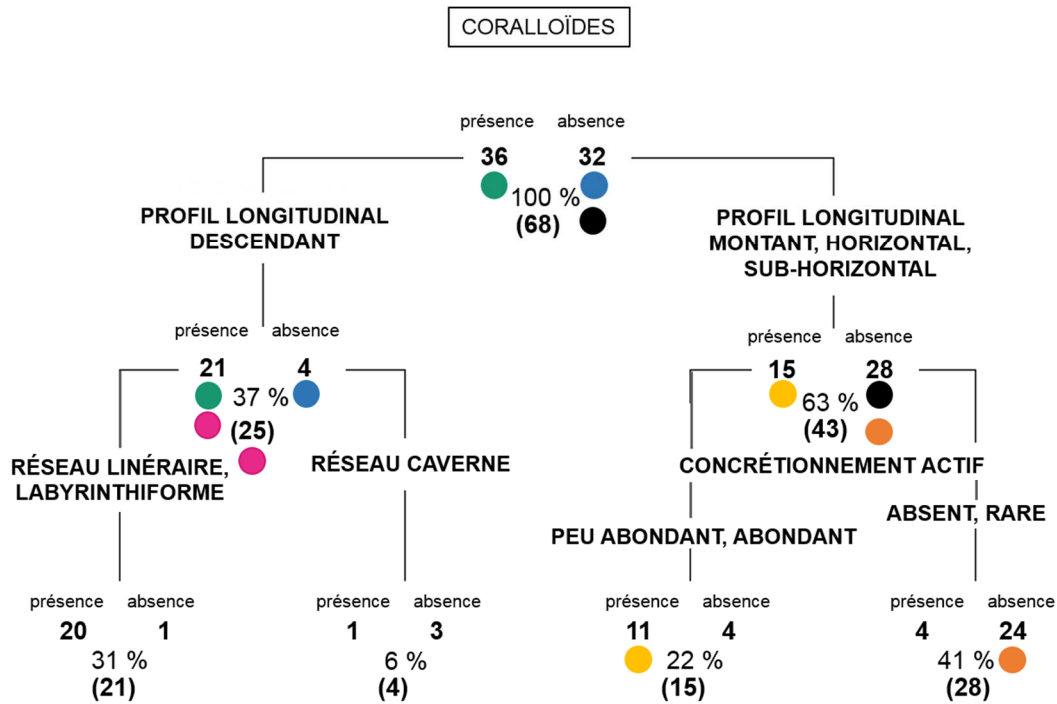


Figure 9. Arbre optimal de décision pour la présence des coralloïdes avec 4 feuilles terminales.

- Le premier facteur qui joue un rôle dans l'explication de la présence des coralloïdes au sein d'une cavité est le type de profil de la cavité. Parmi les cavités qui présentent des coralloïdes, 21 sur 36 soit 58% ont un profil descendant (branche de gauche, voir cercles verts sur la figure 9), ce qui est également illustré avec la figure 10a. De plus, seulement 12% (4/32) des cavités qui ne présentent pas de coralloïdes ont un profil de ce type (cercles bleus). Il est donc pertinent de s'intéresser à des cavités avec ce type de profil si l'on espère trouver des coralloïdes. En effet, si une cavité est descendante, alors il y a 21/25 soit 84% de chances qu'elle contienne des coralloïdes (cercles roses).

- Les 15/36 soit 42% de cavités restantes où l'on trouve des coralloïdes présentent donc un profil montant, subhorizontal ou horizontal (branche de droite). Dans ces cas-là, le second critère discriminant est l'importance du concrétionnement actif. En effet, parmi les 42% de cavités, 11 sur 15 soit 73 % présentent un concrétionnement actif relativement important (cercles jaunes). Cela signifie donc que si une cavité est montante ou horizontale, et que le concrétionnement est important, alors il y a 73% de chances qu'elle

contienne des coralloïdes. À l'inverse, 28/32 soit 88% des cavités qui ne renferment pas de coralloïdes ont ces types de profils (cercles noirs) et 24/28 soit 86% ont ce type de profil et un concrétionnement actif faible (cercles orange). La figure 10b illustre ce résultat.

Enfin, remarquons également que deux grottes à profil longitudinal non descendant et sans concrétionnement actif présentent des coralloïdes. Cette situation particulière qui attire notre intérêt concerne la grotte Basse (le Bugue) et la grotte du Menuisier (Valojoux).

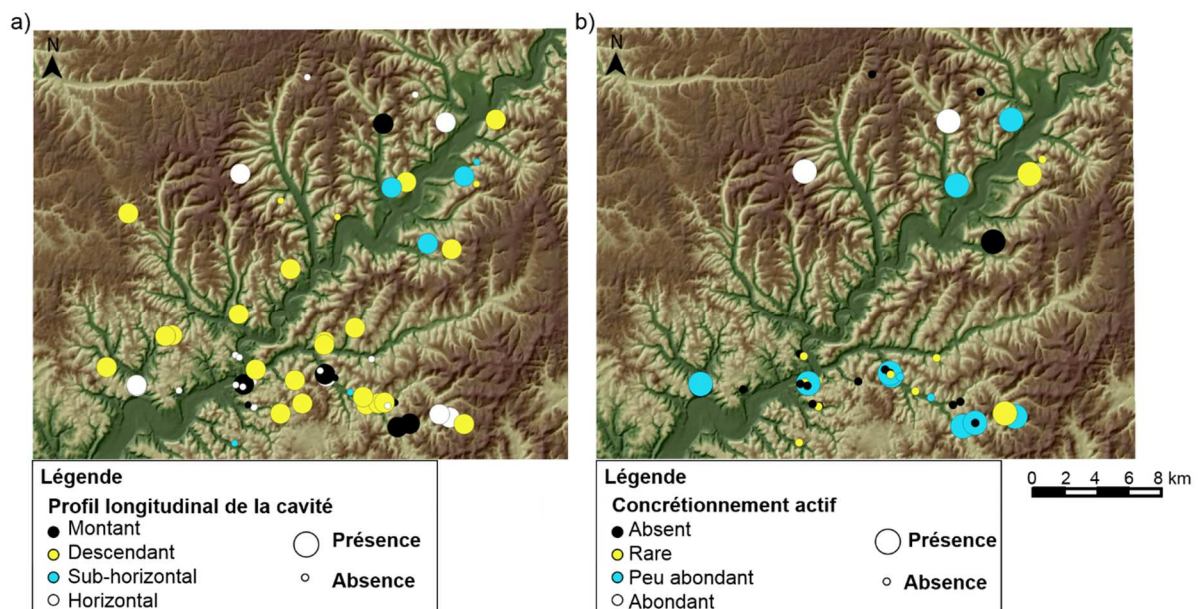


Figure 10. Représentation de la répartition géographique de la présence des coralloïdes. a) Sur l'ensemble des cavités en fonction du profil longitudinal ; b) Sur le sous-groupe des cavités dont le profil longitudinal n'est pas descendant, en fonction du concrétionnement actif.

Lorsque l'on examine maintenant les variables qui expliquent l'abondance des coralloïdes en ne considérant comme sous-ensemble que les 36 cavités qui en contiennent, l'arbre optimal est en fait la racine de l'arbre d'après le critère de complexité. Cela signifie qu'il n'existe aucune variable qui permet de mieux structurer les données. Dans ce cas, il est donc prudent d'accorder plus d'intérêt à l'importance des variables.

La figure 11 illustre l'importance des variables pour les deux arbres concernant les coralloïdes et met en évidence que la longueur du réseau karstique a une influence sur l'abondance des coralloïdes. En effet, plus le réseau est long, plus il y a de chances de trouver des coralloïdes. À titre de comparaison, la longueur moyenne du réseau pour les 31 grottes ne contenant que du mondmilch est égale à 43 mètres et elle est de 107 mètres pour les grottes contenant à la fois du mondmilch et des coralloïdes. Il apparaît également que le type de réseau de la cavité semble expliquer l'abondance des coralloïdes, à savoir qu'un réseau linéaire est plus favorable à la présence forte de ceux-ci.

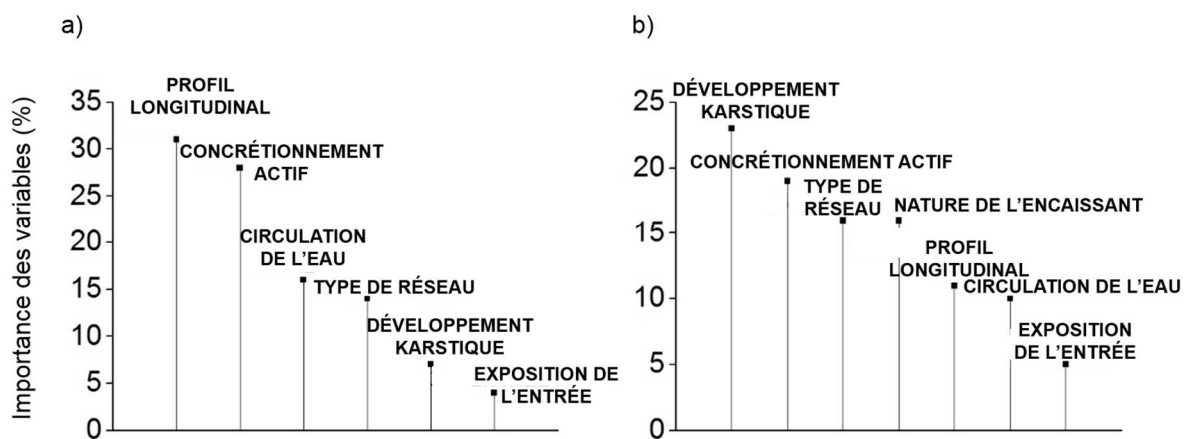


Figure 11. Importance des variables en %. a) Arbre expliquant la présence des coralloïdes ; b) Arbre expliquant l'abondance des coralloïdes.

Cela se vérifie si l'on observe malgré tout l'arbre de décision obtenu (Figure 12) : 72% (16/22) des cavités qui contiennent plus de coralloïdes que la modalité 'rare' sont de nature linéaire (cercles verts). Cette observation reste néanmoins à nuancer car les cavités qui présentent un réseau linéaire totalisent 61% des cavités dans ce corpus et ont donc tendance à être surreprésentées.

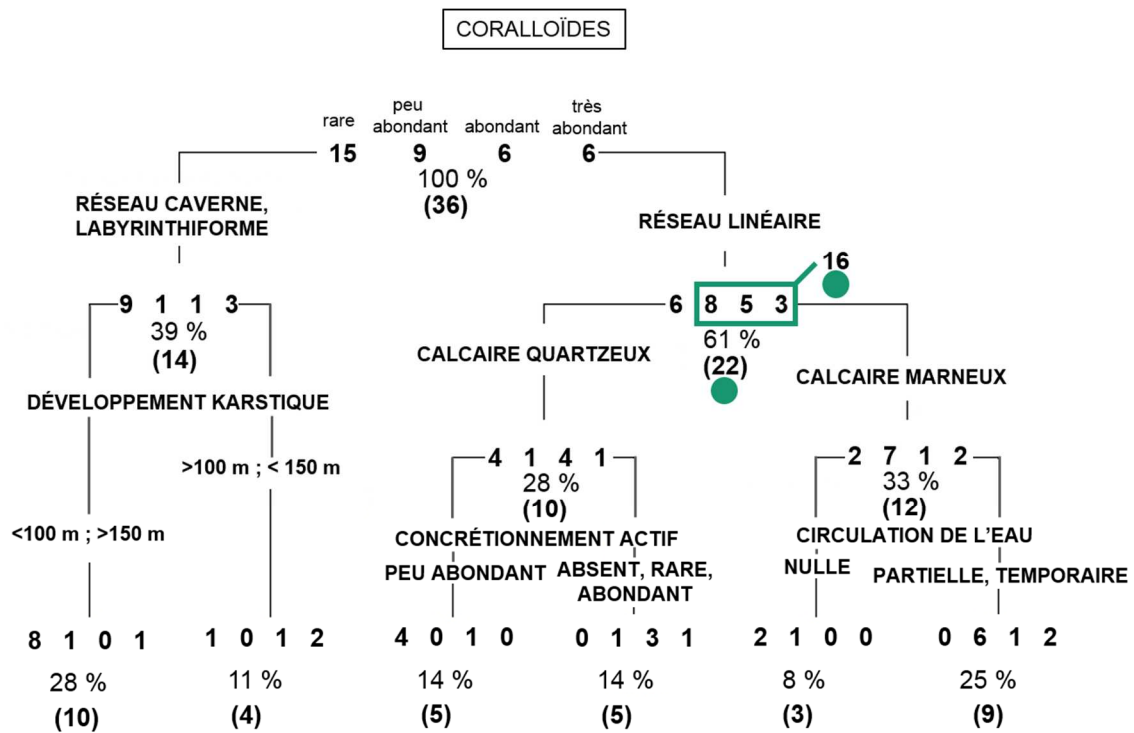


Figure 12. Arbre de décision pour l'abondance des coralloïdes.

Bilan

Pour conclure, parmi les arbres de décision présentés, il est déjà possible de dégager certaines tendances :

- Concernant le mondmilch, il semble que la caractéristique lithologique de l'encaissant calcaire soit un critère particulièrement important, à savoir qu'un calcaire gréseux est plus favorable à la présence de mondmilch. Cette thèse est observable pour 25 cavités sur 32.
- Concernant les coralloïdes, la morphologie de la cavité qui inclut le profil longitudinal et le type de réseau karstique, ainsi que la longueur du réseau, semble également jouer un rôle primordial. Les cavités linéaires, descendantes et à long développement karstique paraissent plus propices à la présence de coralloïdes.

La présence d'eau, critère qui s'exprime dans cette étude par les variables 'concrétionnement actif' et 'circulation de l'eau' est également un critère important pour les deux types de concrétionnements, ce qui était attendu et semble logique. Rappelons

que, pour le mondmilch, cette observation s'appuie sur un arbre comportant plus de feuilles que l'arbre optimal. Nous avons volontairement choisi de faire pousser l'arbre afin de tout de même mettre à jour le rôle de l'eau.

Bien que les observations tirées des arbres de décision soient nombreuses, cette technique nécessite de calculer un arbre par variable que l'on souhaite expliquer afin de répondre à une question donnée.

Une seconde approche a donc été adoptée, à savoir l'Analyse de Correspondances Multiples (ACM), car elle permet d'obtenir une visualisation simultanée des variables d'intérêt (présence de mondmilch et de coralloïdes) sur un même graphique, apportant ainsi une vision plus globale du jeu de données.

3. Analyse de Correspondances Multiples

L'Analyse de Correspondances Multiples peut être décrite simplement comme une Analyse en Composantes Principales (ACP) pour données qualitatives : elle permet d'analyser des relations entre de nombreuses variables qualitatives. Le principe de l'ACM repose sur la réduction de dimensionnalité et utilise des variables latentes pour décrire l'ensemble du jeu de données. Les variables et les observations sont alors projetées sur les variables latentes, et ce mode de représentation est un moyen de rechercher des corrélations via la proximité des points entre eux. (Lebart *et al.* 2006, Saporta 2011).

Les analyses ont été menées avec la fonction **MCA** du package **FactoMineR** (Husson *et al.* 2016).

Pour réaliser une ACM, il est nécessaire de préciser le rôle des variables qui peuvent être désignées comme actives ou supplémentaires. Les variables supplémentaires ne participent pas au calcul des variables latentes, mais peuvent être projetées graphiquement sur celles-ci lors de l'interprétation. L'ACM est une technique fréquemment utilisée pour des données liées à des questionnaires et, dans ce cas, les

variables qui renseignent sur les individus (profession, âge, sexe, etc.) et qui permettent d'aider à l'interprétation sont définies comme variables supplémentaires (Le Lan 2005). Dans notre cas, nous avons choisi de définir toutes les variables comme des variables actives. L'ACM est réalisée sur une matrice de 68 observations et 13 variables actives, la même qui a été utilisée pour les analyses avec les arbres de décision. De même que pour les arbres de décision, nous avons pris des précautions en ce qui concerne les modalités rares grâce à l'argument `level.ventil`. Cet argument a pour effet de remplacer de manière aléatoire la modalité rare par une autre modalité de la variable avec une probabilité proportionnelle aux effectifs de la modalité. Enfin, les quatre données manquantes de la variable 'présence autres altérations' sont imputées grâce à la fonction `imputeMCA` du package `missMDA` (Husson et Josse 2016), attribuant des valeurs de remplacements aux données manquantes par la convergence d'un algorithme d'ACM itérative.

Résultats

De nombreuses informations sont disponibles en sortie d'une ACM et nous nous sommes attachés à étudier les 10 premières composantes. En effet, à la différence d'une ACP où le diagramme des variances expliquées est utile pour déterminer le nombre de composantes à étudier car comportant la majorité de l'information, ce diagramme ne peut pas être interprété de la même façon pour une ACM étant donné que par construction les pourcentages d'inerties expliqués par chaque dimension sont toujours beaucoup plus faibles qu'en ACP (Chavent 2014). Ainsi, nous avons privilégié le rapport de corrélation de chaque variable sur chaque composante, et la contribution des variables actives comme indicateurs pour sélectionner les composantes à observer afin d'interpréter les données. La contribution des variables permet en effet d'avoir une idée de la liaison entre les variables et chaque composante, voir tableau 3.

Variables	Dimension									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NATURE DE L'ENCAISSANT	1.1	12.3	0.1	4.1	3.9	0.6	1.6	0.2	0.1	1.4
ORDRE DE CONFLUENCE	4.6	15.9	14.9	5.3	2.6	1.5	11.1	2.3	3.8	17.7
CIRCULATION DE L'EAU	17.6	3.0	17.2	0.3	4.2	0.1	2.6	0.1	8.6	0.9
MORPHOLOGIE DE LA CAVITÉ	5.8	6.4	9.6	2.0	1.1	6.3	2.9	19.5	2.2	0.2
PROFIL LONGITUDINAL	10.7	7.0	2.7	8.4	5.1	9.6	2.8	16.0	20.4	2.9
ORIENTATION	2.7	7.6	3.8	21.1	11.7	14.3	14.6	3.5	6.7	6.3
EXPOSITION DE L'ENTRÉE	1.6	7.9	3.7	20.2	8.0	0.9	2.8	12.5	8.0	4.1
CONCRÉTIONNEMENT ACTIF	15.9	4.6	12.6	1.2	3.5	16.2	10.6	0.7	1.4	14.6
ALTITUDE	3.4	15.3	11.1	12.5	9.8	12.7	10.1	2.5	3.7	9.8
DÉVELOPPEMENT KARSTIQUE	11.2	1.7	3.0	5.5	6.2	10.1	7.8	11.1	9.4	12.8
ABONDANCE DES ALTÉRATIONS	5.9	3.0	2.9	8.8	13.8	4.8	9.0	16.9	17.6	22.5
ABONDANCE DU MONDMILCH	1.4	12.8	3.0	4.2	9.4	3.6	20.3	3.4	12.1	3.0
ABONDANCE DES CORALLOÏDES	18.1	2.6	15.5	6.4	20.9	19.3	3.7	11.3	5.8	3.8

Tableau 3. Contribution en pourcentage de chaque variable du jeu de données en fonction de la dimension. Surlignées en rouge, les contributions significatives sur les deux premières dimensions.

Si toutes les dimensions ont été étudiées, bon nombre d'entre elles n'enrichissent pas la discussion car les résultats ne sont ou pas significatifs, ou pas interprétables, c'est pourquoi nous nous attachons ici à détailler uniquement les résultats obtenus sur les deux premières dimensions qui sont les plus facilement interprétables. Dans un premier temps, pour une interprétation sommaire, il est préconisé de sélectionner les variables qui présentent les valeurs numériques les plus fortes. Nous pouvons remarquer que les variables ayant les contributions les plus importantes sur la composante 1 (en rouge dans le tableau 4) sont la circulation de l'eau, le profil longitudinal de la cavité, le concrétionnement actif, la longueur du réseau et l'abondance des coralloïdes. Comme cette dernière est ici une variable d'intérêt, nous observons en détail la contribution des modalités respectives aux variables contributives sur cette composante (tableau 4a). En effet, pour une interprétation plus fine, ce sont les modalités dont la contribution est supérieure à son poids qu'il est préconisé d'observer, le poids d'une modalité étant défini par $p = \text{effectif de la modalité} / (\text{nombre d'observations} * \text{nombre de variables})$. Prenons l'exemple de la variable 'circulation de l'eau' : la modalité 'nulle' est prise par 28 observations, la modalité 'partielle' par 26 observations et la modalité 'temporaire' par 14 observations, leurs poids respectifs sont 3.2, 2.9 et 1.6. C'est pourquoi, en comparant aux contributions, ce sont les modalités 'nulle' et 'temporaire' de la variable qui sont

considérées avec intérêt. Bien sûr, plus la contribution est élevée, plus l'interprétation est aisée.

Dimension 1		
Variable	Modalité	Contribution
CIRCULATION DE L'EAU	nulle	9.0
	partielle (percolation)	1.3
	temporaire	7.3
PROFIL LONGITUDINAL	montante	0.8
	descendante	5.6
	sub-horizontale	0.2
	horizontale	4.2
CONCRÉTIONNEMENT ACTIF	absence	9.5
	rare	0.2
	peu abondant	3.3
	abondant	2.9
DÉVELOPPEMENT KARSTIQUE (en m)	0-50: A	5.8
	50-100: B	1.9
	100-150: C	1.8
	+150:D	1.7
ABONDANCE DES CORALLOÏDES	absence	9.3
	rare	1.9
	peu abondant	2.3
	abondant	2.7
	très abondant	1.9

Dimension 2		
Variable	Modalité	Contribution
NATURE DE L'ENCAISSANT	calcaire marneux	5.1
	calcaire quartzeux, détritique	7.2
ORDRE DE CONFLUENCE	1	0.0
	4;5	8.6
	6	0.1
	vallée sèche	7.2
ALTITUDE (en m)	< 120: B	3.6
	120-140: C	3.7
	140-160: D	0.0
	160-180: E	3.4
	> 180: F	4.5
ABONDANCE DU MONDMILCH	absence-rare	5.3
	peu abondant	1.1
	abondant	5.3
	très abondant	1.1

Tableau 4. Contribution des modalités correspondantes aux variables les plus contributives. a) Sur la composante n°1 ; b) Sur la composante n°2. En gras, les contributions supérieures au poids des modalités, surlignées en rouge celles très largement supérieures au poids.

D'après le tableau 4a, les contributions les plus élevées sur la composante n°1 expliquent l'absence des coralloïdes pour les cavités où l'eau est absente (circulation de l'eau nulle et concrétionnement actif absent) et qui ont un faible développement karstique. La représentation graphique des coordonnées de ces modalités qui montre des valeurs négatives (coordonnées calculées d'après l'analyse factorielle appliquée à la matrice des profils-colonnes centrés, c'est-à-dire au nuage des modalités), est tout à fait cohérente puisque l'on remarque que les projections de ces modalités sont regroupées, ce qui témoigne d'une forte association entre elles (voir encadré sur figure 13). De plus, ces dernières sont situées de façon opposée sur la dimension 1 (axe horizontal) à la modalité 'profil descendant', ce qui est effectivement en accord avec ce qui a été vu avec les arbres de décisions à savoir que le profil descendant d'une cavité est lié à la présence forte de

coralloïdes. En procédant de la même façon, nous pouvons constater que la composante n°2 explique à la fois la présence forte de mondmilch ou au contraire son absence par la nature lithologique de l'encaissant, l'ordre de confluence et l'altitude (tableau 4b). En revanche, les contributions des modalités ne permettent pas d'aller plus loin dans l'interprétation. Il faut pour cela observer les projections des modalités sur l'axe n°2 (voir ellipses sur figure 13). Cela nous permet d'affirmer, pour le corpus considéré dans cette étude, que l'absence de mondmilch est expliquée par la nature marneuse de l'encaissant calcaire et une altitude élevée de la cavité (supérieure à 180 mètres) alors que la présence de mondmilch est expliquée par la nature détritique de l'encaissant calcaire et une altitude plus faible de la cavité (inférieure à 120 mètres). La variable 'ordre de confluence' n'est pas facilement interprétable ici.

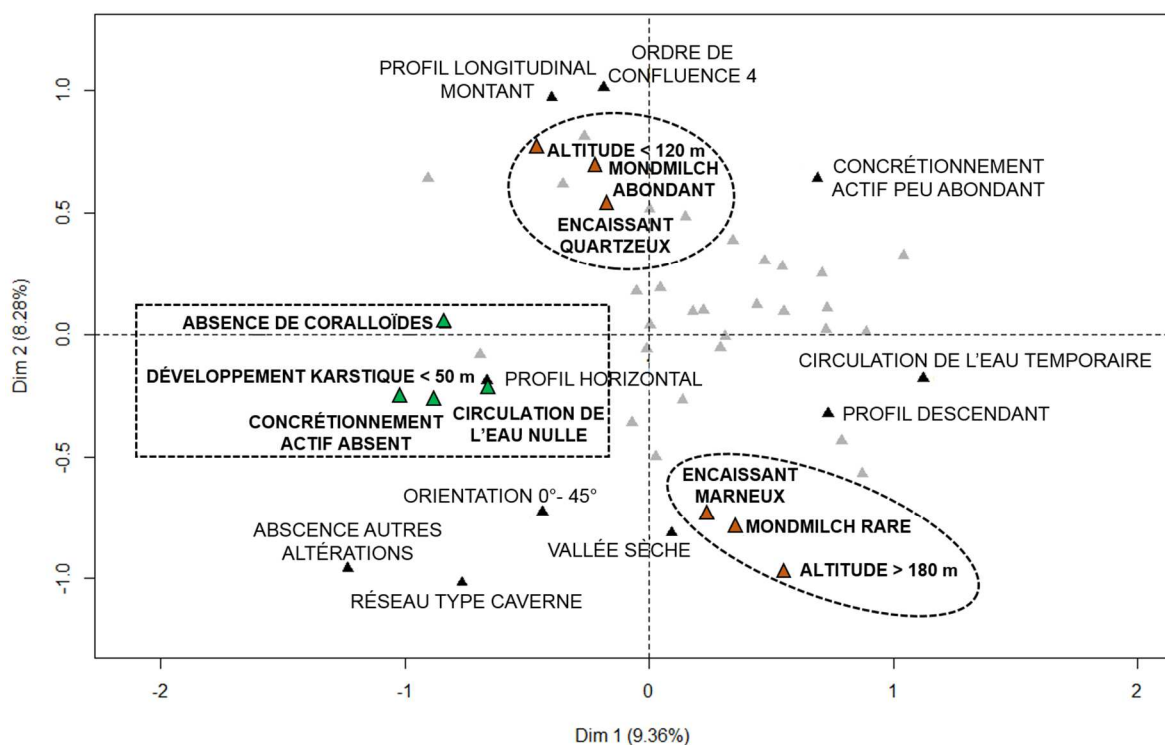


Figure 13. Projection sur les dimensions 1-2 des 20 modalités les plus contributives (données centrées).

Bilan

L'analyse en correspondances multiples nous permet de conclure que l'absence de coralloïdes est fortement liée à un faible développement karstique de la cavité (inférieur à 50 mètres) et à une présence en eau faible. De plus, l'ACM indique que la faible présence de mondmilch est corrélée à un encaissant de nature marneuse et une altitude supérieure à 180 mètres par opposition à un encaissant quartzeux et une altitude inférieure à 120 mètres qui sont des caractéristiques propices à la présence de mondmilch dans une cavité. Par la variable géologie pour le mondmilch, les variables 'développement karstique', 'présence d'eau' et 'profil de la cavité' pour les coralloïdes, l'ACM vient ainsi confirmer les résultats obtenus avec les arbres de décision.

L'ACM a mis en évidence que l'altitude s'avère être un paramètre qui influence la présence de mondmilch, information qui n'a pas été révélée par les arbres de décision. La vérification à l'aide des données brutes montre que l'altitude moyenne des cavités dont la présence de mondmilch est qualifiée par la modalité 'rare' est de 156 mètres, de 151 mètres pour la modalité 'peu abondant' et de 144 mètres, à la fois pour les modalités 'abondant' et 'très abondant'.

4. Discussion

Dans le cas du mondmilch, il a été mis en évidence que sa présence est plus forte dans les cavités dont l'encaissant est détritique par rapport à celles qui présentent un encaissant de type crayeux et marneux. Les calcaires crayo-marneux sont poreux mais peu perméables tandis que les calcaires détritiques le sont plus. Le contraste lithologique entre les deux types de calcaire se traduit par une différence de perméabilité en termes d'hydrogéologie (Peyraube 2011). Nous pouvons formuler l'hypothèse que la différence de substrat mise en évidence est en réalité liée à la porosité, et par extension au rôle de l'eau dans la présence plus ou moins forte du mondmilch, étant donné qu'elle s'infiltrerait plus facilement dans un calcaire gréseux que marneux. Néanmoins, la différence de

substrat peut également se situer au niveau de la composition chimique et minéralogique. De plus, la présence d'aspérités sur les parois peut être la conséquence de morphologies et de duretés différentes entre les types d'encaissant.

Dans les cas où du mondmilch est tout de même présent dans des grottes qui sont développées dans des calcaires crayo-marneux, nous pouvons supposer qu'un autre type de porosité peut éventuellement permettre l'arrivée d'eau tels que les joints de bancs et les fissures. Par ailleurs, nous avons vu que d'autres critères pouvaient jouer un rôle comme la longueur de la cavité ou l'exposition de l'entrée.

Ces résultats peuvent être mis en relation avec les hypothèses de formation présentées dans le chapitre 2, à savoir un mécanisme purement physico-chimique, un mécanisme bioinduit ou un processus résultant de la combinaison des deux. Il semble difficile d'écarter l'une ou l'autre des hypothèses. En effet, la nature assez poreuse de l'encaissant est totalement en accord avec une forte implication de l'eau, ce qui permet d'envisager le mécanisme de précipitation abiotique.

De plus, la simple mise en évidence de l'influence de la nature de l'encaissant ne nous permet pas non plus d'exclure l'hypothèse des microorganismes. L'étude de Sallstedt *et al.* (2014) démontre que les biofilms présents dans la grotte de Tjuv-Antes (Suède) sont largement majoritaires sur les parois en dolérite par rapport aux parois granitiques et ils suggèrent ainsi le rôle primordial du type d'encaissant sur la présence des microorganismes.

Concernant les coralloïdes, le profil, la longueur et le type de réseau de la cavité sont des caractéristiques qui informent sur le mouvement des fluides de la cavité (air et CO₂). En effet, la circulation de l'air et les échanges thermiques entre la cavité et l'extérieur, à l'origine du fonctionnement climatique des cavités, sont directement liés à leur profil ainsi qu'à leur longueur (Malaurent *et al.* 2011). De plus, nous avons vu que la présence de l'eau, qui se traduit ici par le concrétionnement actif et la circulation de l'eau dans la cavité au moment de la prospection, apparaît comme facteur secondaire dans la présence

des coralloïdes, d'autant plus lorsque la cavité est ascendante. Il peut être tentant d'établir un lien avec le profil de la cavité et d'affirmer que les grottes ascendantes sont propices à la condensation. En effet, dans une grotte ascendante, l'air chaud en provenance de l'extérieur entre plus facilement, monte, reste piégé et dans le cas où il est plus chaud que la paroi, génère de la condensation. Malgré tout, nous prenons bien garde ici à ne pas généraliser car le fonctionnement climatique des cavités dépend d'autres facteurs (voir chapitre 4) qui n'ont pas été pris en compte dans cette étude statistique et donc le lien entre condensation et profil de la cavité n'est pas forcément direct.

Ce sont donc des facteurs qui relèvent de la géologie, et qui pour certains sont liés aux conditions climatiques au sein de la grotte, qui ont été mis en évidence par les analyses statistiques. Les facteurs liés à la géologie comme le rôle de la nature de l'encaissant sur la présence de mondmilch nous sont utiles afin de comprendre les mécanismes à l'origine de la présence des concrétionnements. Il a en effet clairement été mis en évidence, autant pour le mondmilch que pour les coralloïdes, que l'eau joue un rôle fondamental dans la présence de ces faciès. La question essentielle qu'il est nécessaire de traiter afin d'identifier les mécanismes est celle de son origine. L'eau d'infiltration est bien sûr supposée jouer un rôle bien plus important que l'eau de condensation.

Du point de vue de la conservation des grottes ornées, aucune action de nature préventive ne pourra être employée afin de parer les effets des facteurs de nature géologique. Au contraire, en plus de mettre en lumière des mécanismes qui influencent ou induisent le développement des concrétionnements, il est réaliste de penser que les facteurs liés au climat et à la présence d'eau peuvent être modifiés au cours du temps. Parmi les 13 variables sélectionnées, aucune des caractéristiques ayant un impact sur le climat (longueur du réseau, type de profil) ne peut évoluer et ce sont seulement celles relatives à l'hydrologie qui ont pu varier au cours des dernières années. D'autres facteurs (qui n'ont pas été intégrés ici) ayant un impact sur les échanges entre la cavité et l'extérieur, peuvent être modifiés, comme par exemple la couverture de sol au-dessus de la cavité.

Selon la nature de cette couverture (route ou forêt par exemple), les échanges sont différents. De plus, les facteurs liés au climat et à la présence d'eau sont soumis à d'éventuels changements sur des échelles de temps plus ou moins grandes, et le réchauffement climatique global pourrait aussi être l'une des sources de variation de ces paramètres à l'avenir.

D'un point de vue des méthodes statistiques employées, l'ACM a confirmé les résultats obtenus sur les arbres de décision concernant la présence du mondmilch, soulignant notamment le rôle de l'encaissant. Il en est de même pour les coralloïdes et le lien avec le type de profil de la cavité.

De plus, l'ACM a particulièrement mis en exergue l'absence de coralloïdes dans les cavités sèches (à la fois circulation d'eau nulle et concrétionnement actif absent). En revanche, la longueur du réseau et le rôle de l'eau sur la présence du mondmilch dans une cavité n'ont pas été mis au jour aussi clairement par l'ACM que par les arbres de décision. La lecture des résultats d'une ACM est en effet moins aisée que celle d'un arbre de décision. En revanche, dans une ACM, toutes les variables jouent le même rôle et aucune n'est privilégiée par l'analyse, il n'y a donc pas de risque que de l'information reste occultée comme cela peut être le cas avec les arbres de décision. De plus, une analyse par ACM s'effectue sans a priori sur le jeu de données car c'est uniquement lors de l'interprétation que l'on regarde les variables d'intérêt par rapport aux autres qui les expliquent, alors qu'il est nécessaire de réaliser un arbre de décision pour chaque variable que l'on souhaite expliquer. Dans notre cas, l'utilisation conjointe de ces deux outils afin d'explorer la base de données se montre donc utile et performante.

Enfin, cette étude statistique a permis d'identifier des cas particuliers à l'instar de la grotte de Maillole II qui vont à l'encontre des grandes tendances mises en évidence, comme par exemple le fait que la présence d'eau favorise la présence de mondmilch ou

de coralloïdes. Il est nécessaire de les garder à l'esprit lorsqu'il s'agit de la conservation des grottes ornées car cela signifie que certaines salles qui peuvent paraître préservées et sèches peuvent tout de même être un terrain de développement de concrétionnements.

Il est remarquable que sur l'ensemble du corpus étudié, il n'y ait qu'une seule grotte qui ne présente ni mondmilch, ni coralloïdes, ce qui signifie que ces faciès sont très répandus dans les grottes. Pour cette raison, les points qui semblent déterminants pour l'étude des faciès de mondmilch et de coralloïdes, révélés par l'étude statistique vont être approfondis à l'aide de l'étude détaillée d'une seule cavité, où les deux faciès se font face. En effet, la suite de ce manuscrit ne traitera que de la grotte laboratoire, qui a servi pendant ces trois années de thèse de terrain d'étude privilégié. L'instrumentation de cette grotte par des capteurs de température dans l'air et dans la roche va par exemple nous aider à comprendre si elle est sujette à la condensation. Ce point sera abordé plus en détail au cours du chapitre 4, dont une partie traitera du climat dans la grotte laboratoire.

Chapitre 4.

La grotte laboratoire pour l'étude du matériau dans son environnement

Après la présentation du site d'étude, le présent chapitre a pour vocation de préciser l'environnement des faciès étudiés. Pour cela, le fonctionnement climatique de la cavité sera détaillé et des analyses de l'eau d'infiltration vont permettre de dégager des premières tendances sur le fonctionnement hydrologique de la cavité. Par la suite, quelques éléments chronologiques seront mis en parallèle avec des analyses des isotopes stables de l'oxygène et du carbone afin d'apporter des éléments sur les conditions de formations des faciès.

I. De la sélection à la caractérisation de la grotte laboratoire

1. Le besoin et la sélection

1.1. Le besoin

L'étude approfondie du mondmilch et des coralloïdes n'est envisageable que sur un site avec peu de contraintes et de restrictions, où il est non seulement possible de réaliser des mesures directement sur le terrain mais aussi, et avant tout, de pouvoir faire des prélèvements à analyser en laboratoire. La nécessité d'effectuer ces travaux dans une grotte non ornée s'est donc naturellement imposée, et ce depuis plusieurs années, au sein des équipes de recherche travaillant à Lascaux ou à Chauvet et confrontées à cette problématique (Ferrier *et al.* 2012, Ferrier *et al.* 2016). L'idée de pouvoir mener des recherches dans une grotte non ornée n'est pas inédite et certaines grottes, que l'on qualifie ainsi de grottes laboratoires, existent déjà en Europe, comme par exemple en Suisse avec la grotte de Milandre où l'interaction entre l'eau et le système karstique a particulièrement été étudiée (Perrin *et al.* 2003).

Dans notre cas, la région concernée par la recherche d'une grotte laboratoire est le bassin versant de vallée de la Vézère en Dordogne pour les raisons exposées au chapitre précédent. La démarche de sélection d'une grotte laboratoire est délicate et le point

crucial réside dans le fait qu'elle doit être comparable aux grottes ornées des environs afin de pouvoir, à terme, y transposer en partie les conclusions établies.

1.2. La sélection

À partir de ce constat, des démarches effectuées dès 2008 ont été consacrées à la recherche d'une grotte laboratoire. L'article de Lacanette *et al.* (2013) retrace parfaitement la prospection qui a mené à la sélection de la grotte laboratoire de Leye tout en replaçant cette démarche dans le contexte et la problématique de la conservation des grottes ornées à l'origine de ce travail. C'est pourquoi nous allons seulement brièvement présenter l'approche qui a été adoptée et qui s'est déroulée en trois temps.

Tout d'abord, les caractéristiques essentielles que devait posséder la grotte laboratoire ont été recensées et hiérarchisées selon leur importance. Ces critères peuvent être regroupés en deux volets distincts portant d'une part sur la représentativité par rapport aux grottes ornées (nature géologique de l'encaissant de la grotte, abondance et type d'altération présents, etc.) et d'autre part sur un aspect d'ordre technique et logistique (dimension de la grotte, accessibilité, possibilité de raccordement électrique, etc.). Ensuite, à partir de la base de données des cavités constituée par Norbert Aujoulat (Aujoulat 2002), une présélection a été réalisée en écartant les grottes qui ne répondaient pas aux critères jugés fondamentaux comme par exemple l'étage géologique. À l'issue de cette étape de réflexion, une trentaine de grottes a été présélectionnée. Chacune de ces cavités a ensuite été visitée et la prospection, qui s'est déroulée sur deux années, a été effectuée en veillant à trouver le site respectant le maximum de critères préétablis. C'est ainsi que la grotte de Leye, située dans la commune de Marquay et au cœur du bassin versant de la Vézère, zone particulièrement riche en cavités karstiques, a été sélectionnée. Elle constitue depuis 2010 un lieu d'étude privilégié (Figure 14). C'est dans cette cavité que l'ensemble du travail présenté par la suite a été réalisé.

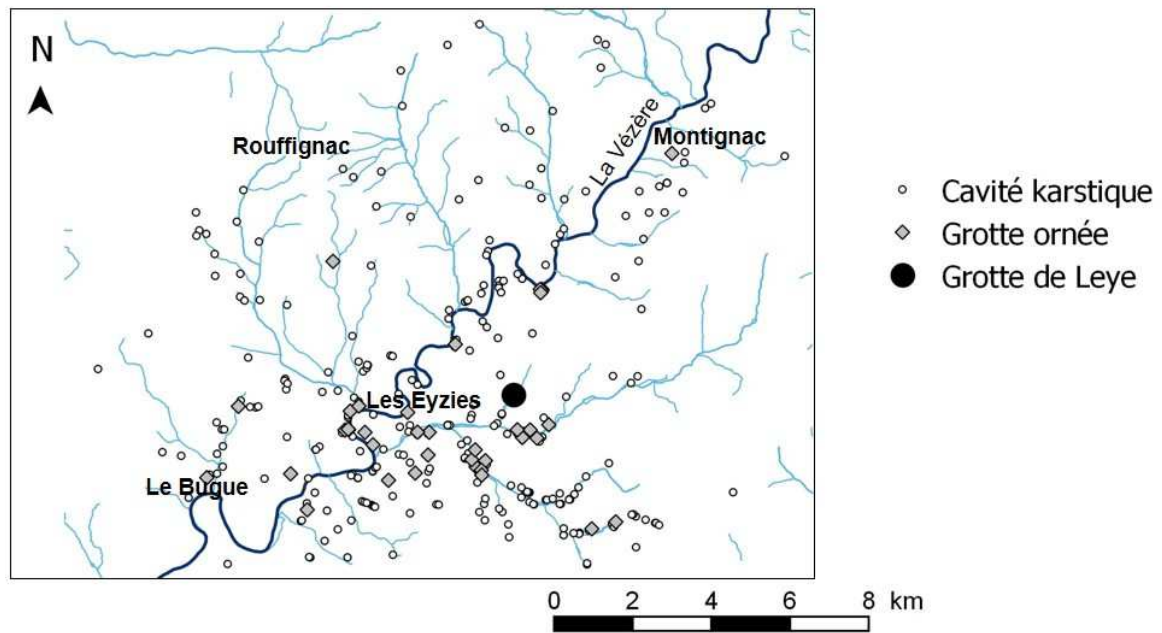


Figure 14. Répartition des cavités karstiques du bassin versant de la Vézère ainsi que des grottes ornées et localisation de la grotte de Leye (d'après Aujoulat, 2002).

2. Description de la grotte de Leye

2.1. Les caractéristiques géologiques

La grotte de Leye se situe dans une forêt de feuillus, à 30 mètres au-dessus de la petite Beune, affluent de la Beune qui se jette dans la Vézère (Figure 14). L'accessibilité de la grotte depuis la route est facile et nécessite une courte marche d'approche.

Son orientation N90° à N100° suit quasiment la direction tectonique majeure de la région, à savoir la faille des Pyrénées Nord 110°. Comme l'illustre la topographie (Figure 15), la grotte de Leye est une petite cavité qui se développe sur environ 50 mètres de l'Entrée jusqu'au Fond et qui possède une seule entrée orientée vers l'ouest. Elle est de type labyrinthiforme, constituée de plusieurs galeries parallèles qui suivent la même orientation N90° à N100°, et si l'on prend en compte l'ensemble de ses ramifications la longueur totale du réseau est d'environ 130 mètres. De plus, c'est une cavité dite cutanée, c'est-à-dire proche de la surface, dont la profondeur varie entre 4 et 12 mètres. Sur la

première partie de son développement, elle est descendante – de l'Entrée à la Cathédrale – puis elle devient sub-horizontale. La hauteur de plafond varie de 0.5 à 6 mètres sur l'ensemble du réseau. Ainsi, Leye présente bien les caractéristiques typiques des grottes de la vallée de la Vézère, caractéristiques qui ont guidé les chercheurs tout au long du processus de sélection, à savoir qu'elle est superficielle, descendante puis sub-horizontale. Enfin, au niveau géologique, la notice de la feuille de Sarlat-La-Canéda de la carte géologique au 1/50 000ème du BRGM (Capdeville et Rigaud 1987) indique qu'elle se situe dans un calcaire du Coniacien moyen-supérieur. Nous avons vu auparavant que ce calcaire correspond à un calcaire gréseux bioclastique au niveau de sa nature lithologique.

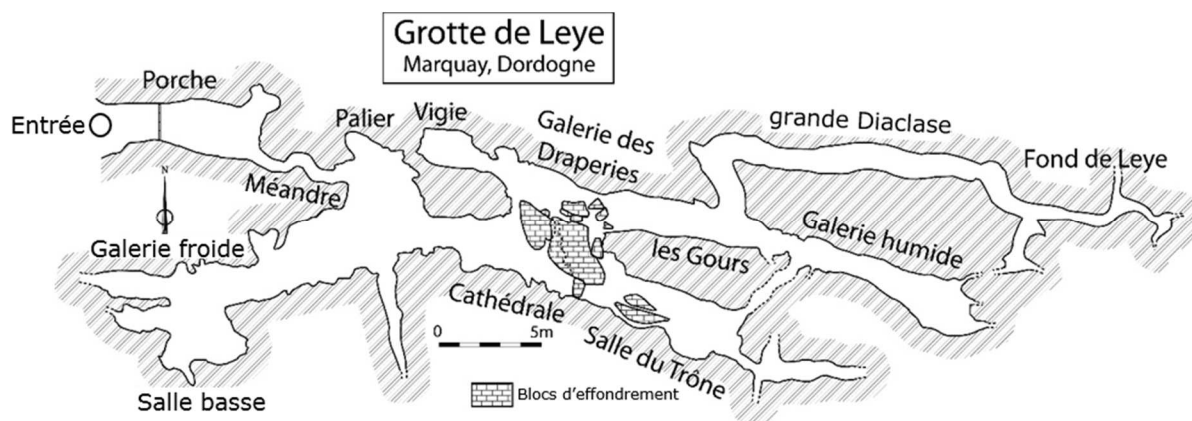
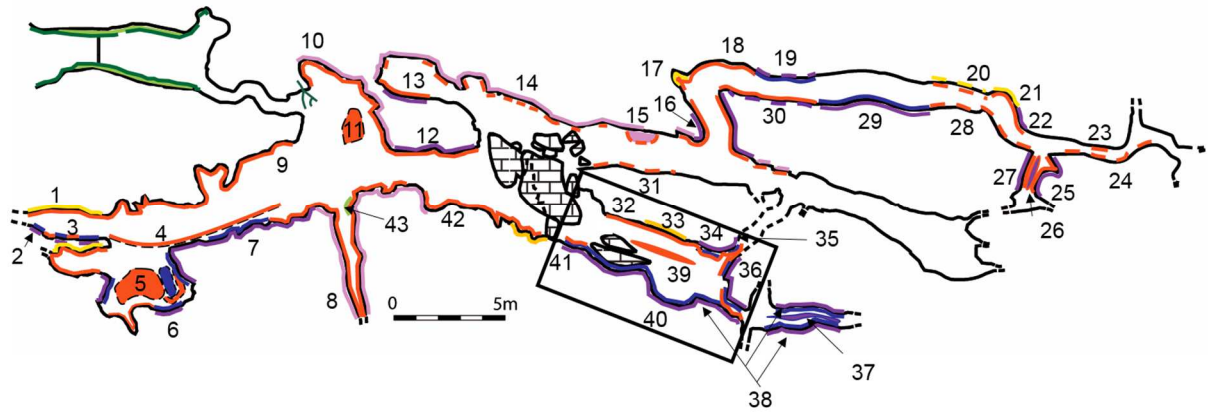


Figure 15. Topographie de la grotte de Leye.

2.2. Présence des concrétions

La grotte de Leye présente à la fois mondmilch et coralloïdes et la cartographie des faciès selon la légende mise en place lors de la prospection des cavités par Mathieu Bosq et Bastien Chadelle exposée dans l'annexe 1 permet d'observer leur répartition dans la grotte (Figure 16).



Légende

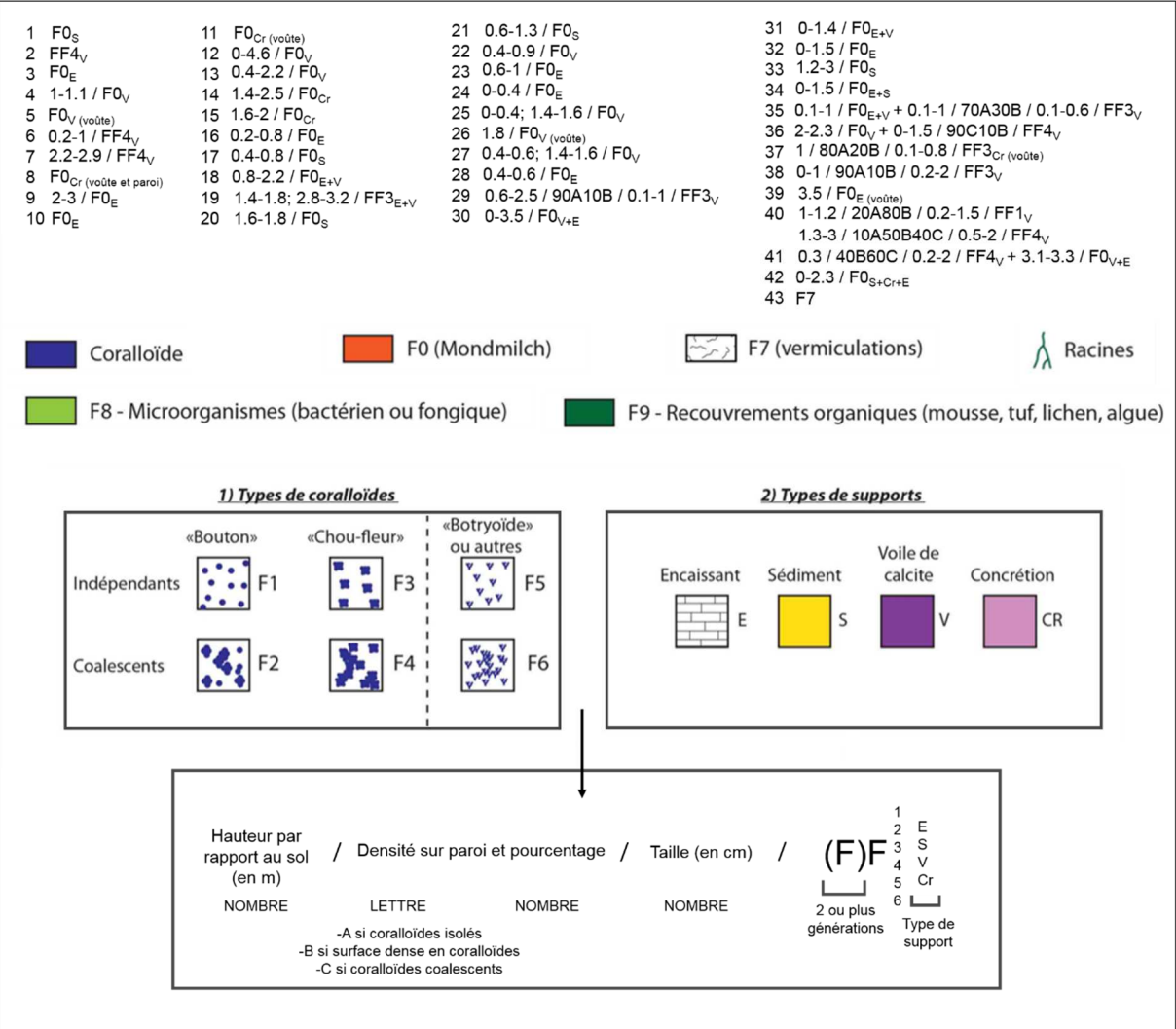


Figure 16. Répartition des faciès coralloïdes et mondmilch dans la grotte de Leye et localisation de la Salle du Trône (encadré noir), lieu d'étude privilégié.

Le faciès majoritaire dans la grotte de Leye est le mondmilch, présent dans toutes les salles de la grotte excepté la Galerie humide. Le mondmilch se trouve principalement sur

les parois et il ne semble pas y avoir de hauteur préférentielle quant à sa localisation. En effet, il est parfois niché en hauteur à plus de 2 mètres (Méandre, Salle du Trône) et se développe aussi depuis le sol (Cathédrale, Fond de Leye, grande Diaclase, etc.). Il est également présent sur divers endroits de la voûte (Galerie froide, Palier, Salle du Trône, Fond de Leye). Dans la grotte de Leye, le mondmilch se développe en partie sous forme de bandes horizontales dont la largeur est comprise entre 0.2 et 1 mètre mais aussi sous forme de plages verticales, démarrant à partir de joints de stratification. Le type de support est variable car le mondmilch se situe essentiellement sur l'encaissant et sur voile de calcite mais, à certains endroits, il peut se trouver directement sur des concrétions (au niveau des Gours par exemple) ou sur des sédiments en formant des bandes horizontales discontinues (Galerie froide). La figure 17 présente l'aspect du mondmilch dans ces différents endroits et met en évidence la variabilité spatiale de ce faciès à l'échelle de la grotte. Selon les endroits, le revêtement de mondmilch est épais, comme sur certaines concrétions au niveau des Gours (Figure 17 e-f), ou très fin, inframillimétrique, comme cela est observable dans la Galerie froide (Figure 17 g-h).



Figure 17. Variabilité des supports du mondmilch à l'échelle de la grotte. a) et b) Sur sédiments dans la grande Diaclose (point 21 fig.16) ; c) et d) Sur voile de calcite dans la grande Diaclose (point 30 fig.16) ; e) et f) Sur concrétions au niveau des gours (point 15 fig.16) ; g) et h) Sur encaissant et voile de calcite dans la Galerie froide (point 9 fig.16). Clichés L. Bassel.

Les coralloïdes sont quant à eux présents de manière plus localisée dans la grotte de Leye. Ils sont répartis entre la Galerie froide, la Salle basse, la Salle du Trône et la grande Diaclase et sont plus fréquemment présents en bas de paroi. À seulement trois endroits, des coralloïdes sont observables entre 2 et 3,5 mètres de hauteur par rapport au sol, et certains recouvrent la voûte à l'extrémité de la Salle du Trône. Deux types de coralloïdes se distinguent, les coralloïdes de type « bouton » et ceux de type « chou-fleur » qui peuvent être indépendants ou coalescents (Figure 18). Pour autant, au sein d'un même type, la morphologie de surface est très variable. En particulier, certains coralloïdes de type « chou-fleur » présentent une surface aciculaire (Figure 18b, voir zoom), alors que d'autres ont une surface régulière.

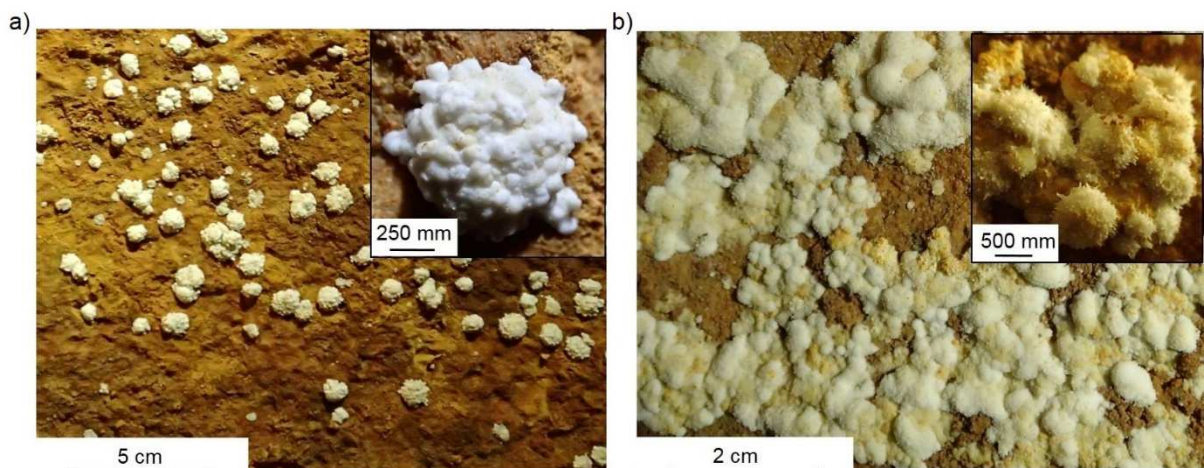


Figure 18. Les deux types de coralloïdes présents dans la grotte de Leye, au niveau de l'alcôve de la Salle du Trône (point 40 de la figure 16). a) Type « bouton » ; b) Type « chou-fleur » coalescent à surface aciculaire. Clichés L. Bassel.

Dans la grotte de Leye, les coralloïdes sont essentiellement développés sur un voile de calcite, avec de rares exceptions comme dans la grande Diaclase ou dans l'alcôve de la Salle du Trône où le support est l'encaissant. La figure 19 illustre la variabilité des coralloïdes à l'échelle de la grotte.



Figure 19. Variabilité du faciès coralloïdes à l'échelle de la grotte. a) et b) Coralloïdes de type « chou-fleur » coalescents sur voile de calcite dans la grande Diaclyse (point 29 fig.16) ; c) et d) Coralloïdes de type « chou-fleur » indépendants sur voile de calcite dans la grande Diaclyse (point 19 fig.16) ; e) et f) Coralloïdes de type « chou-fleur » coalescents sur voile de calcite dans la Galerie froide (point 7 fig.16). Clichés L. Bassel.

Enfin, remarquons que le modeste volume de la Salle du Trône, située à 25 mètres de l'Entrée, présente à la fois des coralloïdes et du mondmilch, répartis de façon organisée sur les deux parois qui se font face (encadré noir sur figure 16). La Salle du Trône constitue ainsi un terrain d'investigation idéal et correspond au lieu où se concentre l'essentiel des recherches actuellement.

2.3. Présentation de la Salle du Trône

La répartition organisée des faciès dans la Salle du Trône est d'autant plus surprenante que les parois sont distantes d'à peine trois mètres l'une de l'autre (Figure 20).



Figure 20. Photographie de la salle du trône avec le mondmilch présent sur la paroi nord (à gauche) et les coralloïdes présents sur la paroi sud (à droite). Cliché et montage S. Konik.

Le mondmilch se retrouve sur la paroi nord, sous la forme d'un revêtement blanc à surface irrégulière et mamelonnée. Dans la Salle du Trône, comme dans le reste de la cavité, le mondmilch se développe sur des supports variables, que ce soit sur des placages résiduels de sédiments d'un ancien remplissage, sur un voile de calcite recouvrant le calcaire, ou directement sur l'encaissant calcaire. Il forme principalement une bande subhorizontale haute de 20 cm située en milieu de paroi bien qu'il s'étende aussi latéralement vers le bas et vers le haut. L'épaisseur du revêtement de mondmilch est variable pouvant être inframillimétrique au plus fin puis atteindre au maximum 5 mm par endroits. Au niveau de la bande horizontale, elle est plus importante sur les bords qu'en son cœur.

Face au mondmilch se trouvent les coralloïdes, localisés sur la paroi sud. Quelques-uns sont par ailleurs observables à l'endroit où les deux parois se rejoignent (point 35 sur la figure 16). La plupart du temps, les coralloïdes se sont développés sur un voile de calcite qui recouvre l'encaissant calcaire. Dans la Salle du Trône, la majorité des surfaces

couvertes par les coralloïdes sont denses, voire présentent des amas coalescents. Seule une zone (point 38 sur la figure 16) est occupée par des coralloïdes isolés. Leur taille est comprise entre 0.1 et 2 cm et leur teinte varie entre le blanc et l'orangé.

Avant de se focaliser sur la caractérisation des faciès de la Salle du Trône, ce qui sera l'objet de la partie 2 de ce manuscrit, attachons nous maintenant à préciser l'environnement dans lequel se trouvent les coralloïdes et le mondmilch.

3. Fonctionnement climatique de la cavité

3.1. Intérêt de l'étude des conditions climatiques dans la grotte de Leye

Le volet du suivi climatique de la grotte de Leye est assuré par Delphine Lacanette (I2M, UMR 5295 CNRS), et la présente partie a seulement pour vocation de mentionner les points les plus notables. Pour des informations plus complètes, le lecteur pourra se référer à l'Habilitation à Diriger les Recherches de Delphine Lacanette présentée en 2016 qui présente une synthèse de l'enregistrement des données climatiques de la grotte de Leye au cours de ces dernières années (Lacanette 2016). Il a déjà été mentionné au cours du premier chapitre que le suivi des conditions climatiques actuelles à proximité ainsi qu'à l'intérieur des grottes étudiées est une pratique systématique dans le cadre de la conservation préventive. Il est pourtant légitime de se demander dans quelle mesure la connaissance sur le climat actuel peut apporter des éléments de réponse dans notre cas, quant à la formation des faciès calcitiques étudiés, alors même que l'on ne peut pas attester que ces derniers évoluent à l'heure actuelle. L'intérêt est de préciser le fonctionnement de la cavité par la caractérisation des échanges actuels avec l'extérieur. Cela nécessite une fine connaissance sur le climat extérieur actuel et sur celui à l'intérieur de la cavité (Lismonde 2002, Bourges *et al.* 2006, Malaurent *et al.* 2011). Il est fondamental de rappeler ici que les échanges thermiques entre l'extérieur et l'intérieur d'une cavité se réalisent à travers l'épikarst, et lorsqu'il y en a, via les entrées existantes

et ouvertes sur l'extérieur. Il existe donc deux modes de transfert, considérés respectivement comme indirect (évolution saisonnière lente) et direct (évolution saisonnière rapide). Lorsque l'échange thermique entre une cavité et l'extérieur se réalise uniquement à travers l'épikarst (dans le cas d'une grotte fermée comme Lascaux), la température moyenne annuelle de la cavité tend vers la température moyenne annuelle de l'extérieur. La transmission de l'onde thermique dans l'épikarst s'effectue de la même façon sous des conditions climatiques relativement proches. C'est pourquoi, les modalités d'échanges entre la cavité et l'extérieur déterminés aujourd'hui peuvent être transposables pour l'ensemble de l'Holocène. Sur des concrétions qui se forment à l'Holocène, la connaissance sur le climat actuel a donc un sens. Au-delà, la compréhension du fonctionnement climatique d'une cavité relève de la paléoclimatologie et repose sur la modélisation des échanges. C'est notamment l'étude des spéléothèmes, des carottes glaciaires, des pollens et des foraminifères contenus dans les carottes marines qui sert à la reconstitution des paléoenvironnements et des paléoclimats.

3.2. Le climat extérieur

3.2.1. Contexte régional

Le climat de la Dordogne, qui se trouve à l'interface entre le climat océanique Aquitain et le climat montagnard du Massif Central, est caractérisé par des hivers plutôt doux (3.5°C en moyenne en janvier) et des températures estivales peu élevées (21.5°C en moyenne en juillet), caractéristiques d'un climat tempéré. La température moyenne annuelle est aux alentours de 12°C avec, localement, des variations en fonction de l'altitude. De plus, l'alternance entre pluie et soleil au sein d'une même journée est fréquente, signe d'un climat peu stable. Concernant la pluviométrie, les saisons les plus humides sont l'hiver et le printemps, l'été étant généralement sec. La pluviométrie annuelle moyenne est de 860 mm et situe ainsi la Dordogne entre les zones les plus sèches (moins de 600 mm de précipitations) et les zones de montagne (plus de 2000 mm de

précipitations). Ici encore, la pluviométrie est variable selon l'altitude et n'est donc pas uniforme à l'échelle de la Dordogne. Pour de plus amples informations, de nombreuses données climatiques concernant la Dordogne sont collectées et archivées par Météo France¹³.

3.2.2. À proximité de la grotte

Dès la mise en place des premiers capteurs de températures dans la grotte de Leye à l'automne 2011, une station météo a été installée au-dessus de la grotte. Pendant cinq ans, les températures enregistrées ont été comparées à la station Météo France située dans la commune des Eyzies-de-Tayac-Sireuil et ont montré qu'elles étaient tout à fait comparables. De ce fait, la température au-dessus de la grotte n'est plus mesurée à l'heure actuelle et ce sont les données de la station de Météo France qui sont utilisées.

La grotte de Leye étant ouverte vers l'extérieur, les échanges thermiques se produisent non seulement à travers l'épikarst mais aussi par l'entrée. C'est pourquoi les variations de températures à l'entrée de la cavité influencent directement les gradients thermiques créés. Afin de mesurer précisément la température et de mieux quantifier les échanges de la grotte avec l'extérieur, deux capteurs de température ont donc été installés en 2015, l'un dans le sol et le second sur un arbre juste devant l'entrée.

3.3. Données sur le climat à l'intérieur de la grotte de Leye

3.3.1. Instrumentation avec des capteurs

Depuis l'automne 2011, l'instrumentation de la grotte de Leye avec des capteurs de CO₂ et de température a permis l'enregistrement en continu de données, avec un pas de mesure de dix minutes. Des capteurs ont été ajoutés au fur et à mesure des projets, modifiant la configuration à plusieurs reprises. Actuellement, la cavité est équipée de cinq centrales d'acquisition avec un total de 4 capteurs de CO₂ et 40 capteurs de

¹³ Données en accès libre : <http://www.meteo.fr/meteonet/meteo/pcv/cdm/dept24/cdm2.htm#1>

température (dont 2 à l'extérieur). Parmi les 38 capteurs se trouvant à l'intérieur de la grotte, 26 mesurent la température de l'air et 12 mesurent la température de la roche. L'emplacement de ces capteurs est indiqué par la figure 21 et repose sur des choix effectués en amont :

- l'instrumentation de l'entrée a pour vocation de mieux décrire les échanges avec l'extérieur. Cette volonté se traduit également par l'implantation de trois capteurs de température à l'entrée du méandre (un au sol, et un couple air/roche au niveau de la voûte) puis deux à sa sortie (un au sol, un au niveau de la voûte). La connaissance de deux gradients de température, l'un à l'entrée du méandre, l'autre à la sortie, permettra ainsi d'affiner la compréhension des échanges, notamment lors des changements climatiques saisonniers.

- L'instrumentation renforcée de la Salle du Trône (depuis l'automne 2015) et notamment de la paroi gauche est destinée à apporter des éléments sur les conditions environnementales régnant aujourd'hui à proximité des faciès étudiés. Les couples air/roche ont été renforcés afin de mieux cerner les périodes de possible condensation. En effet, la mise en évidence de phases de condensation est cruciale car ce processus fait partie des hypothèses expliquant la formation des faciès étudiés. Concernant le mondmilch, sa présence sous la forme d'une longue bande horizontale sur la paroi nord de la Salle du Trône a conduit à l'installation d'un gradient vertical de mesure à l'aide de trois couples de température air/roche. Ces derniers ont été positionnés le long de la paroi nord (au-dessus, sur, et au-dessous de la bande de mondmilch) pour localiser d'éventuelles zones de condensation préférentielle.

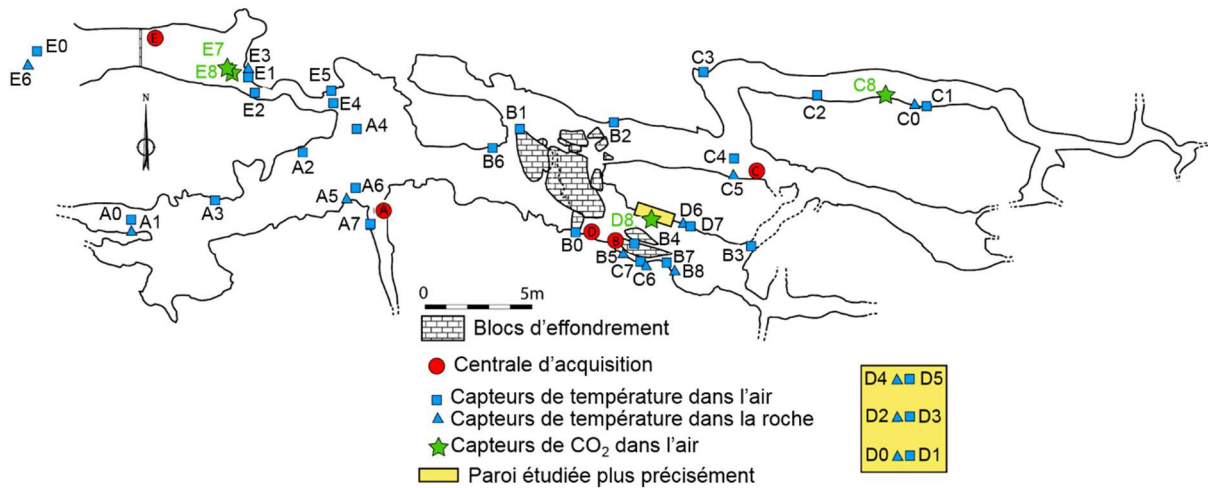


Figure 21. Position en juin 2017 de l'ensemble des capteurs de température et de CO₂ répartis dans la grotte de Leye. (Lacanette 2016).

3.3.2. Fonctionnement climatique

L'enregistrement de la température et du taux de CO₂ sur trois cycles complets (printemps 2012-printemps 2015) est représenté sur la figure 22.

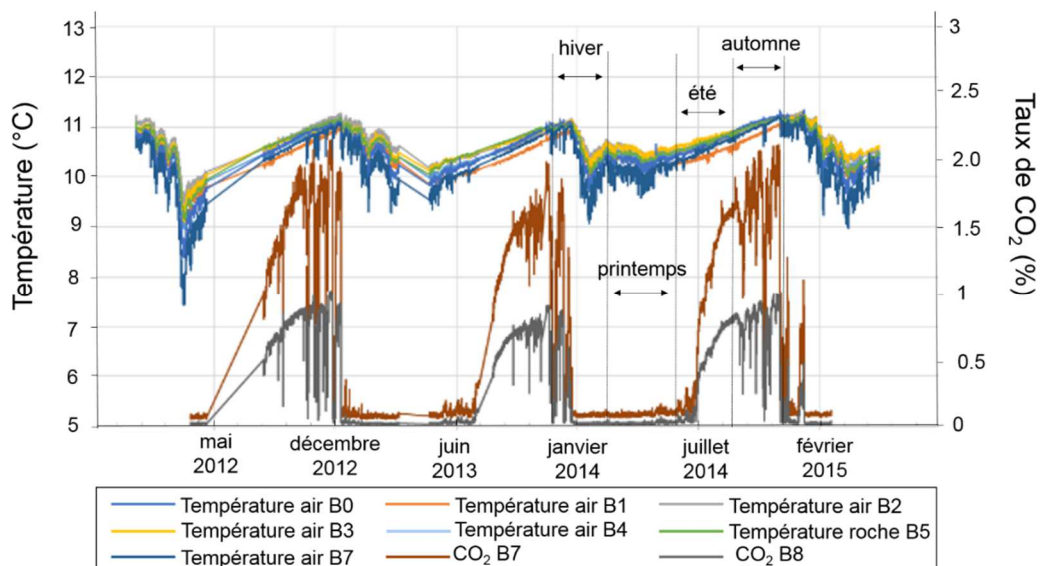


Figure 22. Évolution de la température et du taux de CO₂ entre septembre 2011 et juillet 2015. (Lacanette 2016).

Au sujet des capteurs de CO₂ B7 et B8, précisons qu'il s'agit de deux capteurs positionnés dans la salle du Trône jusqu'en 2015 (entre les capteurs B0 et B5), et qui ont depuis été installés à l'entrée (E7 et E8). La multiplication des capteurs de CO₂ n'a pas été rendue

possible pour des questions de limitation en alimentation électrique. La différence des taux de CO₂ mesurée entre les deux capteurs s'explique par leur positionnement : B7 se situait en partie basse (valeurs les plus élevées), B8 en partie haute (valeurs plus faibles). À partir de la figure 22, nous pouvons déjà remarquer que la grotte présente des variations saisonnières : à la fin du printemps, les températures et le taux de CO₂ augmentent alors qu'ils diminuent à partir de l'automne. Dans la salle du Trône par exemple (capteur B4), la température de l'air la plus basse est mesurée au mois de mars et la plus élevée entre la fin du mois d'octobre et le début du mois de novembre. De plus, la température moyenne annuelle dans la grotte de Leye se situe entre 10.5°C et 11°C. Elle est plus basse que la température moyenne extérieure, ce qui est la conséquence de la pénétration de l'air extérieur, dès que celui-ci est plus froid. L'alternance jour/nuit influence la température de l'intérieur de la cavité en hiver, et ce jusqu'en mars, car il y a des échanges avec l'extérieur. Les larges oscillations visibles sur les courbes de température pendant les mois d'hiver témoignent des variations journalières de la température extérieure, permettant la pénétration de l'air dans la cavité. En effet, lors de cette période, l'air intérieur est plus chaud que l'air extérieur. Par ailleurs, à cette période, le taux de CO₂ dans la cavité est très faible car l'air est renouvelé en permanence. L'été en revanche, aucune oscillation n'est observée au niveau de la température, ce qui est normal puisque la cavité est alors isolée de l'extérieur. Le taux de CO₂ augmente et l'absence de ventilation peut mener à des taux élevés. Si l'on regarde plus finement l'évolution du taux de CO₂ au cours d'un cycle, ce sont les périodes de charge et de décharge qui méritent d'être commentées. Prenons l'exemple de la décharge de CO₂ qui a été particulièrement rapide lors de l'année 2014 (Figure 23). Lorsque la différence de température entre l'air intérieur et l'air extérieur est positive, l'air plus froid de l'extérieur pénètre dans la cavité et la ventile. En septembre 2014, la vidange de CO₂ s'est réalisée en 4 jours seulement, la quantité de CO₂ mesurée dans la grotte de Leye passant de 2% à 0.2%. Cette décharge, et il en est de même pour la charge, présente des oscillations à

l'échelle jour/nuit car l'évolution du taux de CO₂ dans la grotte est très liée aux données extérieures.

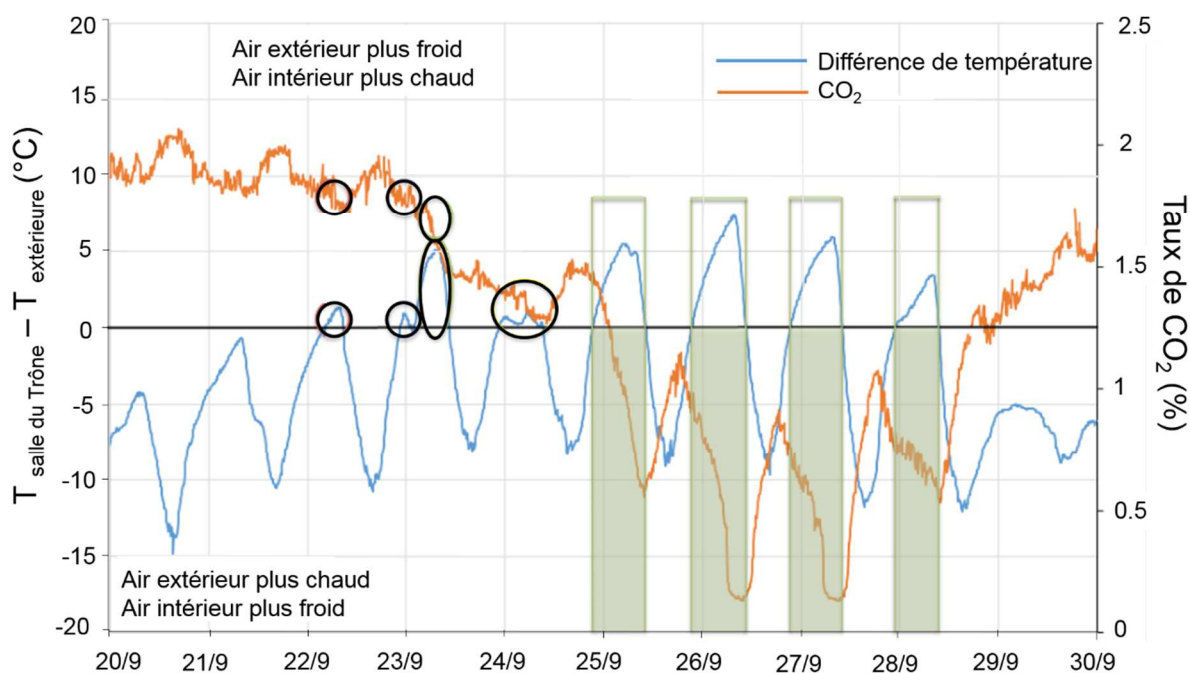


Figure 23. Comparaison de l'évolution de la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur avec celle du taux de CO₂ entre le 20 et le 30 septembre 2014. (Lacanette 2016).

Le fonctionnement climatique de la grotte de Leye est tout à fait classique et représentatif des grottes de la vallée de la Vézère qui ont le plus souvent un morphotype similaire, de type descendant (Faimon *et al.* 2012, Houillon 2016). Toutefois, pour les grottes dont l'entrée est fermée, comme c'est par exemple le cas avec la grotte de Lascaux, les échanges thermiques ne se font plus qu'à travers l'épikarst, ce qui entraîne un comportement différent (Lacanette *et al.* 2007).

Les données issues des couples de température air/roche montrent, comme attendu, que les fluctuations des températures de la roche sont plus faibles que celles de l'air. Lorsque la température de l'air est plus élevée que celle de la roche alors le phénomène de condensation peut se produire à la surface de la paroi. À la surface du grand bloc d'effondrement situé entre la Cathédrale et la galerie des Draperies (figure 21), des gouttes d'eau sont souvent observées. Comme le bloc est en grande partie décroché de la

voûte et de l'encaissant, nous supposons qu'il s'agit d'eau de condensation, mais l'absence de capteurs ne permet pas de l'attester. En revanche, sur les parois nord et sud de la Salle du Trône, les données de température air/roche ne montrent pas de périodes favorables à la condensation sur les années de suivi. Les futurs enregistrements vont permettre de venir valider ou infirmer ces premiers résultats.

Bilan

La grotte de Leye est une grotte dont les échanges avec l'extérieur revêtent un caractère saisonnier : l'été elle est isolée de l'extérieur et présente un fort taux de CO₂ alors qu'à partir de l'automne et pendant l'hiver, l'air de l'intérieur de la grotte est constamment renouvelé. Nous avons vu que la charge et la décharge de CO₂ se font sur quelques jours seulement. Ce fonctionnement est classique et caractéristique de nombreuses cavités de Dordogne. À Leye, compte tenu de la dimension modeste de la cavité, il a été considéré que l'équipement en capteurs est actuellement suffisant pour comprendre son fonctionnement climatique. Il existe d'autre part une contrainte imposée par la limitation en consommation électrique, liée à la distance conséquente entre les centrales d'acquisition localisées dans la grotte et le compteur électrique.

4. Eau d'infiltration

Leye est une grotte que l'on peut qualifier de sèche car elle est dépourvue de concrétionnement actif tout au long de l'année. Ce n'est seulement qu'à la suite d'épisodes pluvieux importants que les gours sont mis en eau et que quelques stalactites se mettent à goutter au niveau de la Galerie des Draperies, des Gours et de la Galerie humide. De manière encore plus exceptionnelle, des stalactites sont actives dans la zone en sortie du Méandre, avant la Cathédrale. Les parties actives sont donc très localisées. Peu de fenêtres temporelles sont propices aux prélèvements d'eau destinés à des analyses géochimiques puisqu'une quantité importante doit pouvoir être prélevée (environ 1 L).

L'étude de l'eau dans la grotte de Leye n'est donc pas aisée à mettre en œuvre, d'autant plus qu'elle demande une grande disponibilité aux personnes impliquées étant donné que les missions de prélèvements ne peuvent pas être programmées à l'avance. Face à ces difficultés, l'analyse de l'eau dans la grotte de Leye a été quelque peu mise de côté lors du démarrage de ce travail de thèse. Pourtant, conscients de l'importance du rôle de l'eau dans la genèse des faciès étudiés, une campagne de prélèvements a été réalisée, en collaboration avec Nicolas Peyraube, hydrogéologue au sein du département Génie Civil et Environnemental de l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (I2M). Les prélèvements se sont déroulés avec succès (présence d'eau en quantité suffisante) en mars 2017, aboutissant à l'analyse géochimique de trois prélèvements. Celle-ci a été réalisée par Guillaume Lorette (I2M). La présentation des résultats qui va suivre repose donc sur trois prélèvements, ce qui est peu, mais suffisant pour donner une première idée sur la nature de l'eau d'infiltration de la grotte de Leye. Bien sûr, ces analyses demandent à être étayées par de futurs prélèvements, nécessitant un suivi des périodes de précipitations, afin de préciser le fonctionnement hydrogéologique du système.

4.1. Prélèvements

Les trois échantillons d'eau collectés en mars 2017 proviennent des gours de la Galerie humide (prélèvements Gours 1 et Gours 2) et de la stalactite située à proximité de la station n°2 (Figure 24). De plus, un prélèvement d'eau dans le ruisseau qui se trouve au pied de la colline où se situe la grotte (un bras de la Petite Beune), a été collecté en mars 2013. À chaque emplacement, l'eau a été récoltée dans deux flacons distincts. Le premier (contenance de 500 mL) sert à effectuer directement les mesures qui doivent être effectuées sur le terrain, c'est-à-dire la mesure de la conductivité électrique, le pH, la température de l'eau et la saturation en oxygène. Ces mesures sont réalisées avec un multimètre WTW 3320 de Hach Lange. Le second flacon (contenance de 500 mL) est destiné aux analyses géochimiques en laboratoire : bicarbonate (Titrino de Metrohm), anions (50 mL filtrés à 0,45 μm) et cations (50 mL filtrés à 0,45 μm et acidifiés avec de

l'acide nitrique 0,1N). Les analyses en laboratoire destinées à mesurer les concentrations en cations (sodium, potassium, magnésium et calcium) et en anions (fluorure, chlorure, nitrite, sulfate, nitrate, phosphate) sont réalisées sur un chromatographe Dionex ICS 1500. La limite de détection avec cet appareil est d'environ 0.1 mg/L.

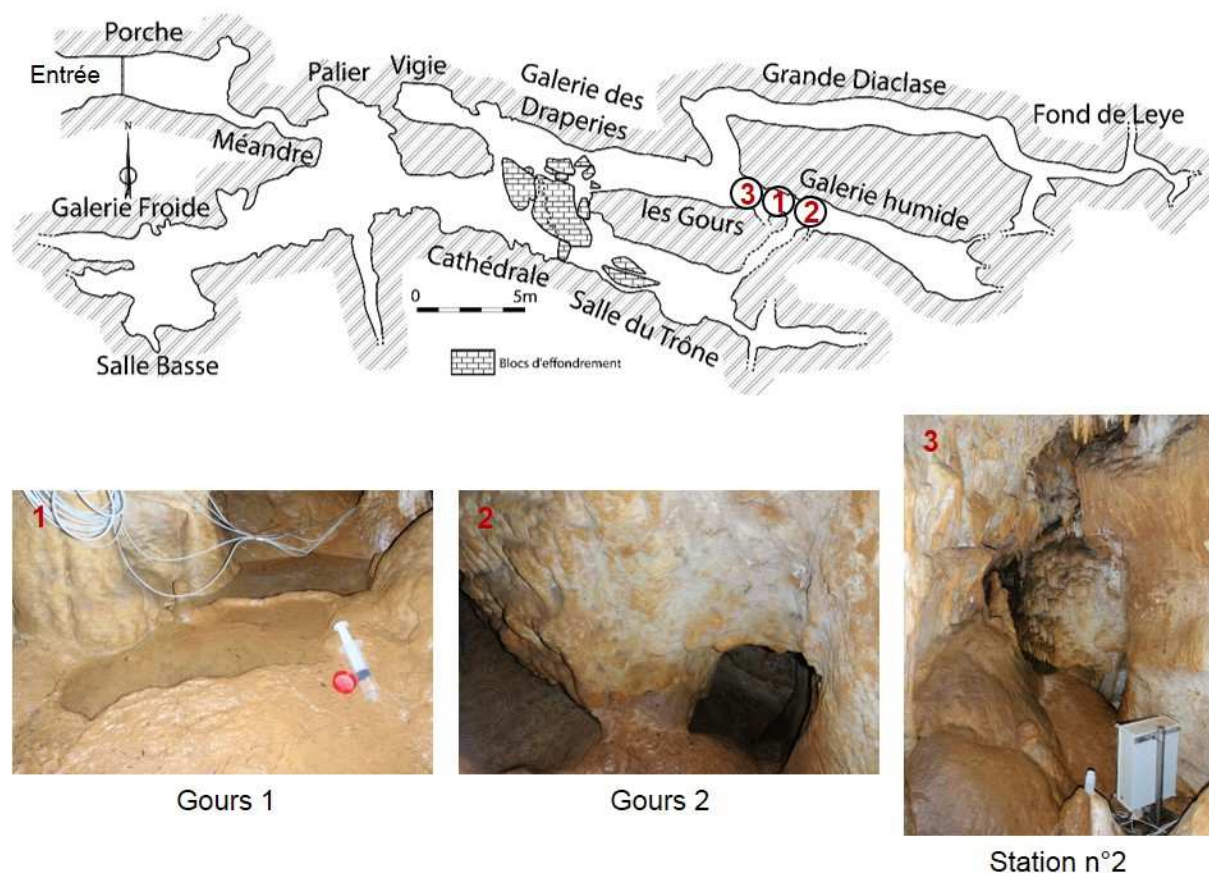


Figure 24. Localisation des prélèvements d'eau dans la grotte de Leye. Les chiffres correspondent aux emplacements des prélèvements : 1 fait référence aux Gours 1 ; 2 aux Gours 2 et 3 à la station n°2.

4.2. Résultats d'analyses

4.2.1. Données géochimiques

À partir des mesures qui ont été collectées sur le terrain, il déjà est possible de proposer quelques commentaires sur l'eau d'infiltration de la grotte de Leye (tableau 5). D'une part, la température de l'eau qui s'égoutte de la stalactite, au niveau de la station n°2

(11.9°C) et qui indique la température du massif dans lequel l'eau a séjourné, est ici plus élevée que celle de la cavité, dont la température moyenne varie entre 10.5°C et 11°C (voir partie climat). La température de l'eau des gours (11.4°C) se situe quant à elle entre la température de massif et celle de la cavité, ce qui n'est pas surprenant puisqu'elle réside déjà dans l'environnement de la grotte depuis un certain temps. D'autre part, la mesure de la conductivité permet de faire la distinction entre les eaux des gours et celle qui est immédiatement issue du massif car cette dernière est plus conductrice. La conductivité électrique étant reliée de façon linéaire à la concentration en bicarbonates présents dans l'eau (Peyraube 2011, Rossi et Lozano 2016), cela signifie que les bicarbonates sont encore très présents dans l'eau gouttant de la stalactite, alors que dans les gours le bicarbonate a déjà un peu précipité. Le pH étant lui aussi lié à la concentration en ions bicarbonates, il est cohérent qu'il soit plus acide pour la stalactite que pour l'eau des gours.

En ce qui concerne les mesures géochimiques, les trois prélèvements d'eau d'infiltration analysés ont une signature très similaire, ce qui permet de déduire une origine commune (tableau 5). La minéralisation est essentiellement bicarbonatée calcique, dominée par les ions Ca^{2+} et les ions HCO_3^- comme l'illustre le diagramme de Piper (Figure 25b). Lorsque l'on examine plus en détail, il faut s'intéresser à la relation entre le chlorure et sodium. Ces ions ont majoritairement une origine océanique et sont donc apportés par les pluies. Le rapport des concentrations entre Cl et Na est conservé et les points s'alignent sur la droite météorique dans le repère (Cl ; Na), ce qui signifie qu'il s'agit d'une eau de pluie diluée, sans cas particulier de pollution, et sans apport d'un autre minéral. De plus, la concentration en magnésium est un marqueur traditionnel du temps de séjour en milieu carbonaté non dolomitique. Les très faibles valeurs observées pour les trois prélèvements (entre 0.70 et 0.74 mg/L) montrent que l'eau n'est pas restée longtemps dans le karst. Deux scénarios peuvent expliquer ces faibles valeurs : soit il n'y a pas de stockage d'eau dans la réserve épikarstique au-dessus de la grotte et l'écoulement se fait rapidement à

travers de larges fissures, soit le stock est localisé dans un environnement non carbonaté, dans le sol par exemple, et ne fait que traverser l'épikarst. Cette information est capitale et sera discutée lorsqu'il s'agira d'interpréter la géochimie des concrétions étudiées au chapitre 7.

Enfin, les nitrates, qui peuvent être des marqueurs de pollution, ont des teneurs très faibles, indiquant que l'eau d'infiltration de Leye est propre et ne montre aucune trace rapportable aux activités anthropiques. Il ne semble donc pas y avoir de ruissellements provenant des champs situés aux alentours de la grotte. En revanche, l'eau collectée dans le ruisseau est marquée par une concentration importante en nitrates et subit une pollution provenant probablement des activités agricoles.

Pour conclure, il est important de noter que les données géochimiques sont cohérentes et du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les cavités de la même région, comme par exemple la grotte de Cussac qui bénéficie d'un suivi régulier (Peyraube 2011, Peyraube *et al.* 2012).

Prélèvement	T (°C)	pH	Conductivité (µS/cm) à 25°C	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
				(mg/L)										
Gours 1	11,4	7,78	530	99,03	0,70	7,15	0,04	308,3	0,01	14,62	6,39	0,00	0,00	1,50
Gours 2	11,4	7,97	504	93,20	0,74	7,76	0,08	279,97	0,01	16,43	6,75	0,00	0,00	1,89
Station n°2	11,9	6,66	726	141,50	0,72	7,69	0,06	445,88	0,02	16,20	6,40	0,00	0,00	0,68
Bras de la Petite Beune	12,4	7,02	652	129,51	1,89	6,49	0,71	312,32	0,02	18,33	6,70	0,00	0,00	56,00

Tableau 5. Caractéristiques physico-chimiques des prélèvements d'eau.

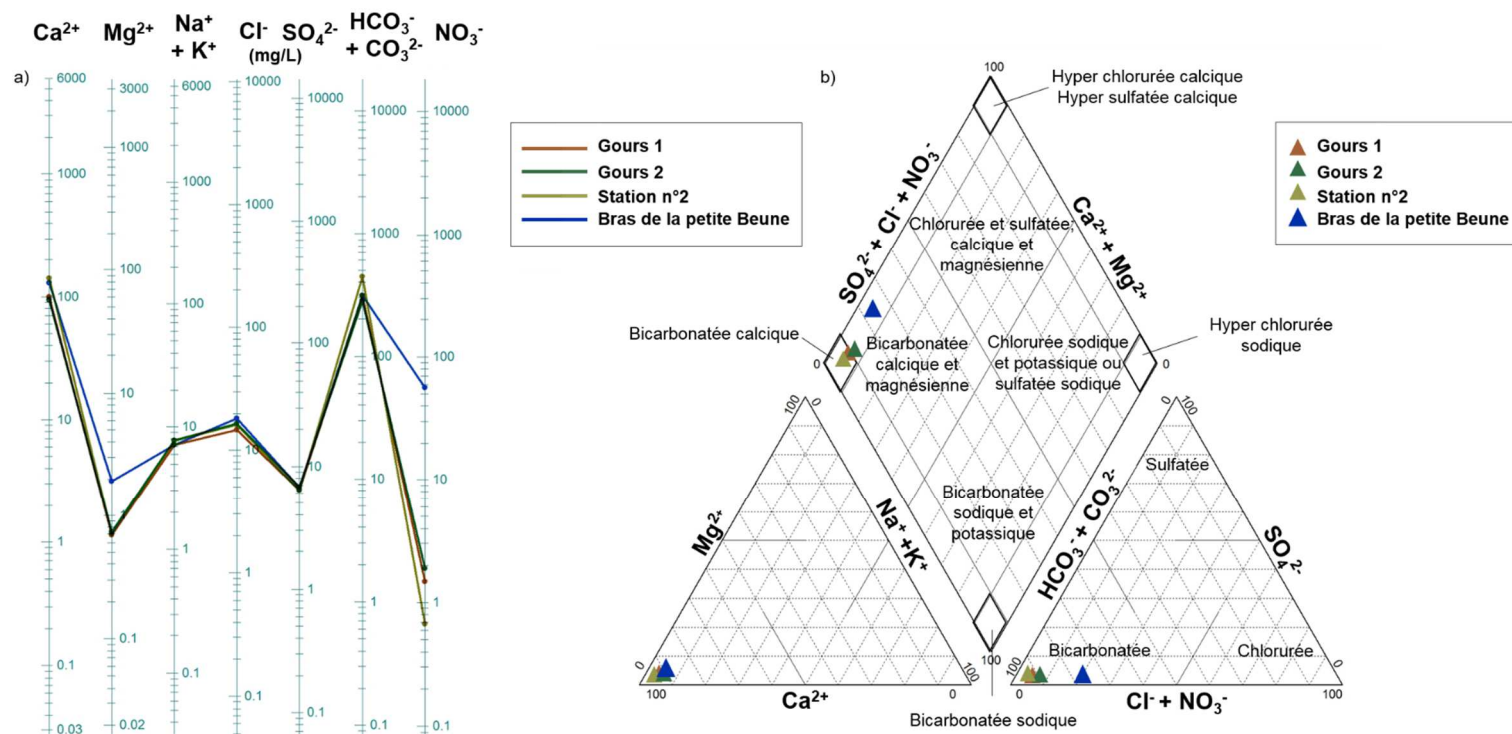
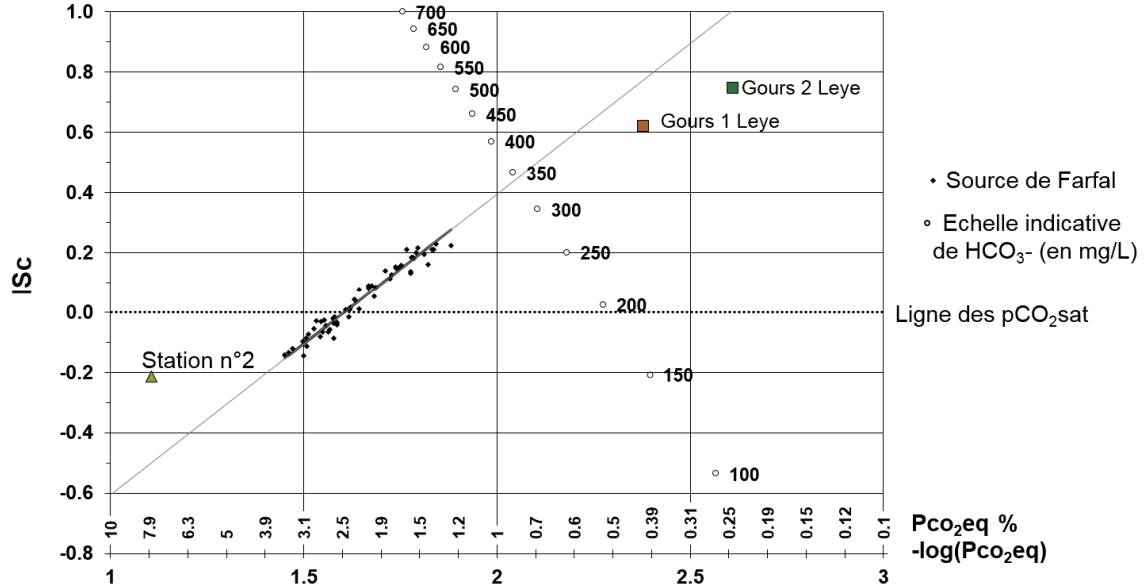


Figure 25. Représentation graphique du faciès chimique des eaux d'infiltration de la grotte de Leye. a) Diagramme de Schoeller Berkaloff (concentrations en échelle logarithmique) ; b) Diagramme de Piper (les triangles à gauche et à droite représentent respectivement les cations et les anions, le losange synthétise le faciès global).

4.2.2. Comportement des eaux prélevées

Lors de ses travaux de thèse, Nicolas Peyraube a mis en place une représentation graphique permettant de comprendre les écoulements de l'eau dans le massif, en utilisant la relation entre l'indice de saturation de la calcite (noté ISc) et la pression partielle de CO_2 à l'équilibre (notée pCO_{2eq}). L'indice de saturation vis-à-vis de la calcite traduit la capacité de l'eau à dissoudre (lorsque $ISc < 0$, on parle alors d'eau sous-saturée) ou à précipiter la calcite (lorsque $ISc > 0$, on parle alors d'eau sursaturée). La pression partielle de CO_2 à l'équilibre représente la dissolution du CO_2 gazeux dans l'eau lorsque la phase liquide est à l'équilibre avec la phase gazeuse. La projection de nos prélèvements d'eau d'infiltration dans ce repère (Figure 26) précise ce qui a été mis en évidence par les analyses géochimiques : l'eau de la station n°2 est sous-saturée ($ISc = -0,22$) alors que les eaux des gours sont sursaturées (0,62 et 0,75 pour Gours 1 et pour Gours 2 respectivement).



L'eau sous-saturée de la station n°2 va avoir tendance à perdre du CO₂ par dégazage lors de sa mise à l'équilibre avec le CO₂ de l'atmosphère de la grotte (autour de 0,052% au mois de mars), puis elle va précipiter du bicarbonate. Notons que l'eau qui arrive est très chargée en CO₂. La forte valeur de la pCO₂ indique que cette eau a rencontré une zone à au moins 8% lors de son parcours dans le sol et l'épikarst. Dans les gours en revanche, l'indice de saturation de la calcite montre que les eaux ont déjà commencé à dégazer et aussi à précipiter du bicarbonate.

Bilan

Pour conclure, rappelons qu'au niveau de la répartition spatiale, les prélèvements se concentrent dans une même zone, qui est la plus active de la grotte. Ces analyses sont toutefois considérées comme représentatives à l'échelle de la cavité, aucun élément ne permettant de justifier que l'analyse géochimique de l'eau d'infiltration récoltée ailleurs, si cela était possible, soit différente. Pour confirmation, bien que la zone en sortie du Méandre soit très rarement active, des prélèvements sont à y prévoir. Enfin, l'analyse géochimique de l'eau d'infiltration concerne uniquement trois prélèvements, qui devront être multipliés. Ceci s'avère nécessaire pour comprendre le fonctionnement hydrologique de la grotte de Leye et ainsi pouvoir aborder sur des bases solides la géochimie des concrétionnements étudiés.

La deuxième partie de ce chapitre va se consacrer aux conditions de formation des coralloïdes à l'aide des outils classiquement mis en œuvre pour les études paléoclimatiques, qui font appel à des éléments chronologiques et des analyses isotopiques. Ces analyses ont été réalisées au travers de collaborations avec des partenaires du programme PHYT.

II. Connaissance de l'histoire des faciès

1. Datations des coralloïdes

L'intérêt de dater les spéléothèmes est double. D'une part, les datations des spéléothèmes sont indispensables pour les études paléoclimatiques. Elles sont d'autre part particulièrement utiles pour la chronologie de l'art pariétal : lorsque la calcite datée se trouve sur (ou sous) des peintures, il est possible d'émettre des âges minimums (ou maximums) pour la réalisation des œuvres. La datation d'une cinquantaine d'échantillons prélevés sur le voile de calcite recouvrant des peintures dans 11 sites ornés en Cantabrie en est la démonstration (Pike *et al.* 2012), même si ces travaux ont générés de vifs débats (Sauvet *et al.* 2015), sur lesquels nous reviendrons au cours de ce chapitre.

Les analyses qui ont été conduites dans notre cas concernent uniquement des coralloïdes car aucun prélèvement de mondmilch n'a pu être analysé pour des raisons techniques (échantillon soit trop fin, soit trop couvert d'impuretés).

1.1. Échantillons datés et méthodes

Au total, deux coralloïdes de la grotte de Leye, et deux coralloïdes provenant des autres grottes prospectées dans le cadre de nos travaux (grottes des Endrevies et Kléber) ont été étudiés (Figure 27). Les datations par la méthode Uranium-Thorium ont été menées à l'université de Xi'an Jiaotong (Chine) par le professeur Hai Cheng pour les échantillons BDX 18306, END-1 et KLP-4 et à l'université de Melbourne (Australie) par John Hellström et Petra Bajo pour l'échantillon BDX 16796. Deux datations par échantillon ont été réalisées (environ 50 mg de matière sont requis pour réaliser une datation), une à la base et une à son sommet, sauf pour l'échantillon BDX 16796 pour lequel le voile de calcite sous-jacent ainsi que la base de la concrétion ont été datés (Figure 27a).

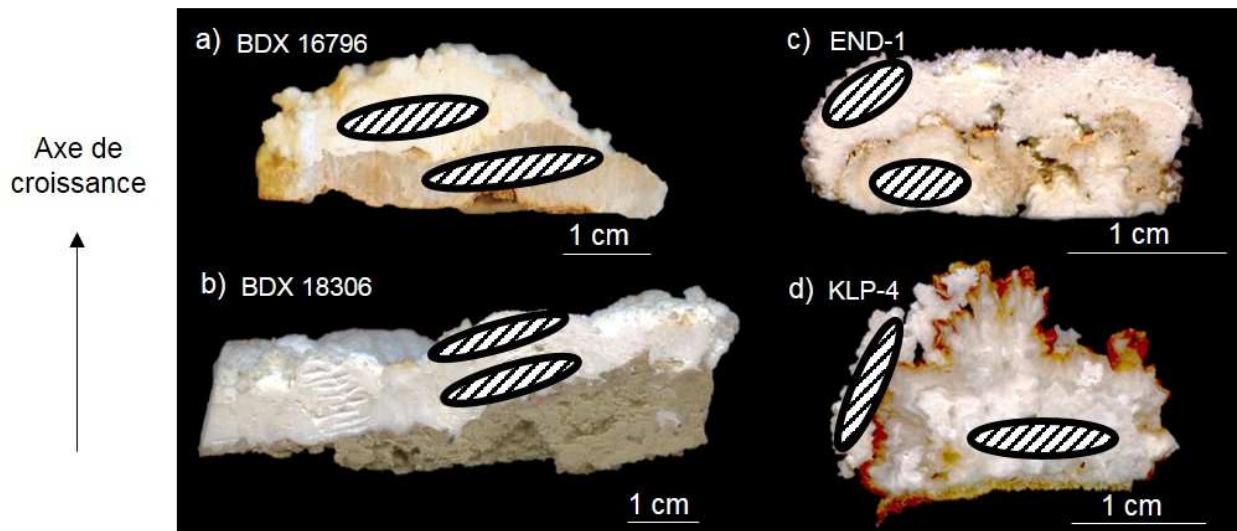


Figure 27. Images en coupe des coralloïdes échantillonnés pour les datations et localisation des prélèvements. a) et b) Coralloïdes de la grotte de Leye ; c) Coralloïde de la grotte des Endrevies ; d) Coralloïde de la grotte Kléber.

De plus, des analyses ^{14}C ont été réalisées dans le but de comparer les gammes d'activités en ^{14}C entre les échantillons mais également pour comparer les âges obtenus à partir des activités mesurées, aux datations U/Th. La quantité de poudre nécessaire (10 mg) a été prélevée aux mêmes endroits que pour les analyses U/Th. Les analyses ^{14}C ont été réalisées au LSCE par l'équipe ARTEMIS.

Rappelons ici les principales précautions, plus ou moins aisées à mettre en œuvre, qui sont nécessaires pour chacune de ces techniques afin de garantir des âges fiables et valides :

D'une part, pour les analyses U/Th, il est indispensable de vérifier que le système est clos car, dans le cas contraire, les âges peuvent être vieillis par lessivage d'uranium ou par apport de thorium. Un moyen de contrôle est la vérification des rapports $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ (dans le cas où il est supérieur à 1 alors le système peut être ouvert) et $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (dans le cas où il est inférieur à 1, il y a pu avoir du lessivage). La recherche d'éventuels phénomènes de diagenèse (recristallisations) peut également être un moyen de vérifier l'ouverture momentanée du système. Ce point sera abordé plus en détail dans le chapitre 7 II-3.3.2. Afin d'éviter une surestimation des âges, il est également nécessaire d'évaluer

la contamination détritique au moment de la formation de la calcite. Cela peut s'effectuer en mesurant le rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ qui doit être supérieur à une valeur seuil (fixée à 20 en général mais cette valeur peut différer selon les auteurs) étant donné que ^{232}Th n'est pas présent dans la chaîne de décroissance de l'uranium et peut uniquement provenir des impuretés.

D'autre part, dans le cas des analyses ^{14}C , le croisement des méthodes exige de prendre en compte le carbone mort, qui correspond à du carbone ancien (ne contenant plus de ^{14}C) puis de faire la calibration (correction par rapport à la variation naturelle de concentration en ^{14}C dans l'atmosphère). La calibration étant systématiquement effectuée, il reste souvent à évaluer le carbone mort (noté dcp pour « dead carbone proportion »), au travers de la mesure de l'activité ^{14}C de la calcite, dont la source provient essentiellement de la dissolution de l'encaissant mais peut également provenir de la matière organique âgée présente (sol, épikarst). La mesure du $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite couplée à la mesure de l'activité ^{14}C est un moyen d'identifier les sources du carbone des spéléothèmes (Genty *et al.* 2001). La proportion de carbone mort, comprise entre 5% et 15% pour la plupart des stalagmites analysées en Europe de l'ouest, a pu être quantifiée grâce à l'étude des essais nucléaires sur les spéléothèmes modernes (Genty et Massault 1997). Comme le carbone mort contribue à la quantité en carbone total dans l'échantillon, le rapport $^{14}\text{C}/\text{C}_{\text{total}}$ diminue et cela provoque un vieillissement artificiel des âges ^{14}C . De même que pour les analyses U/Th, garantir la fermeture du système et donc l'absence d'échanges entre l'échantillon et son environnement permet de s'affranchir d'éventuels apports de ^{14}C .

1.2. Résultats

1.2.1. Analyses U/Th

Les résultats regroupés dans le tableau 6 donnent une idée de la dynamique de croissance des coralloïdes et montrent qu'ils poussent de façon diachronique selon les cavités. Les

âges des bases des échantillons sont très variés et mettent en évidence que les coralloïdes ne sont pas tous holocènes. Ce point est notable car ce sont plutôt les périodes chaudes et humides comme l'Holocène qui sont favorables à la croissance des spéléothèmes (Baker *et al.* 1993). Gardons à l'esprit que les âges obtenus représentent un âge « moyen », sur une durée de croissance inconnue pour l'instant, car la quantité de matière à prélever reste importante et qu'il n'est donc pas possible de dater les différentes phases de croissance (lamines) une à une.

Échantillon et prélèvement		^{238}U (ppb)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (activité)	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (activité)	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (activité)	Age corrigé (ans BP)	Erreur (2σ)
BDX 16796	voile de calcite	-	-	-	-	28 930	1 224
	base	-	-	-	-	5 340	639
BDX 18306	base	752 ± 2	$2,081 \pm 0,002$	$0,088 \pm 0,001$	30 ± 1	3 946	473
	sommet	721 ± 1	$2,089 \pm 0,004$	$0,021 \pm 0,001$	19 ± 1	789	186
END-1	base	4745 ± 13	$0,854 \pm 0,002$	$0,206 \pm 0,001$	882 ± 18	30 080	154
	sommet	7592 ± 36	$0,848 \pm 0,001$	$0,009 \pm 0,001$	279 ± 6	1 150	15
KLP-4	base	336 ± 1	$1,650 \pm 0,003$	$1,344 \pm 0,003$	16 ± 1	153 617	897
	sommet	158 ± 1	$1,929 \pm 0,002$	$0,084 \pm 0,001$	520 ± 10	3 517	902

Tableau 6. Résultats des datations $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ obtenues sur les quatre coralloïdes : $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ est un rapport d'activité (sans unité) et les âges sont exprimés en années avant le présent (BP : Before Present), le présent étant défini par convention à l'année 1950.

L'échantillon BDX 16796 est le seul à s'être développé sur un voile de calcite assez pur et cette première phase est datée à $28\,930 \pm 1\,224$ ans BP. Pour les autres échantillons, la datation du sommet par rapport à celle de la base donne une indication sur la vitesse de croissance du coralloïde, bien que celle-ci ait pu s'interrompre et reprendre au cours du temps, ce qui est fort probable. L'âge très ancien du coralloïde KLP-4 est inattendu, sa base étant datée à $153\,617 \pm 897$ ans BP. Concernant la grotte de Leye, les deux bases des coralloïdes datés donnent des âges de $5\,340 \pm 639$ ans BP et $3\,946 \pm 473$ ans BP. Tenant compte des erreurs associées, ces coralloïdes ne sont pas contemporains mais ont néanmoins poussé dans une fenêtre temporelle relativement proche. La question qui se pose est de savoir si au sein d'une même cavité les coralloïdes sont contemporains ou se sont formés dans des intervalles de temps différents. La réponse est fondamentale, en

particulier pour les grottes ornées, où les prélèvements sur paroi sont toujours considérés comme invasifs : dans le premier cas, il faudrait une série de datations pour appréhender la diachronie des concrétions, tandis que, dans le second, cela signifierait qu'un seul échantillon pourrait être représentatif d'une cavité. Toutefois, une dizaine de datations sur des coralloïdes d'une même grotte serait nécessaire pour pouvoir formuler une réponse, ce qui n'a pas été possible dans le cadre de cette étude.

1.2.2. Analyses ^{14}C et comparaison avec les âges U/Th

Pour chacun des échantillons, une activité du carbone moderne a pu être mesurée. Elles sont exprimées en pourcent par rapport à un standard international et consignées dans le tableau 7. La première colonne du tableau donne le rapport isotopique (^{13}C par rapport à ^{12}C) qui est utile pour déterminer la provenance du carbone dans les échantillons. À partir de l'activité du carbone moderne de la calcite, les âges ^{14}C conventionnels ont été calculés à titre indicatif. De plus, couplée à l'âge U/Th, l'activité mesurée du carbone moderne de la calcite permet de déterminer l'activité ^{14}C initiale de la calcite. On en déduit alors la proportion de carbone mort d'après la formule suivante :

$$\text{dcp} = \left(1 - \left[\frac{\text{a } ^{14}\text{C init. calcite}}{\text{a } ^{14}\text{C init. atmos.}} \right] \right) \times 100$$

L'activité atmosphérique initiale est obtenue à partir de la courbe de calibration IntCal09 (Reimer *et al.* 2009).

Tout d'abord, pour la base de l'échantillon KLP-4, une activité de carbone moderne a pu être mesurée et cela nous interpelle fortement. En effet, l'âge U/Th (adaptée pour des âges jusqu'à 500 000 ans) se trouve hors de la gamme de ce qui peut être mesurée en ^{14}C étant donné que la portée chronologique de la datation par ^{14}C est de 50 000 ans.

Échantillon et prélèvement		$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	Activité ^{14}C mesurée (%)	Âge conventionnel (ans BP)	Erreur (2σ)	Carbone mort (%)
BDX 16796	voile de calcite	-4,9	$4,01 \pm 0,10$	25 840	635	$18,7 \pm 11,2$
	base	-2,0	$24,58 \pm 0,14$	11 275	739	$55,4 \pm 6,0$
BDX 18306	base	3,9	$19,87 \pm 0,12$	12 980	45	$68,5 \pm 4,1$
	sommet	2,9	$29,50 \pm 0,13$	9 805	35	$66,8 \pm 7,4$
END-1	base	-2,1	$29,80 \pm 0,14$	9 725	40	-
	sommet	-7,5	$82,84 \pm 0,22$	1 510	30	$2,9 \pm 1,6$
KLP-4	base	-1,6	$1,28 \pm 0,07$	35 040	430	-
	sommet	-3,3	$58,77 \pm 0,19$	4 270	30	$10,6 \pm 23,3$

Tableau 7. Résultats des analyses ^{14}C obtenues sur les quatre coralloïdes. Le rapport isotopique est exprimé en ‰ (la mention PDB signifie que la valeur de référence utilisée pour le calcul des rapports isotopiques est le standard Pee Dee Belemnite, un calcaire du Crétacé de Caroline du Nord). La mesure de l'activité ^{14}C est exprimée en pourcentage de carbone moderne par rapport à un standard international, le carbone mort est donné en pourcents et les âges sont exprimés en années avant le présent.

Le pourcentage de carbone mort n'a donc pas pu être calculé pour la base de cet échantillon. Il en est de même pour la base de l'échantillon END-1, dont l'âge ^{14}C est plus jeune que l'âge U/Th, ce qui semble difficile à expliquer pour des systèmes géochimiques clos. Par ailleurs, les valeurs du carbone mort sont particulièrement élevées pour BDX 18306 et pour la base de BDX 16976, les deux coralloïdes de la grotte de Leye. Pour BDX 18306, ces valeurs sont associées à un $\delta^{13}\text{C}$ également élevé. Il semble que la participation du carbone de l'encaissant soit forte pour cet échantillon et cela pourrait expliquer les âges ^{14}C bien plus vieux de la base et du sommet par rapport aux âges U/Th. La divergence que nous observons entre les âges ^{14}C et les âges U/Th nécessite d'effectuer les contrôles mentionnés ci-dessus. De façon générale, le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ne présente pas d'anomalies sauf pour l'échantillon de la grotte des Endrevies, pour lequel il est légèrement inférieur à 1 (autour de 0.85) et peut témoigner d'un éventuel lessivage d'uranium. De plus, d'après le rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, il y a un apport détritique significatif pour l'échantillon de la grotte de Leye (base et sommet) et pour le sommet de l'échantillon de la grotte Kléber, ce qui s'exprime par les incertitudes importantes des âges calculés. Ce n'est pas le cas pour la base de l'échantillon KLP-4 qui est pourtant

l'âge le plus problématique étant donné la très forte divergence entre les méthodes ^{14}C et U/Th. Le contrôle des rapports pour la méthode U/Th ne montre pas d'anomalies majeures pour cet échantillon et semble cohérent. Par ailleurs, il a été montré que la proportion de carbone mort incorporé à la calcite peut évoluer au cours du temps, entraînant des complications pour corriger cet effet qui ne peut plus être approximé par une valeur constante (Genty *et al.* 1999). Mais dans ce cas, c'est un apport de ^{14}C et non un départ qui est observé si l'on considère l'âge U/Th exact. Une réflexion importante reste à mener pour comprendre cette disparité pour l'échantillon KLP-4. Nous discuterons la divergence des résultats obtenus par ces deux méthodes dans la partie 3, à la lumière de cas similaires publiés.

1.3. Positionnement des résultats sur les chronologies paléoclimatiques

1.3.1. Courbes de références des variations climatiques

Au regard des âges U/Th très variables obtenus, il est légitime de se demander si des périodes climatiques du Pléistocène supérieur ont été plus favorables que d'autres à la croissance des coralloïdes. Les archives paléoclimatiques continues à haute résolution constituées par les carottes glaciaires et les carottes marines sont ainsi mises en perspective avec les dates des coralloïdes. La figure 28 reporte les dates U/Th sur la courbe de référence de l'évolution temporelle du rapport isotopique du ^{18}O océanique sur les 120 000 dernières années à partir de la carotte NGRIP de la glace au Groenland¹⁴, corrigée d'après l'orbite terrestre (Andersen *et al.* 2004), et sur la courbe moyenne des niveaux marins¹⁵ qui couvre jusqu'à 430 000 ans (Spratt et Lisiecki 2016). Les variations observées sur la courbe NGRIP étant directement liées à la température, on remarque

¹⁴ North Greenland Ice Core Project (forage de 3085 mètres). Données téléchargeables à l'adresse : <ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/paleo/icecore/greenland>.

¹⁵ Données téléchargeables à l'adresse : <https://www.ncdc.noaa.gov/paleo-search/study/19982>.

que la variabilité climatique pendant l'Holocène est très faible (Figure 28b). De plus, la chronologie isotopique définie par l'alternance de stades numérotés à partir de l'Actuel (stade isotopique 1) montre que les stades isotopiques pairs correspondent à des glaciations (fortes valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ et faible niveau marin), les stades impairs à des interglaciaires (faibles valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ et niveau marin élevé).

D'après la figure 28b, le voile de calcite de l'échantillon BDX 16796 a été formé lors de la dernière période glaciaire, à la fin du stade isotopique 3, alors que la base du coralloïde sus-jacent est située dans l'Holocène. Il y a donc une lacune d'une durée approximative de 23 ka entre ces deux phases. Il est intéressant de noter que cette période (après environ 30 ka BP jusqu'à la reprise du concrétionnement) coïncide avec l'arrêt de croissance de plusieurs stalagmites de la grotte de Villars, située à proximité de nos sites. La reprise du concrétionnement régional est datée précisément à 16 ka BP dans cette grotte (Genty 2008). Le coralloïde prélevé dans la grotte des Endrevies (END-1) a également commencé sa croissance lors de la fin du stade isotopique 3, à peu près au même moment que la croissance du voile de calcite de l'échantillon BDX 16796.

Au sein du stade isotopique 3, plusieurs évènements marquant une amélioration des conditions climatiques sont enregistrés (Martinson *et al.* 1987). Les âges des coralloïdes sont tout à fait compatibles avec l'épisode favorable à la croissance des spéléothèmes situé entre 31 ka BP et 28 ka BP mis en évidence par l'étude de Baker *et al.* (1993) qui pourrait correspondre à l'évènement 3.1. Cette phase de croissance a aussi été observée pour des stalagmites de la grotte de Villars et de Chauvet-Pont d'Arc (Genty *et al.* 2004 ; 2010).

Enfin, l'âge très ancien du début de la formation du coralloïde provenant de la grotte de Kléber (KLP-4) nous interpelle car il se situe au niveau du stade isotopique 6, qui correspond à un stade glaciaire. Le maximum glaciaire, qui se traduit par un climat froid et sec, se situe dans la première moitié de ce stade isotopique (130 ka BP - 155 ka BP), peu favorable au concrétionnement. Néanmoins il a été montré par une étude de

palynologie que quelques brèves phases d'amélioration des conditions climatiques ont pu avoir lieu pendant cette période (Margari *et al.* 2010). En effet, une phase de croissance des stalagmites entre 169 ka et 162 ka BP dans la grotte de Clamouse traduit l'amélioration des conditions climatiques correspondant à l'évènement 6.4 d'après la chronologie mise en place par Martinson en 1987 (Plagnes *et al.* 2002). Cette phase favorable semble pourtant se positionner avant le démarrage de croissance du coralloïde KLP-4, dont la datation à $153\,617 \pm 897$ ans BP le situe au début du maximum glaciaire. Cet âge, problématique dans le cadre de la comparaison avec les analyses ^{14}C , doit donc être considéré avec précaution.

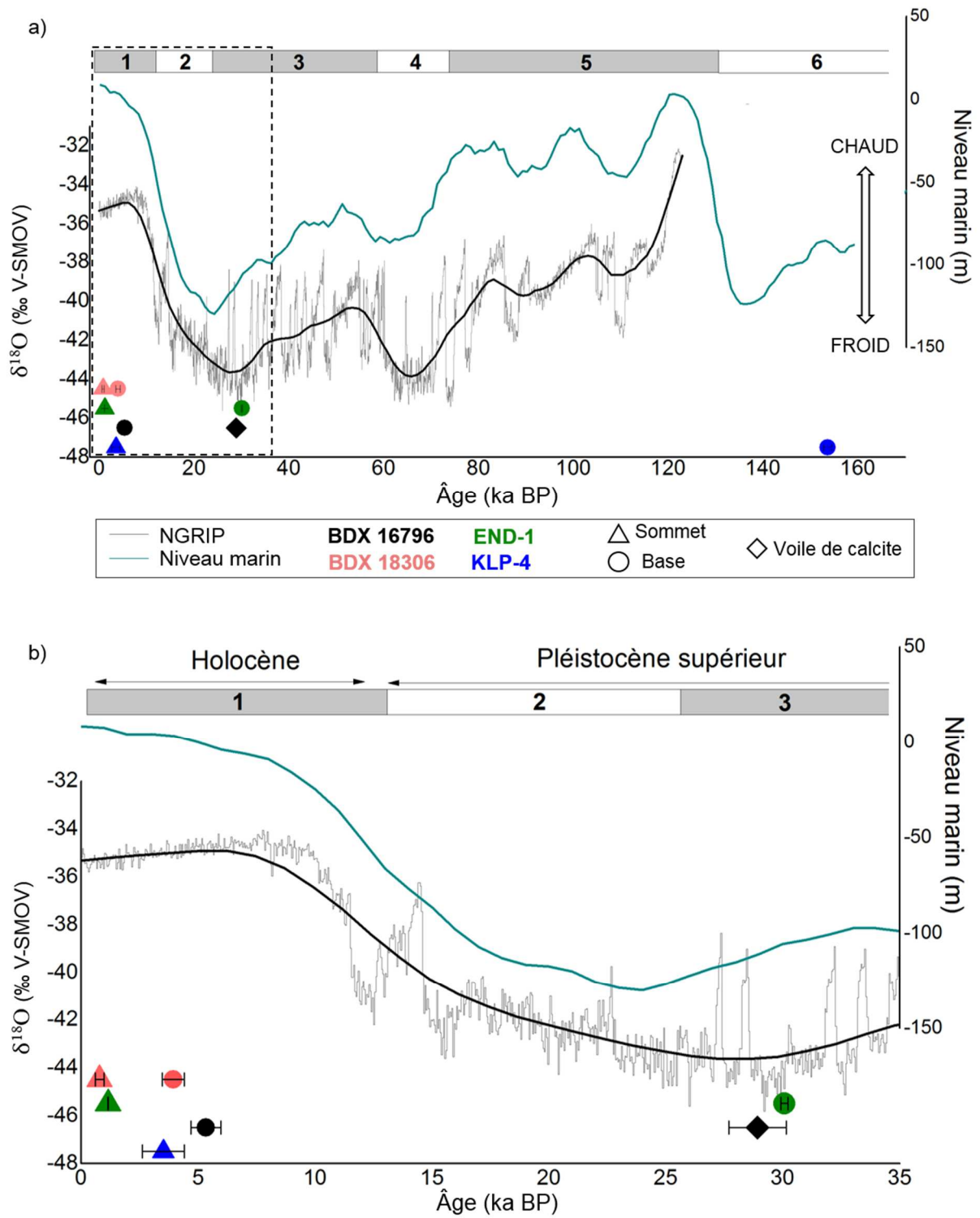


Figure 28. Évolution au cours du temps du $\delta^{18}\text{O}$ de la carotte glaciaire NGRIP (trait noir) et du niveau moyen des mers (trait bleu) avec les âges U/Th obtenus sur les coralloïdes. Les chiffres correspondent aux stades isotopiques, les bornes sont données d'après Martinson *et al.* (1987). La mention SMOV signifie que la valeur de référence utilisée pour le calcul des rapports isotopiques est le Vienna Standard Mean Ocean Water. a) Ensemble des âges U/Th obtenus sur les coralloïdes ; b) Zoom sur la fenêtre délimitée par les pointillés en a).

1.3.2. Comparaison des résultats U/Th avec les données issues de la littérature

L'étude publiée en 2014 par Aubert *et al.* présente de nombreux âges U/Th sur des coralloïdes afin de postdater des peintures rupestres sur l'île indonésienne de Sulawesi. C'est, à notre connaissance, la seule étude publiant autant de dates sur ce type de concrétions. Les coralloïdes y recouvrant les peintures sont regroupés en amas et mesurent jusqu'à 10 mm d'épaisseur. Certaines peintures ont même été apposées sur des coralloïdes qui ont continué à croître par la suite. Un total de dix-neuf coralloïdes est échantillonné dans sept grottes ornées et pour chacun d'entre eux recouvrant une représentation, deux à quatre datations U/Th sont effectuées en stratigraphie, de la surface à la couche de pigment. L'intervalle de temps couvert par les âges maximums, lorsque l'œuvre a été réalisée sur un coralloïde, s'étend de $56,00 \pm 11,00$ ka BP à $26,60 \pm 0,60$ ka BP, ce qui signifie qu'ils ont commencé à se former pendant le stade isotopique 3. Les âges minimums quant à eux s'échelonnent entre $17,77 \pm 0,42$ ka BP et $44,00 \pm 9,10$ ka BP. De plus, deux cas méritent d'être commentés. Le premier concerne la datation d'échantillons prélevés à différents endroits sur le même coralloïde. Les résultats sont tout à fait identiques aux incertitudes près, ce qui valide la fiabilité de la méthode pour les auteurs. Le second cas concerne la datation de deux coralloïdes formés sur la même entité graphique. En effet, à titre d'exemple, sur le site de Leang Barugayya deux coralloïdes sur la même représentation sont datés de $44,00 \pm 9,10$ ka BP et de $32,80 \pm 1,90$ ka BP. Aux incertitudes près et pour chacun de ces cas de figure, les dates sont ancrées dans la même période climatique. Par ailleurs, d'après les datations en microstratigraphie sur un même coralloïde, plusieurs âges relatifs à des couches proches du sommet ont été obtenus mais aucun d'entre eux ne se situe dans l'Holocène. Bien que cette étude soit riche en informations, précisons que les résultats peuvent difficilement être comparés aux nôtres puisque le climat sous influence tropicale n'a rien à voir avec celui de l'Europe tempérée. Toutefois, nous pouvons tout de même noter que la variabilité

est moins grande que dans notre cas. Enfin, il nous faut mentionner l'étude de Lari *et al.* (2015) menée dans la grotte de Lamalunga en Italie dans laquelle des coralloïdes de type botryoïdes recouvrent des ossements. Dans le but de postdater le squelette, des analyses U/Th ont été réalisées sur deux coralloïdes. Quatre phases de croissance distinctes sont observées en pétrographie sur ces échantillons et les âges obtenus montrent qu'elles sont très espacées dans le temps : les bases ont commencé à croître au début du stade isotopique 5 (âges compris entre $121,9 \pm 2,22$ ka BP et $130,1 \pm 1,9$ ka BP) et les sommets sont holocènes, datés entre $7,04 \pm 0,2$ ka BP et $7,6 \pm 0,04$ ka BP.

1.3.3. Comparaison des résultats ^{14}C et U/Th avec les données issues de la littérature

Sur les stalagmites, le croisement entre les méthodes ^{14}C et U/Th est fréquent et certains travaux présentent une excellente adéquation entre les âges (Genty *et al.* 1999). Pour autant, lors de la comparaison entre âges ^{14}C et âges U/Th obtenus sur des spéléothèmes, des âges ^{14}C plus vieux que les âges U/Th sont fréquemment observés, ce qui est normal si l'on considère que l'apport de carbone mort, lors de la dissolution du calcaire encaissant, vieillit l'âge apparent. En effet, dans la plupart des cas, face à la même observation, c'est l'incorporation de carbone mort issu de l'encaissant calcaire qui est l'explication avancée (Genty *et al.* 2001, Cai *et al.* 2005, Shao *et al.* 2017). Pour Pazdur *et al.* (1995), cet écart est attribué à des mécanismes diagénétiques, c'est-à-dire à des transformations physico-chimiques qui se produisent dans l'échantillon, mais qui restent à déterminer. Le cas de figure inverse, beaucoup plus rare, est observé par la première étude de datations croisées (^{14}C et U/Th) de calcite recouvrant des peintures à Bornéo, publiée en 2003 (Plagnes *et al.* 2003). Cette étude expose des résultats totalement divergents entre les deux méthodes, à l'exception d'un échantillon. Les âges ^{14}C sont plus récents que les âges U/Th et les auteurs interprètent ce constat en termes d'échanges entre l'échantillon et son environnement, pouvant induire le lessivage de l'uranium. On parle dans ce cas d'ouverture du système géochimique U/Th. Des âges ^{14}C plus récents

sont aussi observés sur une stalagmite de la grotte Lobatse (Botswana). Une introduction de ^{14}C postérieure à la formation de la calcite qui a pour effet de rajeunir les âges et une concentration plus élevée au Pléistocène qu'à l'Holocène du ^{14}C atmosphérique est l'explication proposée (Holmgren *et al.* 1994, Holmgren *et al.* 1995). Néanmoins, ce phénomène est supposé être rare car hormis les processus de diagenèse qui peuvent parfois survenir, le système constitué par l'échantillon est considéré clos une fois que la calcite est formée. Ces cas sont donc similaires à nos résultats concernant les bases des échantillons END-1 et KLP-4. Cependant, la vérification du rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ montre que le système géochimique U/Th ne semble pas perturbé et l'hypothèse d'un lessivage d'uranium n'apparaît pas être une explication plausible. Le cas de ces deux échantillons mérite d'être abordé plus en détail. Les mesures doivent dans un premier temps être répliquées, puis dans un second temps, éventuellement étayées par des prélèvements supplémentaires dans ces deux grottes.

1.3.4. Controverse entre les méthodes U/Th et ^{14}C

Les différentes interprétations proposées nous conduisent à nous interroger sur l'ensemble des paramètres pouvant influencer les résultats obtenus par ces deux techniques. Dans les études précédemment citées, la discussion autour de la compréhension de la différence entre les dates ^{14}C et U/Th des spéléothèmes nécessite de considérer l'une des deux méthodes comme étant la référence, ou tout au moins comme la plus fiable. Ce sujet fait l'objet d'un débat animé et les avis sont très divisés dans la communauté scientifique. En effet, la publication de Pike *et al.* 2012 a suscité de vives réactions soulignant les limites voire les dangers de l'application de la méthode U/Th sur la calcite recouvrant des œuvres pariétales afin d'en établir une chronologie, et l'utilisation de la méthode ^{14}C est donc préconisée (Pons-Branchu *et al.* 2014, Sauvet *et al.* 2015). Une réponse argumentée a suivi afin de justifier l'utilisation de la méthode U/Th (Aubert 2017, Pike *et al.* 2017). L'application aux grottes ornées constitue un domaine de recherche délicat et controversé car la détermination d'âges attribués aux peintures a des répercussions sur

notre vision des comportements des hommes du Paléolithique, ce qui peut expliquer la nature animée de ces échanges. Hormis cet aspect, ces échanges témoignent également du fait que les précautions nécessaires pour assurer la validité des âges ne sont pas toujours évidentes à garantir.

Pour aller plus loin dans l'interprétation, il convient de mettre en perspective de ces données chronologiques des données isotopiques. En effet, il est d'usage de coupler les données isotopiques aux datations dans le but d'appréhender les mécanismes de précipitation de la calcite, ces informations étant complémentaires.

2. Analyses isotopiques

Les analyses concernant les mesures des isotopes stables de l'oxygène et du carbone ont été menées au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement à Gif-sur Yvette (Paris-Saclay). Elles ont été réalisées par Dominique Blamart, Dominique Genty et Édouard Régnier.

2.1. Principe

Nous avons déjà vu lors de la présentation des hypothèses des mécanismes de croissance des coralloïdes que le fait de procéder à des analyses isotopiques représente une approche répandue pour l'étude des concrétions carbonatées. C'est tout particulièrement le cas des stalagmites étudiées pour la compréhension des paléoclimats puisque ces analyses permettent d'obtenir des informations sur les conditions de précipitation de la calcite, la végétation au-dessus de la grotte et le régime des précipitations.

2.1.1. Modèle de précipitation classique des stalagmites

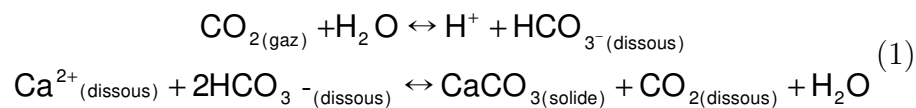
De façon classique, la précipitation de carbonate de calcium à l'origine de la croissance des spéléothèmes dans une grotte s'effectue en plusieurs étapes :

- L'eau de pluie s'infiltré dans le sol où elle se charge en CO₂, présent de façon naturelle dans le sol par la respiration des plantes et la décomposition de la matière organique. L'eau s'acidifie au fur et à mesure de la dissolution du CO₂.

- En s'infiltrant dans le massif calcaire, par son acidité élevée (pH ~6), elle va être en mesure de dissoudre la roche : des ions hydrogénocarbonates HCO₃⁻ et Ca²⁺ se mettent alors en solution. En fonction du temps que l'eau met à percoler dans le massif, elle est plus ou moins saturée en hydrogénocarbonates dissous.

- Une fois que cette eau riche en ions hydrogénocarbonates atteint le plafond d'une cavité, elle s'égoutte lentement. Les pressions partielles du CO₂ de l'atmosphère de la grotte et de celle de l'eau d'infiltration, qui est généralement plus élevée, vont avoir tendance à se mettre à l'équilibre. Cela provoque alors un dégazage de CO₂ de l'eau d'infiltration, qui a pour effet de la sursaturer en carbonates et donc d'induire la précipitation de carbonate de calcium. Le dégazage peut être facilité lors de l'impact de la goutte d'eau au sol.

L'équation 1 est la synthèse de ce phénomène.



Les isotopes stables de l'oxygène et du carbone, respectivement ¹⁶O; ¹⁸O et ¹²C; ¹³C sont donc des indicateurs utiles pour évaluer les mécanismes de précipitation.

En pratique, ce sont des mesures de rapports isotopiques qui sont effectuées pour mesurer la quantité de ¹³C par rapport à ¹²C ainsi que la quantité de ¹⁸O par rapport à ¹⁶O notés respectivement δ¹³C et δ¹⁸O et définis de la façon suivante :

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{échantillon}}{\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{référence}} - 1 \right) \times 1000$$

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{échantillon}}{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{référence}} - 1 \right) \times 1000$$

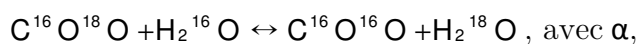
Il s'agit de mesures d'écart relatif par rapport à une valeur de référence (le Pee Dee Belemnite). Comme les rapports isotopiques des échantillons naturels sont généralement

très faibles, les variations de composition isotopique enregistrées dans les spéléothèmes sont exprimées en pour mille (‰).

2.1.2. Notion d'équilibre et de fractionnement isotopique

L'interprétation des données isotopiques repose sur la notion d'équilibre isotopique, qu'il est primordial de définir ici. En effet, lors d'une réaction chimique entre deux composés, dans des conditions idéales, il y a un échange entre isotopes de sorte que l'équilibre isotopique soit atteint. C'est sur cette base qu'est fondé le principe de mémoire isotopique qui correspond à l'enregistrement de la composition isotopique au moment de la réaction, c'est-à-dire lors de la formation du carbonate de calcium.

On note :



la constante qui régit cet équilibre chimique et isotopique s'appelle le facteur de fractionnement isotopique « à l'équilibre ».

Lorsque la précipitation de la calcite se fait à l'équilibre isotopique, cela signifie que l'oxygène et le carbone impliqués dans la réaction gardent en mémoire la composition isotopique de la phase initiale. Ils sont donc représentatifs des paléoclimats et paléoenvironnements qui ont existé lors de la réaction, étant donné que les différentes sources possibles des isotopes étudiés sont directement ou indirectement liées au climat. À titre d'exemple, si la précipitation s'est déroulée à l'équilibre, la teneur en isotopes d'oxygène de la calcite va uniquement dépendre de celle de l'eau qui l'alimente (proche de l'eau de pluie) dont la teneur en isotopes reflète directement les températures de surface (Hendy 1971) ainsi que de la température de la réaction selon une équation bien précise (voir paragraphe suivant).

Par ailleurs, dans le cas du carbone, la teneur en isotope va dépendre de différentes sources : la roche encaissante (CaCO_3) et le CO_2 biogénique dissout (au niveau du sol et de l'épikarst). Le CO_2 du sol provient d'une part de la décomposition de la matière organique et d'autre part de la respiration des plantes, elle-même liée au réservoir

constitué par le CO₂ atmosphérique (Dörr et Münnich 1986). Des études ont montré que les contributions au carbone dissout dans l'eau sont variables entre ces différents réservoirs et qu'elles sont principalement dues au CO₂ biogénique (Genty et Massault 1999). Il est évident que l'activité microbiologique du sol ainsi que le type de végétation sont aussi des paramètres dépendants du climat. Le rapport isotopique $\delta^{13}\text{C}$ est donc particulièrement sensible aux changements climatiques.

Si le dégazage de CO₂ est trop rapide, les réactions ne se font pas à l'équilibre et il y a un fractionnement isotopique hors équilibre qui va contrôler la teneur en isotopes $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ du carbonate de calcium précipité, et augmenter les valeurs.

2.2. Description des analyses

Les analyses isotopiques ont été effectuées sur les quatre échantillons datés. Entre 10 et 15 points de prélèvements (~ 100 μg de matière) ont été effectués par échantillon, en fonction de leur épaisseur, sur section polie verticale afin d'obtenir un transect de la base au sommet. Cette méthode permet de mesurer l'évolution des rapports isotopiques lors de la croissance de la concrétion (voir par exemple pour le coralloïde BDX 16796 la figure 29). De plus, des verres de montre de 200 mm de diamètre ont été placés pendant un an sous des concrétions actives dans plusieurs endroits de la grotte de Leye (voir figure 30). L'objectif était de vérifier l'écart à l'équilibre isotopique actuel et de comparer les données isotopiques obtenues sur de la calcite fraîchement précipitée à celles provenant des coralloïdes.

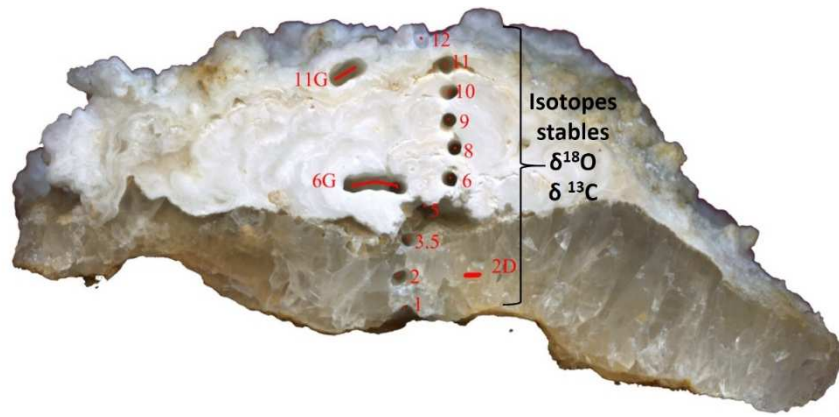


Figure 29. Localisation des prélèvements des échantillons destinés aux analyses isotopiques le long de la coupe du coralloïde BDX 16796. Cliché E. Régnier.

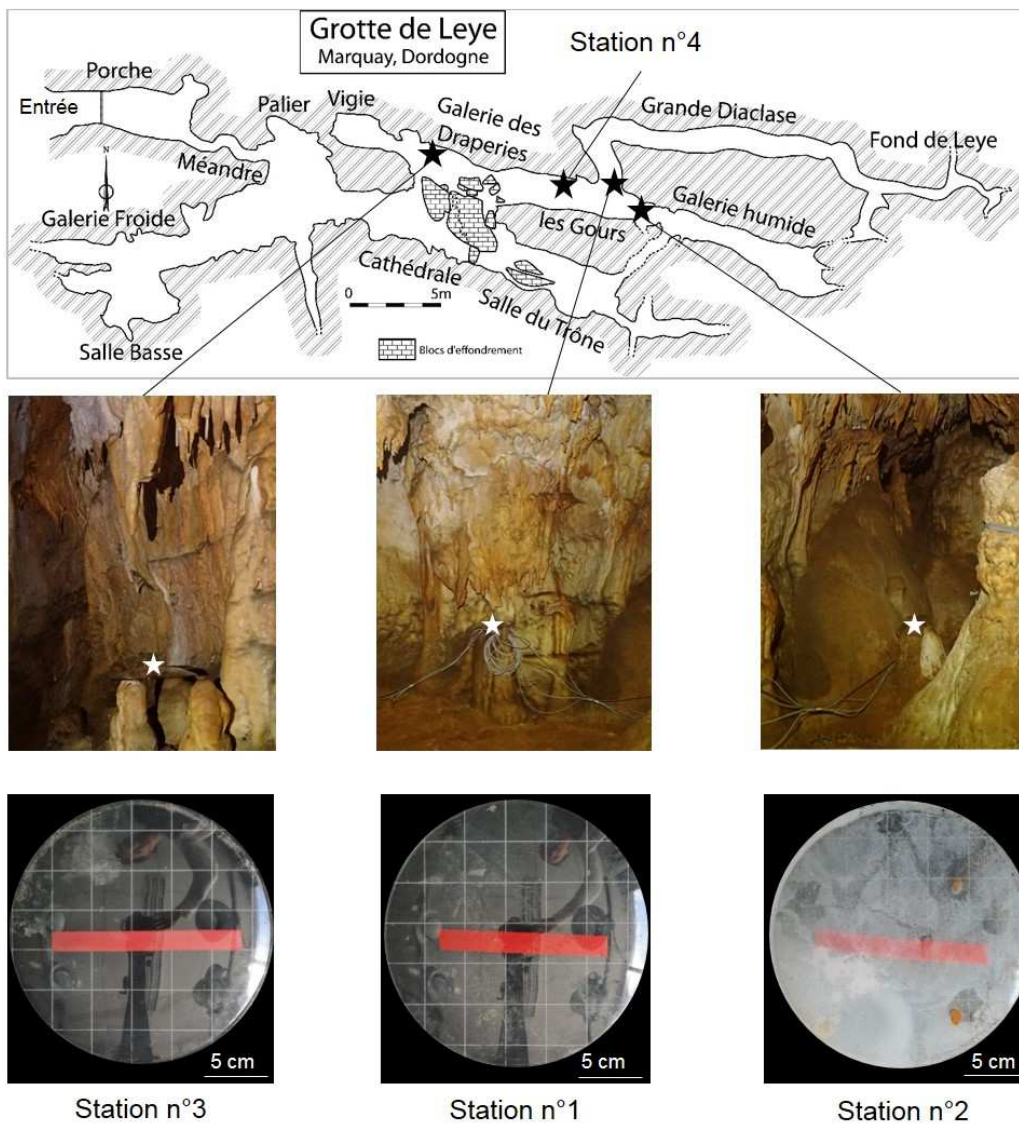


Figure 30. Localisation des verres de montre dans la grotte de Leye et photographies des verres de montre après 1 an de dépôt. Clichés L. Bassel.

À la différence des coralloïdes qui permettent d'étudier la variabilité temporelle, la calcite précipitée sur les verres de montre permet d'observer sur une même couche une éventuelle variabilité spatiale. Enfin, des prélèvements d'eau d'infiltration, collectés au cours de l'année 2016 sous ces mêmes concrétions actives et à proximité (station n°4), ont également fait l'objet d'analyses des rapports isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et δD (l'isotope stable ^2H de l'hydrogène est également appelé deutérium, noté D). L'intérêt de procéder à des mesures isotopiques sur de la calcite moderne ainsi que sur l'eau d'infiltration est la possibilité de vérifier l'écart à l'équilibre actuel et aussi de définir les différences avec les dépôts de calcite plus anciens. L'analyse conjointe des isotopes des coralloïdes, de la calcite moderne et de l'eau de ruissellement permet donc d'avoir une vision plus globale sur les données du système isotopique carbonate et apparaît être devenue une démarche incontournable pour interpréter des données isotopiques de spéléothèmes (Mickler *et al.* 2006, Meyer *et al.* 2014, Surić *et al.* 2017).

2.3. Résultats et comparaison avec les données issues de la littérature

2.3.1. Coralloïdes

La figure 31 illustre les variations temporelles, telles que suggérées par la stratigraphie (voir figure 29), des rapports isotopiques obtenus pour chacun des 4 échantillons. L'échantillon BDX 16796, a des valeurs de compositions isotopiques comprises entre -5,0 et -0,5 ‰ et -6,0 et +5,7 ‰ respectivement pour l'oxygène et le carbone, avec une tendance nette à l'augmentation de la calcite sous-jacente vers le sommet (Figure 31a). La tendance est similaire pour l'échantillon KLP-4, quoique moins prononcée pour le $\delta^{18}\text{O}$ qui varie entre -3,9 et -1,3 ‰ alors que $\delta^{13}\text{C}$ varie entre -8,2 et 3,1 ‰ de la calcite sous-jacente au sommet (Figure 31d). Au contraire, le second coralloïde de la grotte de Leye présente des rapports isotopiques plutôt constants au cours de sa croissance : $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont respectivement compris entre -0,4 et 2,7 ‰ et -2,4 et -1,0 ‰. Un point de

fléchissement est notable, à 4 mm de la base de l'échantillon, plus fortement marqué pour $\delta^{13}\text{C}$ que pour $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 31b).

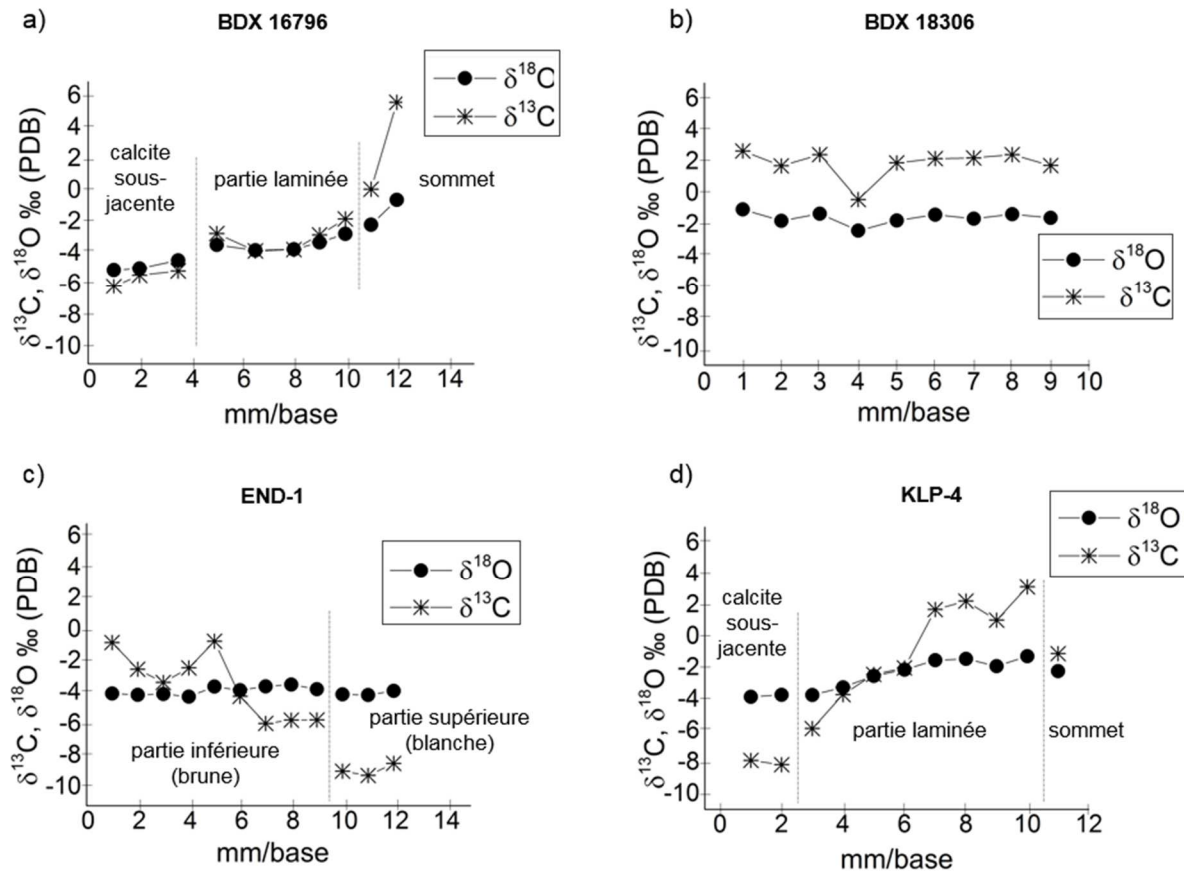


Figure 31. Evolution temporelle des rapports isotopiques en fonction de la distance par rapport à la base de l'échantillon. a) et b) respectivement les coralloïdes BDX 16796 et 18306 de la grotte de Leye ; c) de la grotte des Endrevies ; d) de la grotte Kléber.

Enfin, l'échantillon de la grotte de Endrevies présente un rapport $\delta^{18}\text{O}$ constant de la base au sommet (entre -4,1 et -3,3 ‰) alors que le $\delta^{13}\text{C}$ a tendance à diminuer fortement au cours de la croissance de cet échantillon, variant entre -0,6 et -9,1 ‰ (Figure 31 c). À partir de ces 4 échantillons, le rapport isotopique $\delta^{13}\text{C}$ semble beaucoup plus sujet aux variations temporelles que le rapport isotopique $\delta^{18}\text{O}$. Par ailleurs, une forte corrélation entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ est mise en évidence sur la figure 32, notamment pour les échantillons BDX 16796 et KLP-4. On n'observe sur aucun autre échantillon une corrélation aussi

forte avec simultanément un enrichissement aussi important que pour l'échantillon BDX 19796 qui sort du lot.

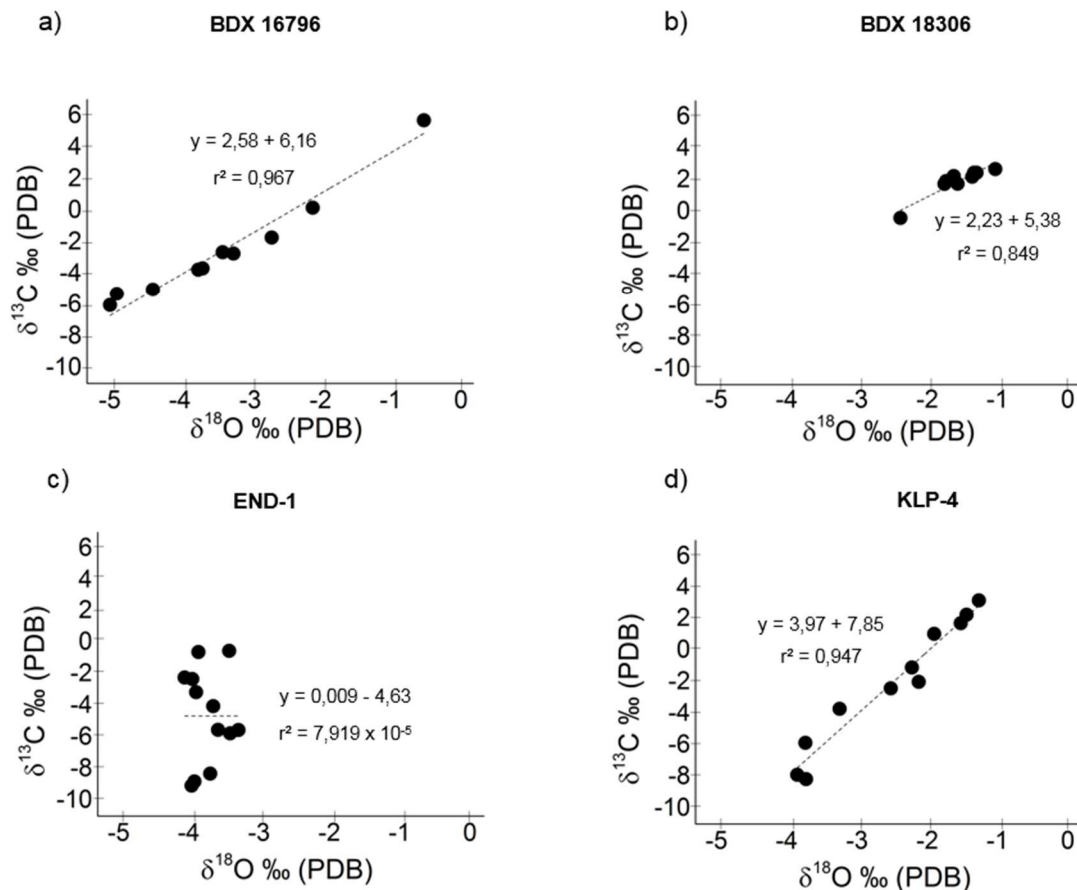


Figure 32. $\delta^{13}\text{C}$ en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ pour chacun des coralloïdes. a) et b) respectivement les coralloïdes BDX 16796 et 18306 de la grotte de Leye ; c) de la grotte des Endrevies ; d) de la grotte Kléber. Les droites en pointillés correspondent à des régressions linéaires.

Tous les cas de figure sont représentés par ces 4 échantillons lorsque l'on observe les variations temporelles des compositions isotopiques et certains méritent d'être particulièrement discutés. Nous avons donc comparé nos données isotopiques avec celles de spéléothèmes qui se sont développés à proximité (grotte de Villars, en Dordogne) ainsi qu'avec ceux qui sont de même type (coralloïdes) (Genty *et al.* 2006, Caddeo *et al.* 2015), voir figure 33. Il en ressort les faits suivants :

- Que ce soit les coralloïdes de la grotte de Is Zuddas en Sardaigne ou ceux de nos sites en Dordogne, les valeurs isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont nettement plus élevées que celles issues des spéléothèmes de type stalagmite.
- Pour l'échantillon BDX 16796 de la grotte de Leye, notons que les valeurs positives obtenues au sommet de l'échantillon, à la fois pour $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$, sont comparables à l'échantillon désigné par coralloïde subaérien.
- Quasiment tous les échantillons montrent une forte corrélation entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le $\delta^{18}\text{O}$, fort indice de fractionnement cinétique. Bien que la situation géographique soit éloignée de la Dordogne, les données relatives à une stalagmite de la grotte de La Mine en Tunisie sont intégrées car elles présentent une corrélation temporelle significative entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ (la base de cette stalagmite est datée à 22 ka BP et son sommet à 5 ka BP). Cela n'est toutefois pas le cas de la stalagmite de la grotte de Villars dont la base est datée à environ 15 ka BP et le sommet à 5 ka BP.

La figure illustre donc clairement que les processus mis en jeu pour les coralloïdes de la grotte de Leye ne sont pas les mêmes que pour les autres types de spéléothèmes.

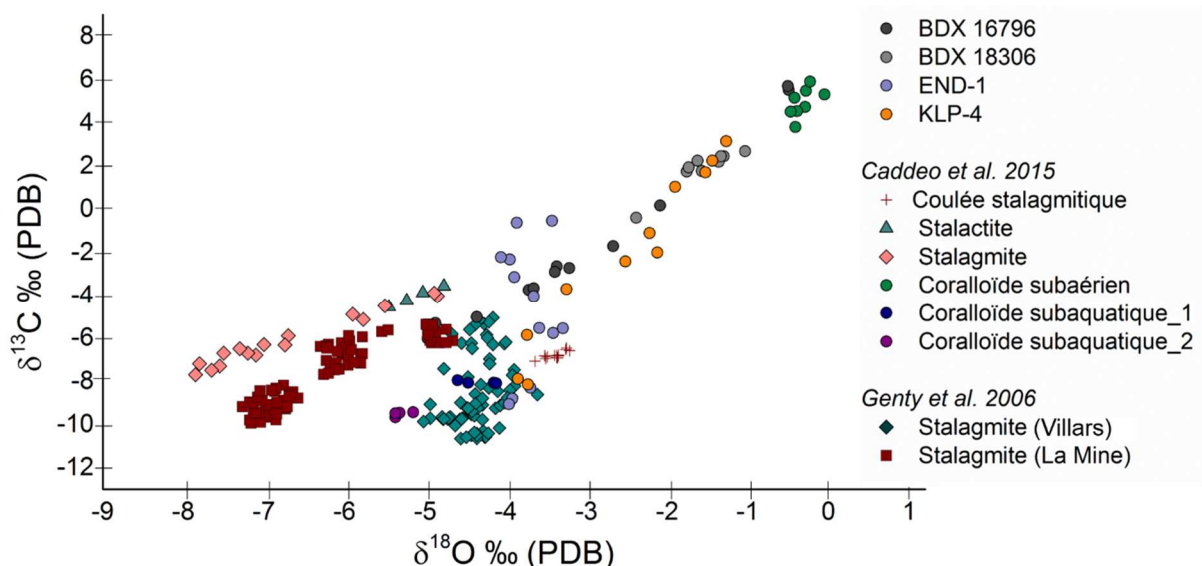


Figure 33. Comparaison des rapports isotopiques mesurés sur les coralloïdes par rapport à des données publiées et en accès libre (Genty *et al.* 2006, Caddeo *et al.* 2015).

En s'appuyant sur les échantillons qui présentent des tendances similaires aux coralloïdes étudiés, nous pouvons préciser les conditions de formation des coralloïdes. Ce point sera l'objet de la section 4.b.

2.3.2. Calcite moderne

Les données isotopiques obtenues sur les verres de montre sont présentées sur la figure 34. Seul le verre de montre positionné au niveau de la station 2 a été suffisamment recouvert de calcite pour pouvoir étudier la variabilité spatiale des compositions isotopiques de son centre vers la périphérie. Les valeurs s'étendent entre -2,7 et -2,4 ‰ et -4,2 et -2,4 ‰ respectivement pour l'oxygène et le carbone. Quatre points d'échantillonnage ont pu être effectués, ce qui n'a pas été possible pour les stations 1 et 3. Ce sont donc uniquement les résultats relatifs à la station 2 qui peuvent être exploités. D'après la figure 34a, il n'y a pas de tendance nette à l'enrichissement du centre vers la périphérie du verre de montre. En effet, une légère diminution de $\delta^{13}\text{C}$ est observable pour la station 2 alors qu'aucune tendance ne se dessine pour $\delta^{18}\text{O}$. En revanche, la figure 34b montre une corrélation significative entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le $\delta^{18}\text{O}$.

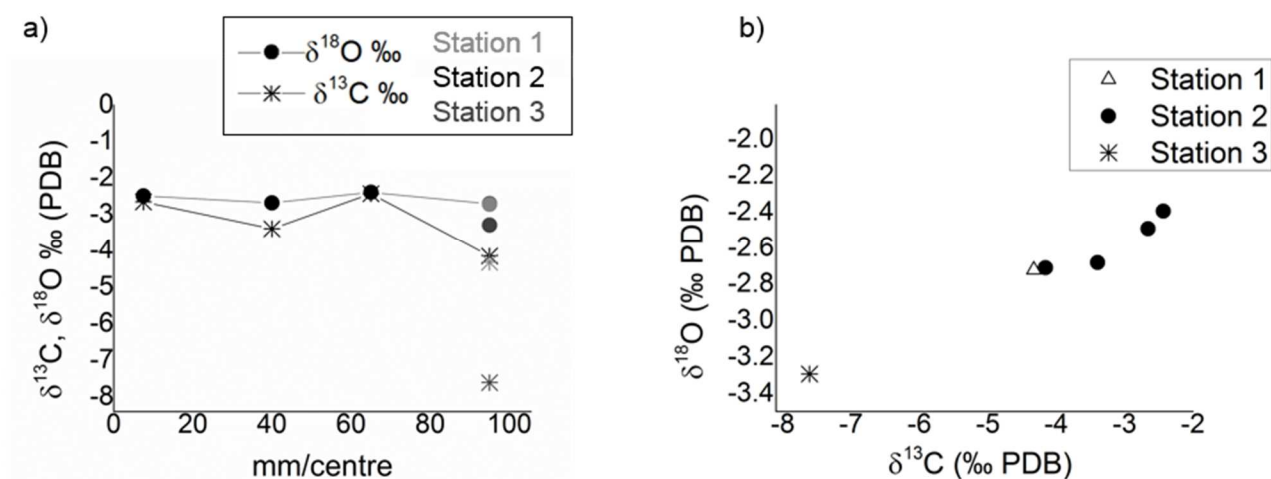


Figure 34. Analyses isotopiques sur les verres de montre. a) Evolution spatiale des rapports isotopiques en fonction de la distance au centre du verre de montre ; b) $\delta^{18}\text{O}$ en fonction du $\delta^{13}\text{C}$ pour chacun des verres de montre.

Ces données sont mises en parallèle avec des données géographiquement proches, obtenues sur de la calcite moderne dans la grotte de Villars (Dordogne). De la calcite a précipité sur un galet de quartz placé pendant sept ans sous une fistuleuse active (Genty 2008). Ce sont 8 échantillons qui ont été prélevés le long d'un axe situé entre le point d'impact de la goutte sur le galet et le bord (Daëron *et al.* 2011). Les résultats sont similaires à ceux de Leye et reflètent une variabilité dans les mesures avec une absence de tendance spatiale, à la fois pour $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$. De plus, les rapports isotopiques sont eux aussi fortement corrélés entre eux. Une très forte corrélation entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ est également observée sur de la calcite précipitée sur des verres de montre placés sous des stalactites actives dans l'Aven d'Ornac (Ardèche), bien que, dans ce cas, l'enrichissement isotopique vers les bords soit prononcé (Genty et Bourges non publié, Couchoud *et al.* 2012). L'enrichissement isotopique du centre vers les bords est provoqué par un fractionnement cinétique (les réactions d'échange des espèces carbonatées n'ont pas eu le temps de s'équilibrer), lié à un dégazage rapide de CO_2 à partir du film d'eau qui s'amincit vers les bords. Le départ rapide de CO_2 entraîne les isotopes légers, et par conséquent, l'eau est plus riche en isotopes lourds lorsqu'elle arrive sur les bords du verre de montre.

2.3.3. Eau

Les analyses des rapports isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et δD des prélèvements d'eau d'infiltration sont présentées sur la figure 35 et comparées à celles de l'eau de pluie actuelle locale, qui forme ce que l'on appelle la droite des eaux météoriques. Cette droite est formée par la relation linéaire forte qui existe entre $\delta^{18}\text{O}$ et δD , et provient du fait que lors du cycle hydrologique l'eau, l'oxygène, l'hydrogène, ainsi que leurs isotopes «enregistrent» les

mêmes processus physiques. Cette corrélation est décrite par l'équation générale (2) qui correspond à la droite météorique globale¹⁶ (Rozanski *et al.* 1993).

$$\delta D = 8 \times \delta^{18}O + 10 \quad (2)$$

Il a été montré qu'il pouvait survenir de légers écarts à cette droite météorique globale en fonction de la localisation géographique, c'est pourquoi la comparaison à une droite météorique locale est préconisée.

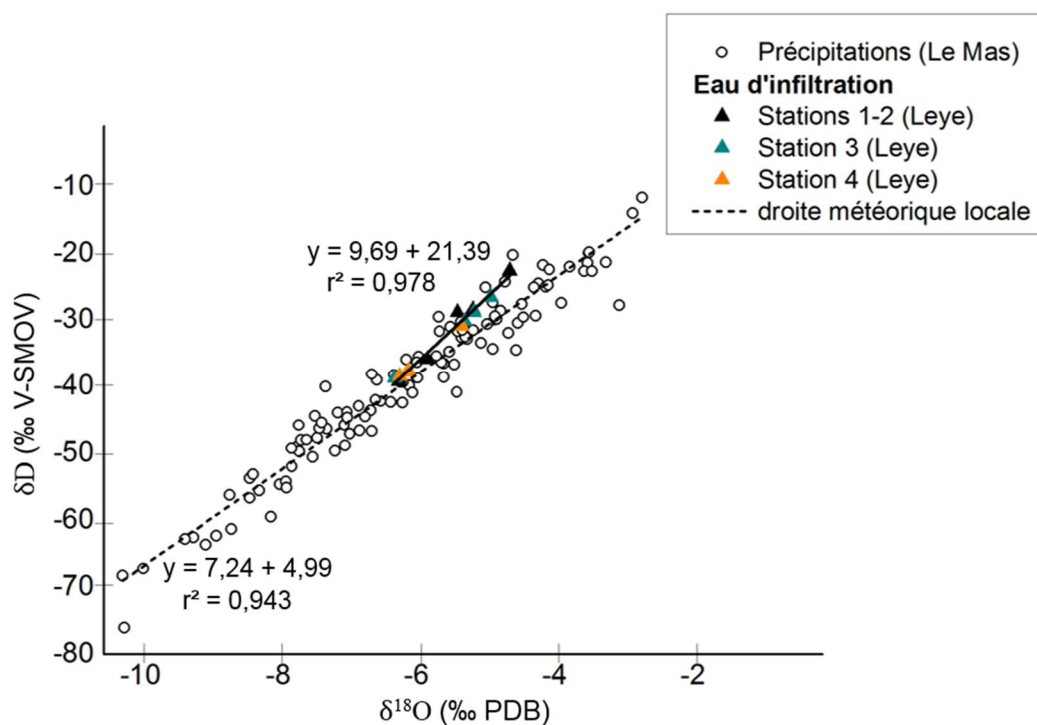


Figure 35. Mesures isotopiques δD en fonction du $\delta^{18}O$ de l'eau d'infiltration de la grotte de Leye comparée à la droite météorique locale actuelle correspondant au site du Mas en Dordogne (Genty *et al.* 2014, données D. Genty non publiées).

Les données utilisées pour la droite météorique locale proviennent du pluviomètre installé au Mas en Dordogne (station suivie par D. Genty), situé à 30 km de la grotte de Leye. L'acquisition de ce signal est le résultat de prélèvements réguliers d'eau de pluie depuis 1997 à cet endroit, permettant de caractériser l'évolution du signal isotopique. Cette

¹⁶ La droite météorique globale est construite à partir des eaux de pluies issues du réseau Global Network Isotopes Precipitation constitué de plusieurs centaines de stations de collecte dans le monde. Données accessibles à l'adresse <http://www.iaea.org/water>.

droite météorique locale a fait l'objet de comparaisons avec d'autres enregistrements de pluviomètres et peut être considérée comme représentative du Sud-Ouest de la France car elle est globalement contrôlée par le climat océanique (Genty *et al.* 2014).

Les points correspondants aux stations de la grotte de Leye se situent globalement sur la droite des eaux météoriques locales actuelles, ce qui confirme que la source est bien l'eau de pluie. Les isotopes de l'eau d'infiltration de la grotte sont moins sensibles aux variations saisonnières que l'eau de pluie, étant donné que les points sont relativement regroupés. Ceci est la conséquence du mélange qui a lieu dès l'infiltration et qui homogénéise l'eau de pluie sur une période plus ou moins longue (de quelques mois à quelques années; Genty *et al.* 2014). Par ailleurs, un léger décalage de certains points par rapport à la droite météorique locale (au-dessus) est observé, marquant un appauvrissement en ^{18}O . Soyons prudents sur cette observation qui ne concerne que peu de points ici mais notons que ce décalage existe également pour les eaux d'infiltration de la grotte de Villars (Genty 2008, Genty *et al.* 2014) et en dehors de la Dordogne, dans la grotte Chauvet-Pont d'Arc (Ardèche) (Genty *et al.* 2014), de Clamouse (Hérault) (Frisia *et al.* 2002) ou dans plusieurs grottes le long de la côte adriatique en Croatie (Surić *et al.* 2017).

2.4. Interprétation

2.4.1. Déséquilibre thermodynamique actuel

Lorsque l'on examine tout d'abord les résultats obtenus séparément, quelques points méritent d'être abordés. Concernant l'eau d'infiltration, une explication possible de son appauvrissement observé en ^{18}O serait le mélange avec de l'eau de condensation. L'origine de cette explication se trouve dans les travaux publiés en 2004 par Lacelle *et al.* à l'issue de l'étude de la composition isotopique de l'eau interstitielle contenue dans le mondmilch de la grotte de l'Ours (Canada). Il est important de préciser que dans le cadre de cette étude, des conditions climatiques très particulières règnent dans la cavité : elle est

soumise à de larges variations saisonnières de températures (entre -11°C en moyenne l'hiver à 21°C en moyenne l'été) et elle présente une rivière souterraine qui favorise les mouvements de convection. Cela est à l'origine d'une forte stratification thermique de l'air en hiver. Par l'observation d'un film d'eau sur les parois en hiver et au printemps, les auteurs démontrent que l'évaporation de la rivière souterraine génère de la vapeur d'eau appauvrie en ^{18}O qui peut se condenser sur les parois lorsque le gradient thermique dans la grotte le permet. Malgré ces conditions très spécifiques, ces travaux font référence, et la même explication est proposée pour certains des sites mentionnés plus haut, à Villars et en Croatie (Genty 2008, Surić *et al.* 2017). Afin de valider cette explication, un effort devra être réalisé à l'avenir pour identifier dans les cavités les zones de condensations préférentielles ainsi que pour prélever et analyser l'eau qui en résulte (Genty *et al.* 2014). Concernant la calcite moderne, vu le faible nombre de points échantillonnés et la légère variabilité spatiale observée pour les prélèvements du verre de montre n°2 (figure 34a), il nous est impossible de tirer des conclusions quant à un éventuel fractionnement isotopique. Les observations sont plus nettes pour la grotte de Villars et l'Aven d'Orgnac (enrichissement isotopique du centre vers les bords et corrélation entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$) et permettent directement de conclure sur la précipitation hors équilibre de la calcite (Daëron *et al.* 2011, Couchoud *et al.* 2012). En effet, le plus souvent, lors d'une précipitation à l'équilibre, aucune tendance spatiale particulière ne se dessine et cette absence de corrélation entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ fait même partie des tests proposés par Hendy (1971) pour vérifier les conditions d'équilibre.

Les données acquises à Leye sur la calcite moderne sont tout de même utiles pour évaluer les conditions d'équilibre thermodynamique actuel. Confrontées à celles obtenues sur l'eau d'infiltration, il devient possible de calculer la température qui devrait régner dans la grotte dans le cas où la calcite précipiterait à l'équilibre ou, plus logiquement, de calculer le $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite que l'on devrait obtenir dans les conditions environnementales actuelles de température et de $\delta^{18}\text{O}$ (eau). Plusieurs formules peuvent

être considérées pour effectuer ces calculs, et nous avons choisi d'utiliser l'équation de Kim et O'Neil (1997) comme énoncée par Leng et Marshall (2004) (équation 3) :

$$T^{\circ}\text{C} = 13.8 - 4.58(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}) + 0.08(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}})^2 \quad (3)$$

Les résultats montrent des écarts très élevés entre la température théorique et la température mesurée : la température théorique attendue dans des conditions d'équilibre thermodynamique est de 1.7°C alors que la température moyenne annuelle mesurée à proximité de la station n°2 est de 10.9°C. Cela signifie donc que la calcite moderne a précipité dans des conditions très éloignées de l'équilibre thermodynamique. Cela n'est pas un résultat très surprenant en soi car la plupart des spéléothèmes précipitent hors équilibre et il existe de nombreux exemples dans la littérature de calcites modernes pour lesquelles l'écart à l'équilibre est prononcé (Mickler *et al.* 2006).

2.4.2. Déséquilibre thermodynamique passé

L'observation conjointe d'un enrichissement vers la surface des coralloïdes en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ et d'une corrélation entre ces deux rapports isotopiques pour les coralloïdes BDX 16796 et KLP-4 suggère que la précipitation ne s'est pas faite à l'équilibre et suppose des effets cinétiques importants pour ces échantillons. Ce sont les conditions environnementales qui sont responsables des effets cinétiques. Elles peuvent donc être directement (variations climatiques) ou indirectement (phénomènes de fractionnement hors équilibre) liées au climat. C'est ainsi que pour Genty *et al.* (2006) la corrélation temporelle des rapports isotopiques, obtenue pour la stalagmite de la grotte de La Mine, et l'absence de tendance au niveau spatial témoigne d'une influence climatique directe plutôt que d'effets de fractionnements. C'est peut être le cas pour le coralloïde BDX 18306 de Leye, dont le comportement est voisin. Cette hypothèse n'est toutefois pas retenue pour BDX 16796 et KLP-4 puisque la corrélation est très importante et que les variations climatiques seules ne peuvent pas en être à l'origine. Par ailleurs, de fréquents

cas de covariation reportés entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sur des spéléothèmes sont consignés dans le bilan effectué par Mickler *et al.* (2006) qui conclut que des effets cinétiques indépendants des variations climatiques peuvent opérer. Ce dernier démontre à l'aide de modèles basés sur la distillation de Rayleigh¹⁷ (Dansgaard 1964) qu'une covariation positive peut résulter de l'évolution de la composition isotopique du réservoir du carbone inorganique dissous dans l'eau au cours du dégazage de CO_2 . Cela est notamment le cas lorsque la mise en solution du CO_2 , qui a pour effet d'alimenter constamment les ions HCO_3^- , est trop lente. Cette démonstration concorde et vient affiner ce qui a déjà été établi par Hendy (1971), à savoir qu'un fort dégazage peut induire une covariation entre les rapports isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$. En outre, la plupart du temps, l'enrichissement aussi important vers l'extérieur est interprété par un fort dégazage de CO_2 accompagné d'une évaporation très rapide. En effet, ^{16}O qui va partir préférentiellement lors de l'évaporation et ^{12}C lors du dégazage (Deininger *et al.* 2012). Enfin, l'absence de corrélation pour l'échantillon END-1 peut être le signe d'une précipitation à l'équilibre isotopique, de même que pour la stalagmite de Villars (Genty *et al.* 2006). La température de précipitation à l'équilibre est estimée de même que pour la calcite moderne, bien que ce soit ici une approximation grossière. La température obtenue est de $6,6^\circ\text{C}$, bien éloignée des $10,9^\circ\text{C}$ actuellement reportés dans la grotte de Leye. Il est donc difficile de se prononcer sur l'équilibre isotopique durant la précipitation de END-1.

2.4.3. Modèle de formation de coralloïdes

L'intérêt de l'étude de Caddeo *et al.* (2015) a déjà été abordé au chapitre 2. Le fait que les valeurs isotopiques les plus élevées de nos échantillons coïncident avec celles de coralloïdes dits subaériens, la rend incontournable pour interpréter nos résultats. Nous

¹⁷ Modélisation simple de l'évolution de la composition isotopique lors d'une réaction qui suppose que la composition isotopique des réactifs est modifiée par la formation de produits dont la composition isotopique est différente. Modèle généralement employé pour décrire l'évolution de la composition isotopique des précipitations et de la phase vapeur restante dans un nuage. L'équation générale se note $R = R_0 f^{\alpha-1}$ avec R_0 le rapport isotopique initial ; R le rapport isotopique instantané restant ; f la fraction de la phase initiale restante et α le facteur de fractionnement isotopique.

pouvons simplement rappeler ici que les auteurs expliquent les teneurs élevées rencontrées pour le coralloïde subaérien par un écoulement différent de l'eau qui a fait précipiter le carbonate, à savoir de l'eau d'infiltration dont le débit est faible et pour laquelle l'écoulement s'effectue par capillarité, laissant un petit film sur la paroi. La figure 36 restitue le modèle qui est proposé par l'auteur, basé sur des analyses isotopiques et qui tient compte de l'état de surface de la paroi de façon très localisée (microrugosité) : l'évaporation est plus importante au niveau des microreliefs, ce qui fait que l'eau se déplace vers ces secteurs. Elle s'accompagne d'un dégazage de CO₂ plus fort, entraînant un fractionnement très important. De ce fait, la calcite qui y précipite est plus riche en ¹³C et ¹⁸O. Un modèle de ce type est peut-être à envisager pour les coralloïdes que nous étudions et des analyses isotopiques le long d'une même lamine de croissance afin d'étudier la variabilité spatiale pourraient permettre d'alimenter cette discussion.

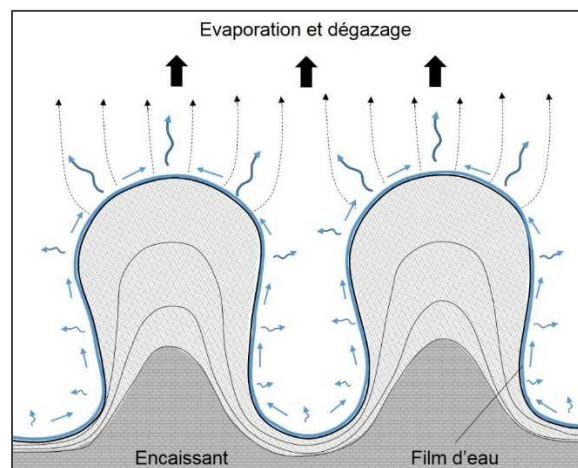


Figure 36. Modèle de formation des coralloïdes subaériens à partir des données isotopiques sur différents types de spéléothèmes (d'après Caddeo *et al.* 2015, avec l'autorisation des auteurs).

3. Discussion

La mise en perspective des dates avec les données isotopiques présentées précédemment permet d'écarter l'hypothèse des variations climatiques directement à l'origine de la corrélation entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ et de leur enrichissement respectif de la base vers le sommet de l'échantillon, au moins pour les échantillons BDX 16796 et KLP-4. En effet,

pour les spéléothèmes qui ont précipité dans des conditions d'équilibre, le signal isotopique $\delta^{13}\text{C}$ a tendance à augmenter en période glaciaire et à baisser en période interglaciaire, ce qui est en contradiction avec nos résultats, qui montrent au contraire une augmentation de ce signal lors d'une période de réchauffement (passage du stade isotopique 3 et 6 au stade isotopique 1, voir figure 34. Le scénario reposant sur le fractionnement isotopique induit par un phénomène de dégazage rapide couplé à une évaporation est envisageable. Pour autant, cette explication ne paraît pas suffisante ni satisfaisante, car la corrélation entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ est particulièrement prononcée. En revanche, il est possible que la baisse du rapport isotopique $\delta^{13}\text{C}$ de la base au sommet de l'échantillon END-1 soit le témoin des variations climatiques (la base se situe au stade isotopique 3 et le sommet dans l'Holocène).

L'interprétation complète de ces résultats montre qu'il faut étudier chaque grotte au cas par cas, afin de connaître précisément les conditions climatiques souterraines de chacune d'elles. Il est également nécessaire de réaliser des prélèvements et des analyses à la fois de l'eau de pluie et de l'eau d'infiltration dans la grotte pour pouvoir comparer avec les données isotopiques obtenues à partir des coralloïdes. C'est la conclusion à laquelle arrivent Surić *et al.* (2017), suite à une étude assez complète portant sur trois grottes de Croatie situées à des altitudes différentes. Elle montre que l'ensemble de ces paramètres est spécifique à chaque site. Cette démarche, lourde à mettre en place pour des grottes sans intérêt archéologique, est toutefois bien plus aisée à entreprendre dans le cas des grottes ornées qui sont généralement étudiées sous de nombreux aspects dans le cadre de la conservation préventive avec le recours par exemple à des capteurs qui enregistrent la température et l'humidité.

Bien que nous n'ayons pas pu obtenir de résultats concernant le mondmilch car trop fin et couvert d'impuretés, trois études mettant en œuvre analyses isotopiques et datations sur du mondmilch doivent être mentionnées. Dans la grotte de l'Ours au Québec, grâce

à la datation de résidus de charbons de bois présents dans du mondmilch inactif (considéré comme fossile et défini par les auteurs comme dur et friable, à structure poreuse), les âges ^{14}C permettent d'établir qu'il s'est formé entre 3791 et 2668 ans BP alors que le mondmilch actif (défini par les auteurs comme humide, à la structure spongieuse) présente des âges compris entre 693 et 0 ans BP (Lacelle *et al.* 2004). Des dates réalisées dans des grottes des Alpes italiennes sur du mondmilch inactif ont également donné des âges holocènes, compris entre 7600 et 6400 ans BP (Borsato *et al.* 2000). Enfin, des analyses isotopiques sur des échantillons de mondmilch d'horizons divers (sols et parois de grottes en Europe, Afrique et Amérique Centrale) ont montré que la signature isotopique $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des NFC couvre respectivement une gamme entre -17‰ à +1‰ et -9‰ à -2‰ (Cailleau *et al.* 2009b) et qu'elle est dépendante des conditions environnementales. Pour les auteurs, les faibles valeurs $\delta^{18}\text{O}$ expriment une contribution biogénique car elles excluent une formation purement physico-chimique par évaporation, qui mènerait à des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ positives.

Bilan

Ce chapitre a balayé un grand nombre de points essentiels pour la compréhension et la caractérisation du milieu souterrain de la cavité. Rappelons qu'il s'agit d'une cavité cutanée, de type descendant, avec une ouverture sur l'extérieur qui favorise les échanges thermiques et de CO_2 , en suivant un fonctionnement saisonnier : elle est isolée de l'extérieur l'été alors qu'en hiver, l'air est constamment renouvelé. Le morphotype de la grotte de Leye est typique des nombreuses cavités ornées et non ornées de la région. L'équipement de la grotte avec des capteurs de température de l'air et la roche, notamment dans la Salle du Trône, n'a pas révélé de périodes de l'année propices à la condensation. De plus, quelques éléments de réflexion ont été apportés par les analyses de l'eau qui laissent à penser que le temps de séjour de l'eau d'infiltration dans l'épikarst est assez court. Trois périodes de croissance ont été mises en évidence par les datations

U/Th obtenues sur les coralloïdes étudiés : le stade isotopique 6, le stade isotopique 3 et l'Holocène.

Les mesures des isotopes stables de l'oxygène et du carbone sur ces concrétions révèlent pour deux d'entre elles (BDX 16796 et KLP-4) un enrichissement important, de la base (côté paroi) au sommet de l'échantillon. Elles se sont formées hors équilibre isotopique, probablement lors de phases de précipitation caractérisées par un dégazage rapide couplé à une évaporation. Le coralloïde BDX 18306, provenant de la grotte de Leye a lui aussi précipité hors équilibre. Cela signifie que les coralloïdes de la cavité ne constituent pas des archives paléoenvironnementales fiables pour déduire des conclusions sur les températures actuelles et passées, à partir des variations du $\delta^{18}\text{O}$. Cependant, les données fournies par les coralloïdes demeurent utiles pour suivre l'évolution dans le temps des conditions environnementales souterraines et extérieures puisque le fractionnement isotopique, même hors équilibre, reste lié à l'environnement et au climat. Les mesures isotopiques ont permis d'affirmer que la calcite recueillie sur les verres de montre dans la grotte de Leye précipite loin de l'équilibre thermodynamique, comme dans de nombreux sites.

Seconde partie :

Caractérisation des matériaux de

la grotte de Leye

Chapitre 5.

Analyses physico-chimiques et

traitement des données :

matériel et méthode

Avant d'aborder la caractérisation des supports et des faciès d'intérêt, ce chapitre a pour vocation de présenter l'ensemble des techniques analytiques employées dans le cadre de cette étude, ainsi que l'approche adoptée concernant le traitement des données.

I. Techniques de caractérisation physico-chimique

Le principe de chaque analyse ne sera que très brièvement décrit et nous allons essentiellement nous attacher à indiquer les principaux paramètres de mesures utilisés. Une attention particulière sera apportée à la dimension des analyses. Tout d'abord, ce sont les techniques apportant des informations sur la structure et la morphologie des matériaux qui seront présentées. Ensuite, nous décrirons les techniques d'analyse élémentaire. Un focus particulier concernera la technique LIBS, puisqu'un équipement portable a été évalué au cours de la thèse.

Commençons par préciser que plusieurs techniques de spectroscopie ont été mises en œuvre. De façon générale, selon la configuration de l'instrument, la technique peut être utilisée pour des analyses ponctuelles dont le résultat est un spectre, ou alors, être déclinée sous forme d'imagerie lorsque les points analysés sont côte à côte, constituant une image spectrale. Un pixel de cette image correspond à un spectre et il n'y a donc aucune différence dans la manière d'aborder l'analyse d'un échantillon par imagerie spectrale ou par spectroscopie.

1. Structure et morphologie

1.1. Microscopie

1.1.1. Loupe binoculaire

La première étape dans l'étude des faciès mondmilch et coralloïde consiste en l'observation à la loupe binoculaire des échantillons prélevés (voir chapitre 7 I-2 et

chapitre 7 II-2). La teinte, la texture ou encore l'épaisseur peuvent être précisées lors de cette étude préliminaire pour obtenir une description fine des échantillons. La loupe binoculaire utilisée est le modèle M125 de Leica, doté d'une caméra DFC420-C et les prises de vues sont réalisées avec le logiciel LAS (version 4.4). Nous avons sélectionné des zones d'intérêt suite à ces observations dans le but de venir affiner les observations à l'aide du microscope électronique à balayage.

1.1.2. Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est une étape essentielle dans la caractérisation des échantillons par la surface. Cette méthode repose sur l'interaction entre l'échantillon et un faisceau incident d'électrons primaires. Le MEB à disposition au laboratoire IRAMAT-CPR2A est un JEOL JSM-6460LV. Les échantillons, qui ne nécessitent aucune préparation, sont observés sous un vide peu poussé à une pression de 20 Pa, avec une tension d'accélération de 20 kV, et à une distance de travail de 8 mm. Les images sont acquises en mode électrons rétrodiffusés, présentant un contraste de composition chimique. Pour des observations à fort grossissement, les échantillons sont métallisés avec une fine couche d'or pendant 180 secondes à 25 mA, à l'aide d'un appareil Emscope SC500. Ils sont ensuite observés en mode électrons secondaires et sous un vide poussé, avec les autres paramètres conservés. Nous avons étudié au MEB, avec l'aide de Yannick Lefrais (IRAMAT-CRP2A, UMR 5060 CNRS), tous les échantillons bruts de mondmilch et de coralloïdes prélevés pour caractériser les morphologies des faciès de surface (voir chapitre 7 I-2 et chapitre 7 II-2), ainsi que les lames minces réalisées (voir chapitre 7 I-3).

1.1.3. Microscope pétrographique

L'étude pétrographique, étape incontournable pour accéder à l'observation de la structure interne des échantillons nécessite la préparation de lames minces, dont l'épaisseur est de 30 μm . La préparation des lames a été effectuée à l'IRAMAT-CRP2A et à PACEA. Elles

sont ensuite observées en lumière polarisée non analysée (LPNA) et en lumière polarisée analysée (LPA) avec un microscope Leica DM2500-P couplé à une caméra CCD Leica DFC420-C (voir chapitre 7 II-3.1). Les images sont réalisées avec le logiciel LAS (version 4.4). Enfin, mentionnons que le microscope numérique Hirox VCR-800 a été utilisé dans la grotte de Leye pour assister le prélèvement de certains échantillons.

1.2. Spectrométrie Raman

Différents instruments Raman ont été utilisés au cours de la thèse et nous allons seulement présenter celui pour lequel les résultats seront exposés au chapitre 7.

Le principe de cette technique d'analyse est basé sur la diffusion inélastique de la lumière, qui vient sonder les liaisons entre les atomes et permet de détecter les modes de vibrations des molécules. Ainsi, il est possible d'accéder à la composition moléculaire. L'instrument utilisé dans le cadre de ce travail avec l'aide d'Alain Queffelec (PACEA, UMR 5199 CNRS) est le microspectromètre SENTERRA de Bruker. Le couplage à un microscope (Olympus BX) permet de visualiser et sélectionner la zone d'analyse désirée. Des mesures ponctuelles ont été réalisées sur lames minces avec un laser à 785 nm et de puissance 20 mW, un temps d'acquisition de 5 s et un objectif x20 ou x50 (voir chapitre 7 II-3.3). Le diamètre de la zone d'analyse est d'environ 5 μm . Le spectre obtenu (intensité en fonction du nombre d'onde) couvre une gamme spectrale entre 45 et 1550 cm^{-1} avec une résolution voisine de 3 cm^{-1} .

L'identification des phases en présence est réalisée avec le logiciel OPUS, par comparaison des spectres à une base de données intégrée de spectres de référence. La base de données du projet RRUFF et le logiciel CrystalSleuth ont également été utilisés (Lafuente *et al.* 2015). Le recours à des analyses Raman a essentiellement été mené pour distinguer l'aragonite de la calcite. C'est un grand classique pour cette technique, et ces deux polymorphes de CaCO_3 se distinguent par spectroscopie Raman grâce au doublet à 702 et 706 cm^{-1} , caractéristique de l'aragonite, alors que la calcite ne présente qu'un singulet

à 713 cm^{-1} . Il est donc nécessaire d'avoir une résolution spectrale suffisante pour pouvoir identifier ces deux formes.

Enfin, un instrument portable a pu être mis en œuvre dans la grotte de Leye. L'équipement a été développé par Guillaume Guimbretière du laboratoire CEHMTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, UPR 3079 CNRS) d'Orléans et permet de réaliser des mesures à une distance de la paroi égale à 1 cm. Deux longueurs d'onde sont disponibles (785 nm et 532 nm) et le spectromètre Raman dispose de trois objectifs interchangeables. Seule la diode à 785 nm a été utilisée en raison de la forte luminescence générée par la diode verte, masquant le signal Raman sur les spectres obtenus. Les mesures ont été réalisées avec une puissance laser réglée à 150 mW, et les spectres couvrent une gamme spectrale de 0 à 4000 cm^{-1} . Le diamètre de la zone analysée est millimétrique. Des spectres ont été collectés sur le terrain, à la fois sur la paroi nord et sur la paroi sud de la Salle du Trône, et ont montré la présence de calcite ainsi que d'aragonite.

1.3. Microscanner de rayons X

Des analyses par microtomographie à rayons X ont été réalisées sur les coralloïdes en collaboration avec Hélène Coquegniot, Charlotte Ritemard et Ronan Ledevin (PACEA, UMR 5199 CNRS) (voir chapitre 7 II-3.4). Le principe consiste à réaliser une série de radiographies 2D à différents angles de vue, permettant ensuite de reconstruire l'objet en 3D à partir du lot d'images obtenu. Le microscanner utilisé fait partie de l'équipement de la plateforme PLACAMAT (Plateforme de Caractérisation des Matériaux, UMS 3626), située à Bordeaux. Il s'agit d'un microscanner Phoenix V|tome|x s de General Electric, permettant de faire des acquisitions avec une résolution entre 3 et $20\text{ }\mu\text{m}$. Pour chaque échantillon, les mesures ont été opérées à 130 kV et $130\text{ }\mu\text{A}$, et 2 550 projections ont été acquises, avec un temps d'intégration pour chaque projection de 500 ms. Le traitement d'image a été réalisé avec la version 8.1 du logiciel Avizo.

1.4. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X a uniquement été utilisée dans ce travail pour identifier les minéraux constituant la fraction argileuse des sédiments (voir chapitre 6 II-2). La DRX précise l'arrangement atomique par la mesure de la distance entre les plans cristallographiques dans un cristal car l'onde électromagnétique émise est de longueur d'onde équivalente à la distance entre les plans atomiques (de l'ordre de l'Angström). Les plans jouent le rôle de réseaux de Bragg. Les mesures ont été réalisées avec l'aide de Nadia Cantin (IRAMAT-CRP2A, UMR 5060 CNRS) sur le diffractomètre de l'IRAMAT-CRP2A, le modèle D8 Advance de Bruker, couplé à un détecteur PSD Linxeye et équipé d'un tube au cuivre. Les mouvements du tube à rayons X et du détecteur sont synchronisés. Les mesures ont été effectuées à 40 kV et 40 mA. Tout d'abord, une première identification grossière est réalisée sur des poudres (sédiments broyés au broyeur mécanique à 400 tours pendant 5 minutes puis au mortier en agate) dont l'objectif principal est de vérifier la présence de carbonates qui doivent être éliminés. Ensuite, les analyses sont réalisées sur des dépôts (lames orientées). Leur préparation consiste à extraire dans un premier temps les argiles, d'éliminer la matière organique et les carbonates, puis de recueillir la fraction $< 10 \mu\text{m}$ selon une préparation particulière dont le protocole est décrit en détail par Frèrebeau (2015, p. 230-231). Cette fraction argileuse est dominée par les phyllosilicates (espèces simples et espèces interstratifiées) et comporte également des minéraux comme le quartz. Cinq phases de mesures sont ensuite nécessaires car les lames orientées subissent divers traitements afin de mettre en évidence des positions caractéristiques de pics propres à certains minéraux argileux qui mènent à leur identification. Les lames orientées sont d'abord analysées après un séchage à l'air libre, puis se succèdent une étape de glycolation, une chauffe à 110°C , une chauffe à 350°C , et une chauffe à 550°C . Les mesures sur poudres et sur lames orientées sont réalisées à partir d'une routine utilisée au laboratoire dont les paramètres sont les suivants : le pas de mesure est de $0,02^\circ$, le temps d'intégration de 1 s, la configuration

est en mode Bragg Brentano et le détecteur est muni d'une fente d'anti-diffusion de 3 mm. Les diffractogrammes obtenus (intensité en fonction de l'angle 2Θ) couvrent de 3° à 60° . Afin de rechercher les phases présentes, le bruit de fond est soustrait aux spectres ainsi que la raie $K_{\alpha 2}$ du cuivre à l'aide du logiciel Eva (version 3.1). L'identification des phases cristallographiques est réalisée via la base de données Powder Diffraction File fournie par l'ICCD (International Centre for Diffraction Data).

1.5. Granulométrie laser

Lors de l'étude des sédiments, la mesure de la taille des grains ainsi que leur distribution en fréquence est systématiquement réalisée et, dans ce travail, ces informations ont été déterminées par granulométrie laser. Les analyses ont été effectuées au laboratoire PACEA par Alain Queffelec avec un granulomètre laser Horiba LA-950 qui est adapté à la mesure de grains dont la taille est comprise entre 10 nm et 2 mm. C'est pourquoi, au préalable, les échantillons ont été tamisés à l'eau à 2 mm. Les distributions granulométriques ont été ajustées par la combinaison de courbes asymétriques du type log-normale avec le logiciel Fityk (version 0.9.8) afin d'extraire le nombre de modes, avec leurs valeurs centrales ainsi que leurs pourcentages de grains associés (voir chapitre 6 II-1).

1.6. Porosimétrie au mercure

La porosité d'une roche peut être mesurée grâce à la porosimétrie au mercure, technique qui permet d'obtenir la distribution de la taille des pores. Les prélèvements de calcaire ont été analysés à L'ENSEGID (Ecole Nationale Supérieure en Environnement, Géoresources et Ingénierie du Développement durable, Bordeaux INP) de Bordeaux par Serge Galaup, avec un appareil Micrometrics AutoPore IV 9500. Le principe de cette méthode invasive consiste faire subir à un fragment d'échantillon (en général 5 cm^3) un cycle de différentes pressions (de 1,5 à 2200 bar), afin de faire pénétrer du mercure, liquide non mouillant, dans l'échantillon. L'application incrémentale d'une pression

permet de mesurer le volume qui a pénétré dans l'échantillon à chaque pas de pression. A partir du volume piégé, il est possible de calculer la porosité totale de l'échantillon, correspondant aux pores connectés, dont la taille est comprise entre 50 nm et 500 μm . La proportion de pores isolés, généralement minoritaire, ne peut être approchée par cette technique. Le logiciel AutoPore associé à l'instrument génère directement des bilans pour les échantillons analysés avec les informations suivantes : les courbes d'intrusion et d'extrusion, la distribution des pores en fonction de leur diamètre ainsi que plusieurs caractéristiques comme le facteur de tortuosité¹⁸ et la perméabilité¹⁹ (voir chapitre 6 I-2).

2. Composition élémentaire

2.1. MEB-EDX

La spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie est couplée au MEB utilisé pour l'observation des échantillons. En effet, les rayons X émis par l'échantillon lors de l'interaction avec les électrons incidents sont collectés par un détecteur SDD (X-max 20mm² d'Oxford Instruments). Il s'agit donc d'une spectroscopie d'émission multi-élémentaire. De nombreuses zones observées sur les échantillons bruts ont ainsi fait l'objet, en parallèle, d'analyses élémentaires ponctuelles pour associer un spectre à chaque morphologie (voir chapitre 7 I-2 et chapitre 7 II-2). Nous avons également procédé à des cartographies sur les lames minces (voir chapitre 7 I-3). Les mesures sont réalisées en mode de vide peu poussé, dans les mêmes conditions que les observations, avec une durée d'acquisition de 60 s, et les spectres obtenus représentent le nombre de coups total en fonction de l'énergie en keV. Les analyses sont traitées avec le logiciel INCA qui fournit des résultats quantitatifs. Les limites de détection avec le MEB-EDX se situent entre 0,1

¹⁸ Caractère sinueux du chemin emprunté par le fluide, défini par le ratio entre la longueur réellement parcourue à travers l'échantillon et la longueur de cet échantillon ($T=1$ lorsque les canaux sont rectilignes et $T \gg 1$ pour des échantillons faiblement poreux).

¹⁹ Aptitude de l'échantillon à être traversé par un fluide, dépend uniquement de la structure du réseau de pores.

et 0,5 % et empêchent par conséquent la détection des éléments traces (teneurs de l'ordre de la dizaine de ppm). Une caractérisation préliminaire est totalement adaptée par cette technique, qui fournit une bonne indication de la composition en éléments majeurs et mineurs. La qualité des mesures n'est pas toujours garantie car les échantillons bruts ne sont pas plans et plus ou moins poreux et donc l'analyse EDX n'est pas considérée comme purement quantitative. Les résultats qui seront présentés ont été normalisés à 100% à partir d'une liste fixe d'éléments, ce sont donc des informations relatives. Par convention, ils sont exprimés en pourcentage massique d'oxydes, c'est-à-dire associés à l'oxygène qui est l'élément par défaut le plus important.

Dans le chapitre 6, il a été fait le choix d'intégrer les teneurs de CO₂ dans le but de mettre en évidence les structures organiques. Ce choix est critiquable pour deux raisons. La première est que le carbone est mal dosé au MEB-EDX, ce qui signifie que les teneurs annoncées sont uniquement à considérer à titre informatif. De plus, dans la mesure où les échantillons analysés sont des formations de carbonate de calcium (CaCO₃), une partie du CO₂ détecté est associé au CaO et donc n'est pas à considérer comme de la matière organique. Toutefois, la présentation des résultats sous cette forme permet de révéler la présence des structures organiques.

2.2. Fluorescence de rayons X (XRF)

Des analyses ont été analysées en fluorescence de rayons X en dispersion d'énergie à l'aide de l'appareil portable X-SORT XHH02 d'Ametek, équipé d'un tube à rayons X au tungstène et d'un détecteur VITUS 2 de type SDD. Le principe de cette méthode repose sur la détection des rayons X émis par un échantillon soumis à un faisceau de rayons X incident. L'ensemble des prélèvements (supports et faciès) a été analysé par XRF, sans préparation préalable et à l'air ambiant avec le protocole suivant : 2 à 3 points de mesures sont effectués au contact avec la surface de chaque échantillon avec deux acquisitions par point, dont la durée d'une acquisition est fixée à 300 s.

Concernant l'identification de l'origine des sédiments de la grotte de Leye, des mesures XRF avec ce même instrument ont été réalisées sur des pastilles par Alix Gibaud (voir chapitre 6 II-3). Les données sont exploitées et calibrées avec le logiciel XLab Pro. La calibration, effectuée à partir de 29 échantillons de sédiments aquitains analysés par ICP-AES et ICP-MS au laboratoire SARM-CRPG (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux-Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) de Nancy, permet par la méthode de calcul Lucas-Tooth et Price (1961) d'obtenir des données géochimiques justes pour un certain nombre d'éléments chimiques majeurs, mineurs et traces. Le protocole et la méthode de calibration sont décrits dans Bertran *et al.* (2016). Les résultats géochimiques sur les sédiments sont alors transformés selon les précautions spécifiques aux données compositionnelles (Aitchison 1986), afin de les traiter par Analyse en Composante Principale (ACP). Les analyses ponctuelles sur les échantillons bruts et sur les pastilles ont été réalisées à 40 kV et 50 μ A. Précisons que la XRF ne permet pas de détecter les éléments légers dans des conditions de mesures à l'air ambiant (jusqu'au Si). Enfin, un travail dédié à la caractérisation de cet appareil a permis d'évaluer ses performances et ses modes opératoires en laboratoire. Il a notamment été possible de déterminer que le faisceau de rayons X incident est légèrement elliptique, avec pour dimensions 3,5 mm x 2,9 mm (Bassel *et al.* 2016). De plus, les mesures à distance d'échantillons de nature calcitique sont possibles jusqu'à un écart entre la tête de mesure et l'échantillon égal à 4,6 mm. Une campagne de mesures dans la grotte de Leye a également été effectuée avec cet instrument portable.

2.3. Spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS)

La spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS pour Laser Induced Breakdown Spectroscopy) a été employée lors de cette étude, d'une part avec un instrument portable et d'autre part avec un équipement de laboratoire. Cette méthode d'analyse consiste à focaliser un faisceau laser sur un échantillon dont l'énergie a pour effet, dans un premier temps, de venir vaporiser la matière de façon locale puis de créer un plasma au-dessus

de l'échantillon. La matière est alors ionisée et la lumière du plasma est collectée et analysée pour obtenir un spectre d'émission optique (Fig. 37). La lumière émise est caractéristique de chaque atome, c'est pourquoi la technique LIBS est une analyse atomique multi-élémentaire.

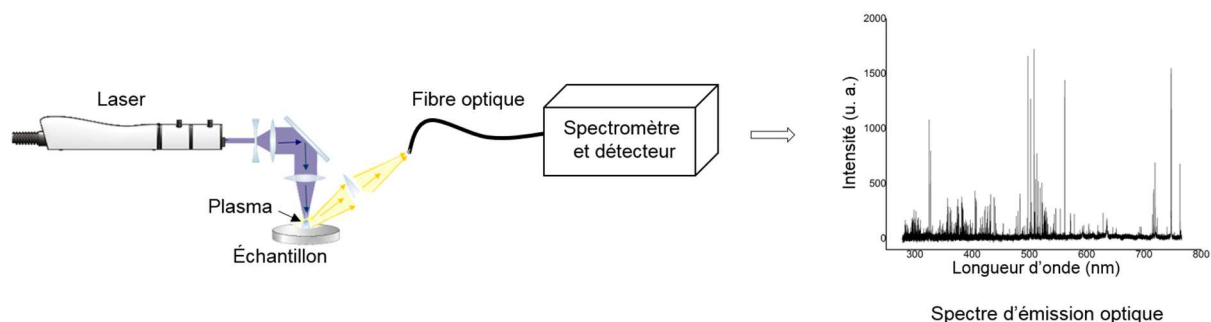


Figure 37. Principe de l'analyse LIBS basée sur l'interaction laser matière avec quatre étapes distinctes : focalisation du laser sur l'échantillon, vaporisation de l'échantillon, formation du plasma, désexcitation des ions suivie d'une émission d'un rayonnement UV-VIS caractéristique.

Il est important de préciser qu'il s'agit d'une technique micro-destructive puisque la matière est ablatée à chaque tir. Cet aspect peut d'ailleurs être exploité pour procéder à des analyses de gradients en épaisseur.

L'instrument portable utilisé est un EasyLIBS d'IVEA Solution, équipé d'un laser Nd :YAG à 1064 nm de fréquence 1 Hz. Les impulsions délivrées sont de 5 ns et de 43 mJ. Le plasma est collecté via des fibres optiques, reliées à trois spectromètres compacts Czerny-Turner distincts (Ocean Optics), qui couvrent une gamme spectrale entre 200 nm et 1000 nm. Le système a été modifié dans le but de permettre des analyses à distance, condition impérative pour des analyses en grottes ornées. Ainsi, à partir d'un cahier des charges spécifique, IVEA a spécialement développé un instrument sur mesure répondant à ce besoin. La distance d'analyse a été fixée à 8 cm.

Tous les échantillons bruts (supports et faciès) ont été analysés avec le protocole suivant : 4 à 12 points de mesures sont réalisés par échantillon avec 10 tirs laser par point. Les dimensions des cratères d'ablation de cet instrument, formés à partir d'un certain nombre de tirs laser, ont fait l'objet d'une caractérisation particulière par un microscope confocal.

Les mesures ont été réalisées avec Alain Queffelec sur le modèle Sensofar S-NEOX, équipé de quatre objectifs confocaux. L'impact des tirs laser a été étudié sur trois type de matériaux : un échantillon d'acier, un échantillon de fresque réalisée sur un support calcaire et un échantillon de calcite (coupe de stalagmite). À titre indicatif, la figure 38 présente les différents cratères d'ablation pour l'échantillon d'acier, qui sont représentatifs de ce que l'on obtient sur les autres matériaux.

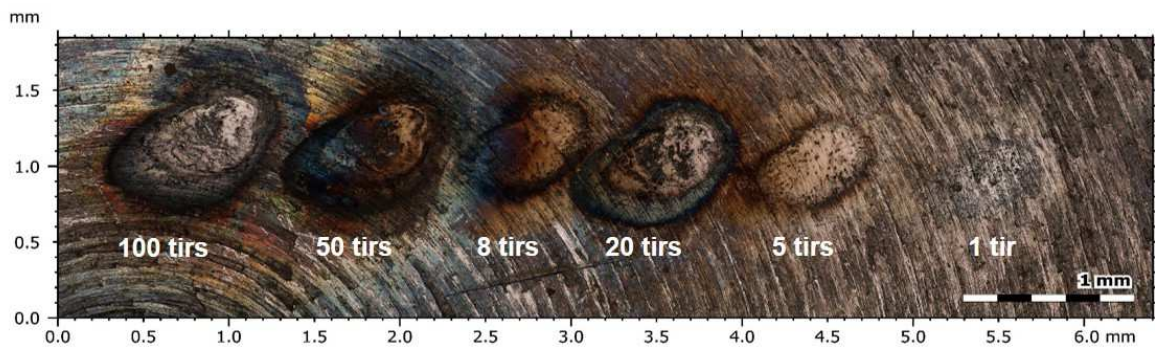


Figure 38. Cratères d'ablations réalisés avec l'instrument portable EasyLIBS sur un échantillon d'acier. Clichés A. Queffelec et L. Bassel.

Les dimensions moyennes du cratère sont d'environ $600 \times 400 \mu\text{m}$, et nous constatons que la taille des cratères tend à s'agrandir avec une augmentation du nombre de tirs. La zone affectée thermiquement s'étend au-delà du cratère et elle est particulièrement visible sur l'échantillon d'acier (Fig. 38).

L'instrument portable utilisé conduit donc à un certain type d'endommagement, ce dernier étant variable selon l'instrumentation. En effet, les informations données sur l'EasyLIBS sont ses propres caractéristiques et ne représentent pas les performances de la technique, et ce, ni au niveau des performances analytiques, ni au niveau de la taille des cratères. Nous pouvons par exemple indiquer à titre de comparaison que le diamètre du cratère formé par l'équipement Z-300 de SciAps est de $50 \mu\text{m}$ environ. Ce point est crucial car la nature micro-invasive de cette analyse représente un inconvénient aux yeux des conservateurs. Toutefois, selon l'équipement utilisé, le cratère réalisé est invisible à l'œil nu et ne constitue pas de dommages visuels. Avant d'entreprendre de telles analyses, il est donc important de comprendre le besoin du conservateur afin de trouver le meilleur

compromis entre les contraintes et l'instrumentation à utiliser. Dans le cas des grottes ornées, il est ainsi probable que l'analyse par LIBS des concrétions d'intérêt soit autorisée hors champ orné.

L'instrument de laboratoire, utilisé en mode imagerie, est constitué d'un laser Nd :YAG à 1064 nm cadencé à 100 Hz avec des impulsions de 8 ns et de 1,5 mJ. Pour une description détaillée de l'instrument, le lecteur est invité à se référer à Motto-Ros *et al.* (2014). L'échantillon est positionné sur une platine de translation motorisée en xyz et le plasma généré est collecté par des fibres optiques connectées à un spectromètre Czerny-Turner (Shamrock 500, Andor) et à une caméra ICCD (iStar 340 T, Andor Technology). Le spectre obtenu couvre une gamme spectrale de 80 nm dont la résolution est de 0,2 nm, et des acquisitions ont été réalisées sur 240-328 nm (pour la détection de Ca, Fe, Al, Ba, Ti, Mg et Si) ainsi que sur 400-480 nm (pour la détection de Sr). La distance entre deux points de mesure est de 15 μm et le diamètre du cratère réalisé est de 8 μm . Les mesures avec cet équipement ont été réalisées à l'air ambiant par Frédéric Pelascini (CRITT Matériaux Alsace) et Vincent Motto-Ros (Institut Lumière Matière, Lyon, UMR 5360 CNRS) sur des sections polies d'échantillons enrobés dans de la résine (voir chapitre 7 II-3.2). Les images spectrales résultantes sont constituées de près de 2 millions de pixels. Le traitement des spectres a été effectué avec le logiciel LasMap, développé sous Labview, permettant l'exploitation de ces volumes de données importants. La ligne de base a été soustraite à l'aide d'une fonction polynomiale. La sélection des raies pour un élément donné s'est faite à partir de deux critères : absence d'interférence avec un autre élément, et intensité la plus élevée. Une matrice en deux dimensions est ainsi obtenue pour chaque élément d'intérêt, avec l'intensité en chaque point d'analyse et la donnée peut ensuite être récupérée sous forme de fichier texte. Le traitement des images a ensuite été réalisé avec Image J.

Remarques

Quelques remarques découlent de ce qui vient d'être présenté et nous paraissent importantes à mentionner :

- Au niveau de l'échelle des analyses, la surface des échantillons peut être grossièrement caractérisée par les instruments XRF et LIBS portables. Les analyses MEB-EDX, demandent quant à elles déjà un choix de la part de l'opérateur, par rapport aux mesures en surface LIBS et XRF, puisque la zone analysée est plus petite.
- XRF et LIBS sont des techniques d'analyse multi-élémentaire. Toutefois, dans les conditions de mesures *in situ* à l'air ambiant, la détection du Mg qui représente un élément d'intérêt dans le cadre de notre étude, n'est pas achevée par la XRF portable, ce qui constitue un inconvénient majeur.

II. Traitement de données

1. Approche multibloc

En parallèle de l'acquisition des données sur les faciès à caractériser, nous nous intéressons au traitement des données produites. C'est surtout la mise en œuvre d'équipements portables tels que la LIBS et la XRF, sur le terrain et en laboratoire, dans le but d'évaluer les instruments, qui nous a conduits à l'obtention d'un volume important de données. Les spectres obtenus à l'aide de ces techniques multi-élémentaires et rapides, permettent l'observation conjointe de différentes variables. Une stratégie d'analyse de données multivariée est donc nécessaire.

Une première approche consiste à traiter les données obtenues pour chacune des techniques de façon isolée. Cela peut, par exemple, être réalisé par Analyse en Composantes Principales (ACP) afin de trier les échantillons et reconnaître des classes, ce qui dans notre cas, a permis de trier les supports des faciès. Cette approche considérée aujourd'hui comme classique, est devenue maîtrisée. En outre, le fait de disposer de jeux

de données issues de techniques d'analyse différentes nous mène naturellement à vouloir regarder simultanément ces données à caractères divers. Cette volonté n'est pas récente dans la communauté de chimiométrie puisque les disciplines telles que la sensométrie, ou encore les chaînes de mesures au niveau des contrôles dans l'industrie agro-alimentaire, génèrent des jeux de données volumineux. Cela s'est accompagné de l'émergence de méthodes d'analyse dites multiblocs, dédiées à la description simultanée de la relation entre ces jeux (ou blocs) de données variés (Mazerolles *et al.* 2006). Grâce à cette approche, il est par exemple possible de mettre en parallèle des données LIBS et Raman. L'objectif est de mettre à jour des corrélations entre diverses techniques d'analyse et de mettre en évidence si des données pèsent plus que d'autres. Dans une démarche de stratégie analytique, il est important de définir les techniques indispensables et celles qui sont redondantes avec d'autres. Les analyses multiblocs constituent donc un outil précieux pour affiner une stratégie d'analyse.

Afin d'illustrer la démarche, un exemple d'application d'une approche multibloc est présenté à partir des données LIBS collectées avec l'instrument LIBS portable. Dans le cadre précis de cette illustration, il a été montré qu'il était possible de s'affranchir du spectromètre visible-proche infrarouge de l'instrument qui n'est pas porteur d'information significative (Ammari *et al.* 2016). Une série d'analyses a été réalisée en laboratoire sur un corpus de 41 échantillons comprenant à la fois des supports (prélèvements de roche encaissante et de sédiments) et des faciès d'intérêt (mondmilch et coralloïdes), tous prélevés dans la grotte de Leye. Le protocole suivant a été suivi pour chaque échantillon :

- 5 points d'analyses ont été réalisés à la surface de chaque échantillon et en chaque point, 10 tirs laser.
- Les trois premiers spectres ne sont pas pris en compte pour éviter toute contamination de surface.
- Le spectre moyen est calculé pour chaque échantillon sur les 7 spectres restants.

Précisons que certaines raies du calcium sur les spectres obtenus présentent une forte saturation, et le choix a été fait de les supprimer avant analyse. La matrice finale, après avoir enlevé les raies saturées du calcium, comporte 4506 variables et 41 observations.

L'objectif est de séparer les échantillons et de repérer les raies qui les caractérisent afin de réduire le nombre de variables.

Nous avons déjà indiqué au chapitre 5 que l'instrument LIBS portable est constitué de trois spectromètres Czerny-Turner distincts. Les spectromètres, couvrent les gammes spectrales suivantes : 200-397 nm pour celui dans l'UV, 398-571 nm pour celui du visible et 572-1000 nm pour celui du visible et proche infrarouge. Un spectre LIBS complet obtenu avec cet instrument est le résultat de la concaténation de ces trois gammes spectrales. Ainsi, on peut considérer que chaque spectromètre génère un bloc de données. L'analyse en composantes communes et poids spécifiques (ACCPS, aussi appelée CCSWA pour Common Components and Specific Weights Analysis, Qannari *et al.* 2000, Qannari *et al.* 2001, Hanafi et Qannari 2008) a été appliquée sur le jeu de données à l'aide de l'algorithme ComDim (Common Dimension, Cordella et Bertrand, 2014). Le traitement des données a été réalisé conjointement avec Faten Ammari, post-doctorante dans le programme MULTIMAT et spécialiste des outils de chimiométrie. L'intérêt de l'algorithme ComDim réside dans la détermination d'un espace commun décrivant la dispersion de chaque bloc. Pour chaque dimension de cet espace commun, un poids spécifique (« salience ») est affecté à chaque bloc, représentant la part d'information apportée. Une différence significative entre les valeurs des poids spécifiques permet donc d'identifier l'influence respective de chaque bloc.

Les résultats obtenus sur notre jeu de données sont présentés pour les deux premières composantes, porteuses d'information, sur la figure 39. Sur la première composante, nous pouvons remarquer, comme attendu, que les sédiments se distinguent par leurs scores positifs des autres échantillons qui ont des scores négatifs (voir ellipse rouge, figure 39a). Cela s'explique par leur composition chimique qui est caractérisée par la présence de Fe,

Si, Mg, Al et Ti (Figure 39a, voir scores et loadings). Le calcaire, le mondmilch et les coralloïdes sont quant à eux caractérisés par une présence plus forte en calcium que les sédiments. Les poids spécifiques indiquent que parmi les trois blocs, le premier correspondant au spectromètre de l'UV est celui qui contribue majoritairement à la séparation des sédiments des autres échantillons (voir ellipses verte et rose, figure 39b). Sur la seconde composante, ce sont les deux revêtements calcitiques qui sont séparés. En effet, les coralloïdes présentent des scores positifs alors que ceux du mondmilch sont négatifs (Figure 39b, voir scores et loadings). Les loadings correspondants révèlent que les coralloïdes sont caractérisés par la présence de Mg, Si et Al (bloc UV) et par la présence de Sr (bloc visible). Sur la seconde composante, ce sont à la fois les blocs correspondants aux spectromètres de l'UV et du visible qui contribuent à la distinction entre mondmilch et coralloïde, comme confirmés par les poids spécifiques.

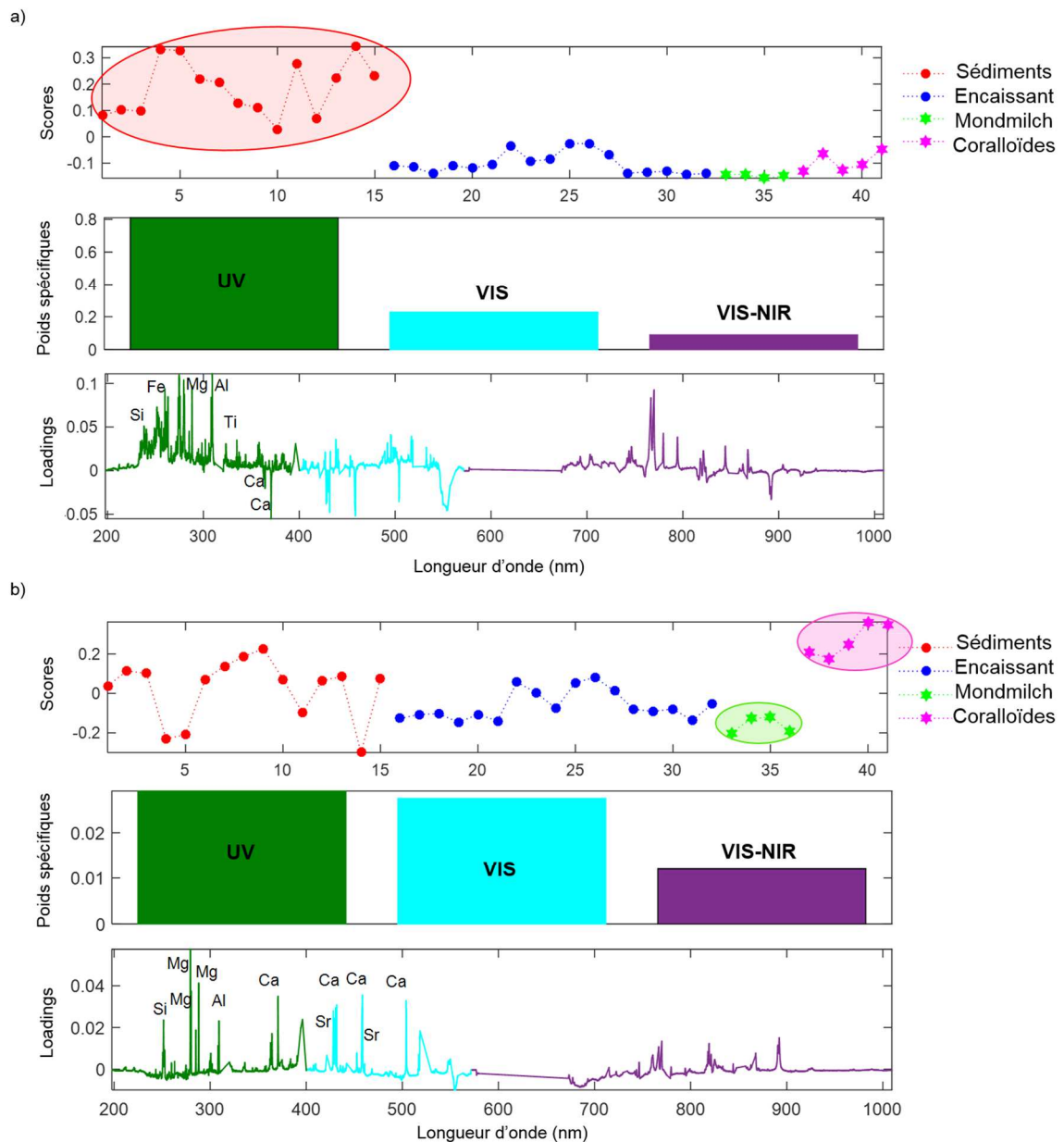


Figure 39. Analyses ComDim sur la matrice de 41 observations et 4506 variables. a) Première composante ; b) Deuxième composante. Les scores représentent les échantillons et les loadings les variables.

L'objectif de séparation des échantillons a été atteint car la première composante nous a permis de discriminer les sédiments, et la seconde composante, les coralloïdes. De plus, nous avons pu attribuer à ces échantillons les variables discriminantes. Le gain d'information apporté par les poids spécifiques sur la contribution relative des blocs de données, en plus des scores et des loadings, représente un atout de la méthode ACCPS. Par exemple, dans le cas de notre jeu de données, une des conclusions de ce travail

pourrait être la mise en application possible de simplification et de réduction due à la taille de l'instrument LIBS. En effet, dans le cadre précis de notre étude, le spectromètre du visible-proche infrarouge n'est pas porteur d'information significative sur les deux premières composantes. De façon générale et selon l'application, la méthode ACCPS peut fournir des recommandations quant au design d'une instrumentation spécifique, ce qui est extrêmement utile pour le développement du matériel de terrain. La particularité de l'instrumentation LIBS portable à notre disposition nous a permis de proposer la mise en application d'une méthode multibloc sur les données d'une même technique d'analyse. Bien que le cas présenté ici soit simple, la démarche, en termes de méthodologie, peut être généralisée et s'appliquer à des techniques différentes.

2. Outil de géoréférencement

Une réflexion autour de la gestion, de l'utilisation et du transfert des données acquises s'est naturellement imposée. Bénéficiant de la numérisation de la Salle du Trône, un outil de géoréférencement 3D pour ces données a été développé par Bruno Dutailly (Archéovision, UMS 3657 CNRS) en collaboration avec Delphine Lacanette (I2M, UMR 5295 CNRS), sur la base du logiciel libre Meshlab et dans la continuité de l'outil développé pour la grotte de Cussac dans le cadre du programme ArTaPOC²⁰ (Feruglio *et al.* 2015). Ce géoréférencement 3D a pour vocation d'être un outil de travail et il répond également au besoin de l'archivage des données à court et moyen terme. En effet, cet outil est utilisé comme support pour permettre dans un premier temps de stocker l'ensemble des résultats des analyses menées dans cette salle : les analyses de laboratoire sur des échantillons prélevés, les analyses de terrain, et également des données de température et de CO₂ mesurées par les capteurs installés dans cette salle. Les données collectées sont associées à des points précis et attachées sous forme de fichiers joints,

²⁰ « Archéologie et Taphonomie de la Paroi Ornée à Cussac », programme porté par Jacques Jaubert entre 2012 et 2014 et financé par le LabEx LaScArBx.

consultables par tous les utilisateurs. L'exploitation des informations contenues dans l'outil, continuellement alimenté, s'effectue dans un second temps à travers des interrogations du géoréférencement 3D. Des requêtes spécifiques permettent d'afficher uniquement des points d'analyses particuliers, et d'observer des différences entre les faciès ou des premières tendances quant à leur variabilité tout en les visualisant à l'échelle de la paroi. En guise d'exemple, la figure 40 présente la paroi nord de la Salle du Trône et seuls les prélèvements analysés par LIBS en laboratoire et observés au MEB sont affichés.

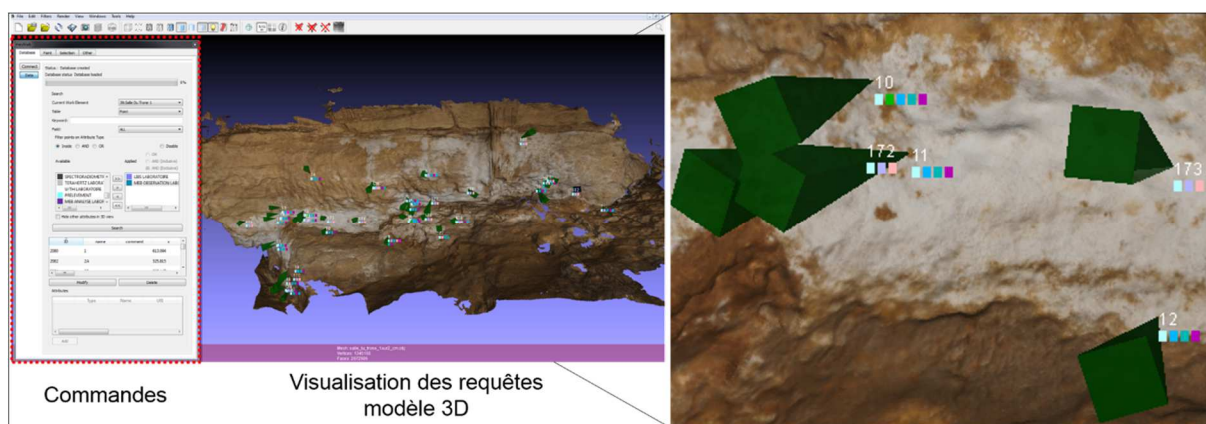


Figure 40. Interface du plug-in de géoréférencement 3D dans Meshlab. La partie commandes (à gauche), permet de réaliser les requêtes simples ou multiples qui s'affichent sur le modèle 3D de la paroi (à droite).

Sur le long terme, l'archivage pérenne des données est par ailleurs une préoccupation majeure du Centre National de la Préhistoire (CNP à Périgueux) dont l'une des missions est de soutenir les équipes de recherche dans la gestion des données. Le transfert de l'ensemble des données acquises a été récemment évoqué lors de discussions avec des collègues du CNP, qui se porterait ainsi garant de la transmission à la communauté des chercheurs et au grand public.

Chapitre 6.

Caractérisation des supports

La compréhension des mécanismes de formation des faciès requiert non seulement leur caractérisation mais également celle des supports sur lesquels ils se développent afin de comprendre leur rôle. Le présent chapitre, qui constitue le cœur de ce travail de thèse, se scinde en deux parties. Dans un premier temps, la caractérisation des supports sur lesquels se développent les faciès dans la grotte de Leye est exposée. Dans un second temps, ce sont les principaux résultats obtenus sur les faciès, mondmilch et coralloïdes, qui sont présentés.

Nous avons vu au chapitre 2 que les études portant sur le mondmilch et les coralloïdes ne précisent que rarement la nature du support de ces faciès. Lorsque c'est le cas, cela est fait uniquement à titre indicatif, les auteurs ne prenant pas en compte l'influence éventuelle du support quant à la présence ou à l'absence des faciès. En revanche, du point de vue de la genèse, il nous paraît essentiel de caractériser finement les supports, notamment pour évaluer d'où proviennent les éléments chimiques présents dans le mondmilch et les coralloïdes. À notre connaissance, aucune étude ne traite spécifiquement du lien entre le support et les faciès des parois des grottes. Sur les parois de la grotte de Leye, nous avons observé du mondmilch et des coralloïdes sur les différents type de supports, c'est-à-dire aussi bien directement sur du calcaire encaissant, que sur un voile de calcite, ou que sur des sédiments endokarstiques. Toutefois, nous observons que les coralloïdes semblent s'être développés de manière privilégiée sur le voile de calcite (voir chapitre 4-I). Les différents bancs calcaires de la grotte de Leye ont été caractérisés par des analyses pétrographiques et des mesures de porosimétrie avec un porosimètre au mercure. Les sédiments endokarstiques sur les parois ont été étudiés par granulométrie laser, diffraction de rayons X et fluorescence de rayons X.

I. L'encaissant calcaire

Rappelons que la grotte de Leye s'inscrit dans des calcaires du Coniacien moyen-supérieur. Au niveau de la paroi nord de la Salle du Trône, paroi sur laquelle se trouve du mondmilch, quatre bancs, d'épaisseur décimétrique à métrique, sont observables. Le mondmilch se concentre essentiellement sur les bancs 2 et 3. Nous nous interrogeons sur le rôle de ces différents bancs dans le développement du mondmilch étant donné que la limite supérieure du faciès coïncide avec la limite entre les bancs 3 et 4. Est-ce une question de porosité ? Est-il possible que le joint entre les bancs 3 et 4 favorise l'arrivée d'humidité ? Il est tout à fait possible qu'il y ait une différence de nature lithologique entre ces bancs (Capdeville et Rigaud, 1987). Pour répondre à ces questions, des prélèvements de calcaire ont été effectués : un échantillon a été extrait de chaque banc, le banc n°3 ayant donné lieu au prélèvement de deux échantillons (l'un à sa base, l'autre à son sommet) (Figure 41). La caractérisation complète de ces échantillons a été accomplie sauf pour celui du banc 2, trop petit, qui a été intégralement consommé pour la réalisation de la lame mince. Il n'y aura donc pas de résultats autres que pétrographiques, ce qui est regrettable. Il s'agira de compléter la caractérisation de ce banc n°2 à l'aide d'un nouvel échantillon.

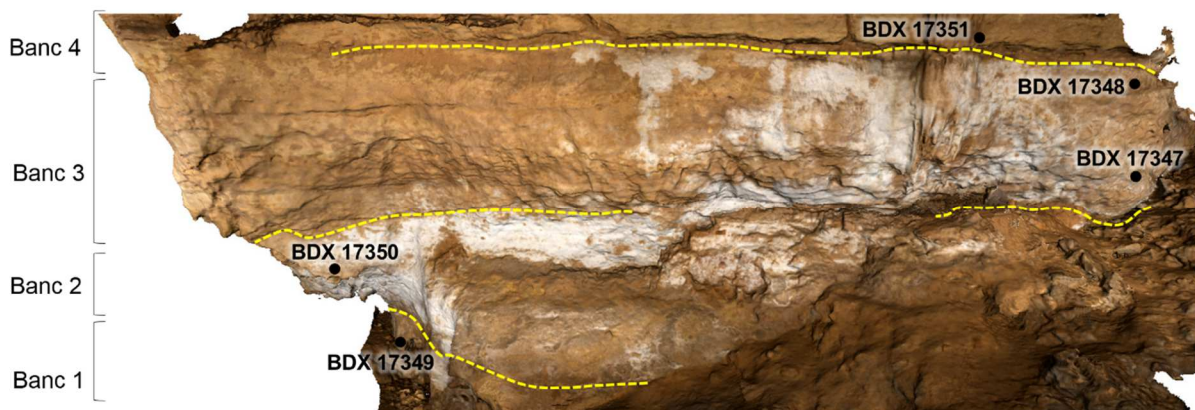


Figure 41. Délimitation des quatre bancs observés dans la Salle du Trône au niveau de la paroi nord et localisation des prélèvements de l'encaissant.

1. Pétrographie

L'observation des lames minces sous microscope optique polarisant montre que les bancs massifs de la salle du Trône correspondent à un calcaire gréseux beige à jaune de type grainstone. Ce calcaire est constitué de bioclastes ainsi que de grains de quartz qui sont cimentés par de la micrite ou de la sparite. La taille des éléments figurés est importante (entre 0,1 et 4 mm) et l'on peut remarquer qu'à l'échelle de cette séquence de quatre bancs, le calcaire devient moins grossier du banc 1 au banc 4. La porosité variable selon les bancs, elle est la plus forte pour le banc 3. Des oxy-hydroxydes de fer sont par ailleurs présents dans le ciment du banc 2 et du banc 3. La synthèse des analyses des lames minces sous microscope optique polarisant est consignée dans le tableau 8. La porosité apparaissant variable entre les bancs, des mesures par porosimétrie mercure vont consolider les observations pétrographiques.

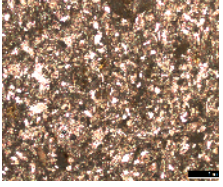
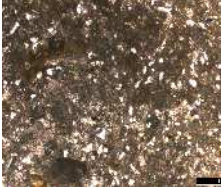
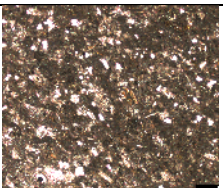
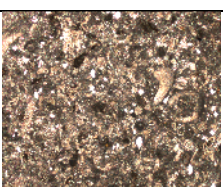

Banc	Lame mince	Quartz		Éléments figurés (bioclastes)		Phase de liaison	Porosité	Hydroxyde de fer	Type
		%	Taille	%	Taille				
4 BDX 17351		30	0,1-0,2 mm (triés)	20	0,3-2 mm (hétérogène)	Micrite	Faible	Non	Calcaire gréseux peu grossier
Sommet 3 BDX 17348		30	0,1-0,3 mm (triés)	20	0,3-2 mm (hétérogène)	Micrite	Forte	Oui (présence forte)	Calcaire gréseux peu grossier
Base 3 BDX 17347		30	0,1-0,3 mm (triés)	20	0,1-0,4 mm (homogène)	Micrite	Forte	Oui	Calcaire gréseux peu grossier
2 BDX 17350		10	0,1-1 mm (non triés)	30	0,3-3 mm (hétérogène)	Ciment de sparite	Faible	Oui	Calcaire gréseux grossier
1 BDX 17349		10	0,1-0,3 mm (triés)	40	0,3-4 mm (hétérogène)	Micrite	Faible	Non	Calcaire gréseux très grossier

Tableau 8. Observation des lames minces de chaque banc au microscope optique polarisant. Les clichés sont pris en lumière polarisée non analysée (LPNA), la barre d'échelle noire fait 1 mm.

2. Porosimétrie au mercure

La possibilité de quantifier la porosité de l'encaissant par la porosimétrie mercure et d'apporter une connaissance approfondie sur le type de pores nous a semblé utile afin de distinguer les bancs entre eux. L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau 9.

La porosité est variable entre les différents bancs, le banc 1 étant le moins poreux (5,9% de porosité) et la base du banc 3 le plus poreux (33,55%), ce qui confirme la tendance observée au microscope optique. Il est intéressant de souligner la différence de porosité entre l'échantillon du sommet du banc 3 (19,66%) et celui prélevé à sa base (33,55%).

	Porosité (%)	Perméabilité (mD)	Facteur de tortuosité	Diamètre de pore moyen (µm)	Volume piégé (mL/g)	Distribution des pores	
						Type	Tendance
Banc 4 BDX 17351	17,22	28,9	2,17	1,26	0,061	Multimodale	2 distributions centrées autour de 1 µm et 10 µm
Sommet 3 BDX 17348	19,66	0,3	2,16	0,68	0,061	Multimodale	2 distributions centrées autour de 1 µm et 10 µm
Base 3 BDX 17347	33,55	275,5	2,08	1,23	0,139	Multimodale	2 distributions centrées autour de 1 µm et 10 µm
Banc 1 BDX 17349	5,09	4,4	ND	0,27	0,011	Multimodale	Nombreux micropores et nanopores

Tableau 9. Bilan des analyses de porosimétrie au mercure.

Ces deux prélèvements diffèrent sur d'autres aspects comme le diamètre moyen des pores et la perméabilité. La valeur de la perméabilité indique l'aptitude de l'échantillon à être traversé par le mercure et désigne donc l'accessibilité des pores, qui est la plus importante pour la base du banc n°3. La taille des pores de la base du banc 3 est similaire à celle des pores du banc 4 et supérieure à celle des pores des deux autres bancs. Enfin, le facteur de tortuosité qui varie entre 1 (rectiligne) et 4 (très tortueux) donne une indication sur la complexité du chemin parcouru par le mercure dans l'échantillon. À partir de ces différents éléments, nous pouvons mentionner que la base du banc 3 se détache des autres prélèvements par sa forte porosité. Pour autant, le sommet de ce même banc a une porosité comparable à celle du banc 4, bien que la taille des pores soit différente. De ce fait, les résultats obtenus ne permettent pas de distinguer nettement les bancs sur lesquels se trouve le mondmilch de ceux sur lequel il n'est pas présent. L'hétérogénéité mise en évidence au sein d'un même banc nous interroge sur la représentativité du prélèvement, de petite taille, nécessaire à l'analyse. Les échantillons étudiés ne sont probablement pas suffisants pour illustrer la variabilité de chaque banc calcaire et plusieurs colonnes de prélèvements dans chaque banc seraient nécessaires pour bien appréhender ces variations à l'échelle de la grotte.

II. Les sédiments du remplissage de la grotte et leur origine

Un total de 14 prélèvements de sédiments a été réalisé dans l'ensemble de la grotte de Leye, dont la moitié provient de la salle du Trône (voir figure 42a). Les dépôts sont interprétés comme d'anciennes alluvions déposées par un cours d'eau lorsque le niveau de base du réseau hydrographique local était plus élevé. Elles ont comblé les galeries puis ont par la suite été érodées, ce qui a laissé des placages résiduels au sol et sur les parois. La question qui a guidé la caractérisation de ces sédiments est l'identification de leur origine afin de comprendre s'ils proviennent de l'extérieur ou s'ils sont issus de l'altération du calcaire encaissant. C'est pourquoi, leur analyse repose sur des prélèvements réalisés à l'intérieur de la cavité et à l'extérieur de la cavité. Pour ce faire, quatre prélèvements additionnels de l'encaissant ont servi à obtenir le résidu insoluble (B6-B9) et seront par la suite désignés par « calcaire Leye ». De plus, 26 échantillons correspondants à des formations superficielles ainsi qu'à des bancs calcaires présents dans les environs de la grotte de Leye ont été prélevés lors d'une campagne de prospection effectuée en 2017 par Mathieu Bosq et Marion Corbé (voir figure 42b).

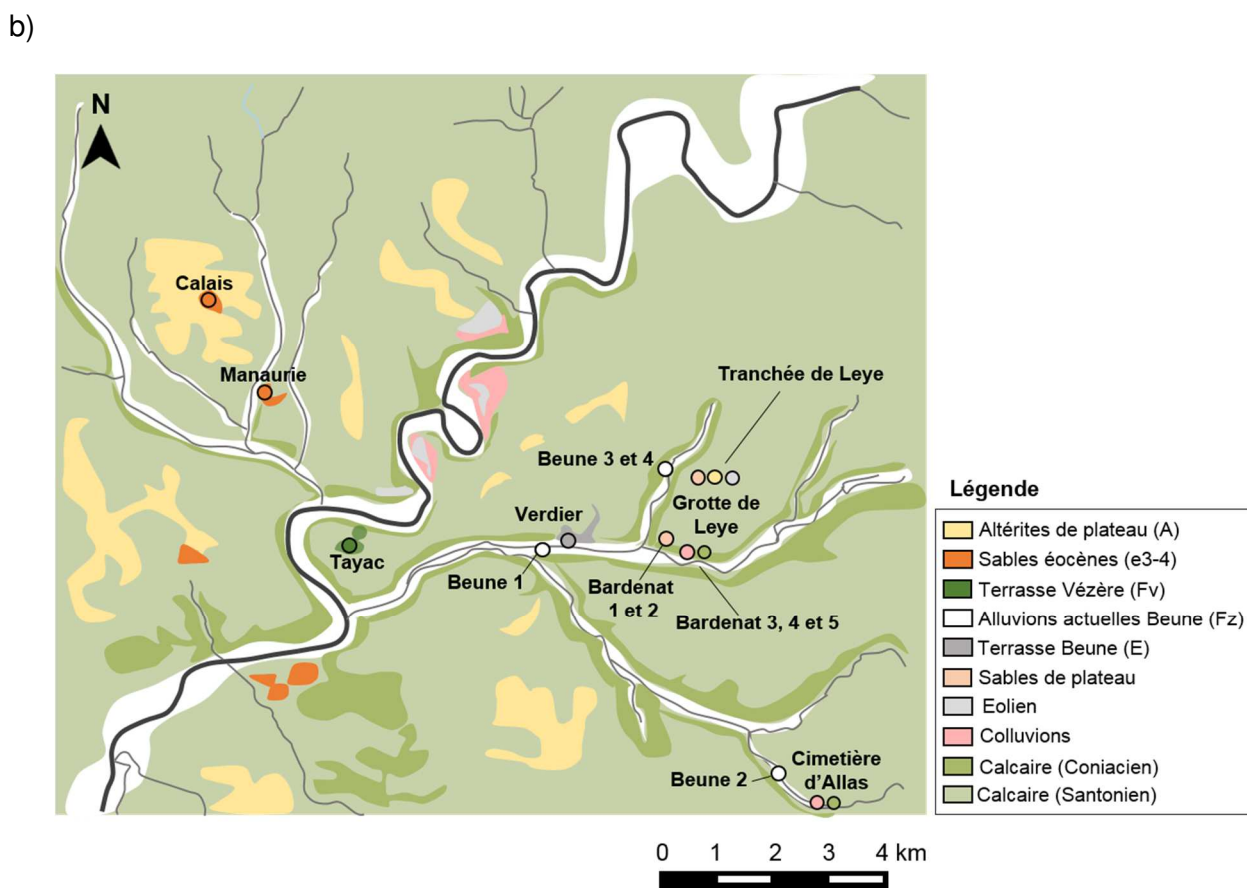
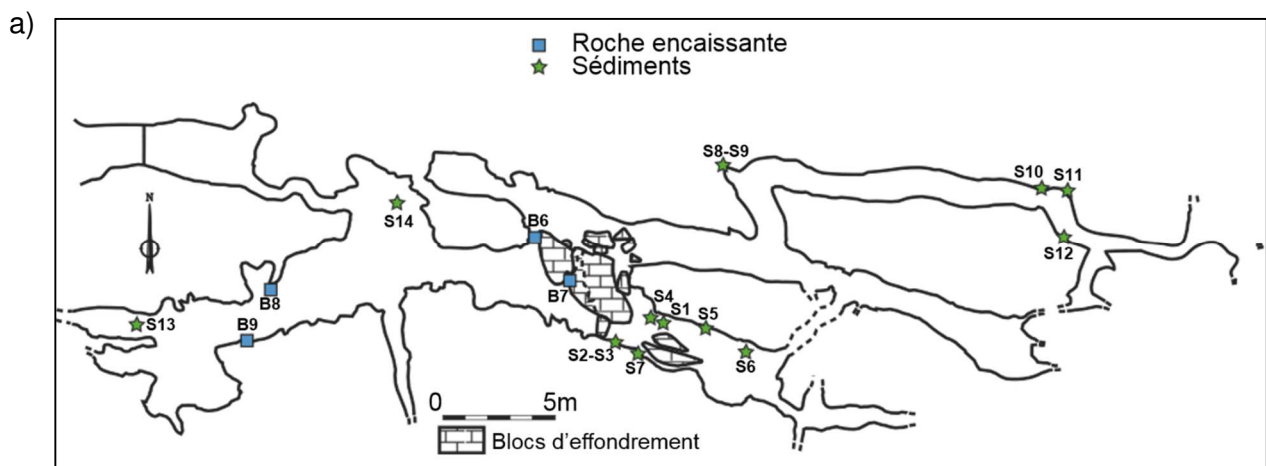


Figure 42. Localisation des prélèvements de sédiments et de roche encaissante analysés. a) Dans la grotte de Leye ; b) Prélèvements extérieurs sur fond géologique simplifié. Le code couleur différencie les types de dépôt selon les dénominations et les conventions des cartes géologiques du Bugue et de Sarlat-La-Canéda (Karnay *et al.* 1999, Capdeville et Rigaud, 1987).

Des prélèvements ont été effectués sur le versant, au-dessus de la grotte lors du creusement de la tranchée pour le raccordement électrique. Ils sont désignés par « Tranchée de Leye » sur la figure 42b. De plus, le calcaire prélevé au Cimetière d'Allas sera désigné par « calcaire fantômisé » en référence à un calcaire très altéré et poreux. C'est donc un corpus de 44 échantillons que nous avons à disposition, constitué de 18 échantillons provenant de la grotte de Leye et 26 de l'extérieur. La description détaillée des échantillons, ainsi que leur classement par grande famille à partir des cartes géologiques et des observations de terrain (dépôts éoliens, alluvions actuelles de la Beune, terrasse de la Beune etc.) se trouve en annexe (annexe 2).

1. Granulométrie laser

Quelques échantillons ont fait l'objet d'une analyse granulométrique : 9 échantillons de la grotte de Leye et 4 provenant des formations superficielles extérieures prélevées lors du creusement de la tranchée. Les données granulométriques obtenues permettent de préciser le nombre de modes et les pourcentages de grains associés. Les résultats de cette analyse sont consignés dans le tableau 10. Ces échantillons présentent tous des distributions multimodales, ce qui suggère que les sédiments résultent de mélanges d'origines variées.

Sur la base des données granulométriques, les sédiments peuvent également être décrits par les différentes classes de particules qui les constituent et qui sont définies selon une taille bien précise. On distingue ainsi les sables grossiers (2000-500 μm), les sables fins (500-50 μm), les limons grossiers (50-20 μm), les limons fins (20-2 μm) et les argiles (<2 μm). Lorsque l'on regroupe ces classes de sorte à obtenir 3 pôles (sable, limon et argile), il devient possible de représenter les échantillons sur un diagramme des textures (Figure 43).

Echantillon		Centre des distributions							Remarque
		Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4	Mode 5	Mode 6	Mode 7	
		(µm)							
Extérieur	V1	0,4	8,9	13,4	79,9	190,5	410,4	-	50% des grains < 25µm
		6,0 %	20,3 %	13,6 %	16,8 %	27,3 %	15,9 %	-	
	V2	0,4	3,1	14,8	71,4	218,2	-	-	50% des grains < 25µm
		7,9 %	8,6 %	24,4 %	31,7 %	27,5 %	-	-	
	V3	-	8,9	11,7	70,7	162,4	-	-	50% des grains < 75µm
		-	24,0 %	18,0 %	19,2 %	38,8 %	-	-	
	V4	-	9,4	41,7	163,4	186,0	-	657,5	50% des grains < 140µm
		-	11,8 %	16,5 %	25,8 %	21 %	-	24,9 %	
Grotte de Leye	S2*	-	-	13,2	94,4	278,8	-	676,8	50% des grains < 250µm
		-	-	15,4 %	24,5 %	27,5 %	-	32,6 %	
	S3*	0,4	7,2	14,2	68,4	253,5	-	591,8	50% des grains < 30µm
		5,3 %	13,5 %	14,3 %	22,0 %	22,6 %	-	22,2 %	
	S6*	0,3	9,5	-	-	-	343,2	728,2	50% des grains < 450µm
		8,1 %	14,8 %	-	-	-	36,2 %	40,9 %	
	S8	0,3	10,4	-	-	263,0	498,4	-	50% des grains < 350µm
		8,7 %	16,5 %	-	-	29,7 %	45,1 %	-	
	S9	0,4	3,4	18,1	62,3	-	-	-	50% des grains < 22µm
		9,6 %	9,9 %	41,2 %	39,3 %	-	-	-	
	S10	0,3	11,1	11,8	55,8	-	-	-	50% des grains < 12µm
		7,7 %	34,7 %	24,3 %	33,2 %	-	-	-	
	S11	0,3	9,5	-	-	-	545,9	910,6	50% des grains < 450µm
		9,1 %	13,1 %	-	-	-	41,7 %	36,1 %	
S13	0,4	-	14,9	80,3	235,3	-	-	50% des grains < 30µm	
	8,2 %	-	26,8 %	29,3 %	35,7 %	-	-		
S14	3,0	-	23,7	-	278,2	-	-	50% des grains < 40µm	
	10,0 %	-	40,7 %	-	49,3%	-	-		

Tableau 10. Modes des distributions granulométriques et pourcentages de grains associés à chaque mode pour l'ensemble des 13 échantillons analysés. Les échantillons annotés d'une étoile proviennent de la Salle du Trône.

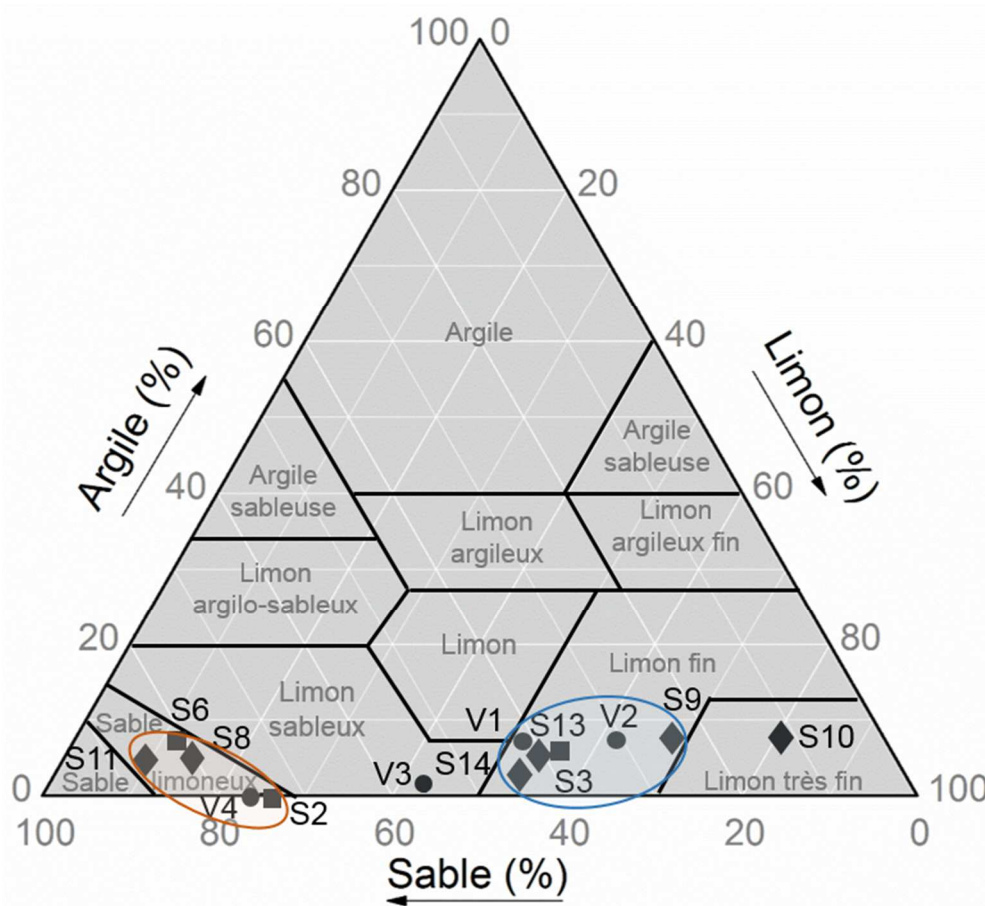


Figure 43. Diagramme des textures (construit avec la nomenclature de l'USDA (Collectif, 1951)) des 13 échantillons analysés. Les cercles correspondent aux échantillons prélevés à l'extérieur, les carrés aux échantillons prélevés dans la Salle du Trône et les losanges aux autres emplacements à l'intérieur de la grotte de Leye.

À partir du tableau 10 et de cette représentation complémentaire, nous pouvons dégager les points suivants :

- Deux groupes de sédiments se distinguent nettement. Le premier est associé à des limons fins (ellipse bleue), le second à des sables limoneux (ellipse orange).
- La fraction argileuse est faible pour l'ensemble des échantillons (entre 0 et 9 %).
- Deux échantillons ne se répartissent pas dans les groupes identifiés. Un des échantillons prélevés à l'extérieur appartient au groupe des limons sableux et un échantillon de la grande diacalse correspond à un limon très fin.

- Cinq échantillons présentent un mode grossier centré entre 0,5 et 1 mm de diamètre (V4, S2, S3, S6 et S11) et quatre d'entre eux se retrouvent par conséquent dans le même groupe des sables limoneux.

- Mis à part les échantillons S6, S9, S10, S11, tous présentent un mode entre 150 et 250 μm de diamètre. Ces modes sont parfois attribués à la fraction détritique des calcaires gréseux (Bertran *et al.* 2014).

- Les quatre échantillons prélevés à l'extérieur sont différents entre eux : deux sont des limons fins (V1 et V2), V3 correspond à un limon sableux et V4 à un sable limoneux.

D'après les analyses granulométriques, les échantillons prélevés à l'intérieur de la grotte de Leye sont différents de ceux prélevés à l'extérieur et ces derniers sont eux-mêmes différents entre eux. Malgré le faible taux d'argile qui caractérise les échantillons étudiés, le contenu de cette fraction argileuse peut faire l'objet d'analyses supplémentaires permettant d'affiner les connaissances sur la nature des minéraux argileux.

2. Diffraction de rayons X

Hormis l'échantillon S12 et les résidus insolubles obtenus à partir des 4 fragments de calcaire, l'ensemble des prélèvements réalisés dans la grotte de Leye a été analysé par DRX afin d'identifier les minéraux argileux. À ceux-là s'ajoutent les quatre prélèvements provenant de l'extérieur (au-dessus de la grotte de Leye). Les diffractogrammes obtenus pour chacun des échantillons après les différents traitements sont représentés dans l'annexe 3 et la synthèse des minéraux argileux identifiés se trouve dans le tableau 11. La fraction argileuse analysée est composée de quartz et de minéraux argileux tels que l'illite, la kaolinite, la chlorite et la smectite ainsi que de l'oxyde de fer appelé goethite. La différence principale réside dans les minéraux argileux identifiés entre les sédiments de l'extérieur et ceux de l'intérieur de la grotte. Ces derniers se distinguent par la présence de smectite et de goethite et l'absence de chlorite qui est présente dans les sédiments extérieurs.

Echantillons		Quartz	Illite	Kaolinite	Chlorite	Smectite	Goethite
Extérieur	V1	x	x	x	x	-	-
	V2	x	x	x	-	?	x
	V3	x	x	x	x	-	-
	V4	x	x	x	x	-	-
Grotte de Leye	S1	x	x	x	-	x	x
	S2	x	x	x	-	x	x
	S3	x	x	x	-	x	x
	S4	x	x	x	-	?	-
	S5	x	x	x	-	x	x
	S6	x	x	x	-	x	x
	S7	x	x	x	-	?	-
	S8	x	x	x	-	x	x
	S9	x	x	x	-	x	x
	S10	x	x	x	-	x	x
	S11	x	x	x	-	x	x
	S13	x	x	x	-	x	x
S14	x	x	x	-	x	x	

Tableau 11. Récapitulatif des minéraux argileux identifiés par DRX sur les lames orientées.

3. Fluorescence de rayons X

En complément des éléments majeurs, la recherche des éléments traces par fluorescence de rayons X va permettre de discuter de l'origine des sédiments. En effet, au-delà de la caractérisation des sédiments, le travail spécifique de l'identification de leur origine a fait l'objet d'un travail réalisé par Alix Gibaud (PACEA) et Marion Corbé (PACEA). Ce travail s'est appuyé sur l'existence d'une base de données sur la géochimie des dépôts superficiels des environs de Montignac, archivée au laboratoire PACEA, dont la réalisation a requis la mise en place d'un protocole adapté à la discrimination géochimique des sédiments par XRF (Bertran *et al.* 2014, Bertran *et al.* 2016). Dans notre cas, l'utilisation de la base de données permet d'enrichir le corpus des formations superficielles qui peuvent être à l'origine des sédiments de la grotte. Les échantillons ont été tamisés

dans le but de récupérer la fraction sableuse et la fraction limono-argileuse pour réaliser deux pastilles destinées à l'analyse par fluorescence de rayons X. Les données quantitatives ont été obtenues suite à une calibration réalisée avec des échantillons de sédiments aquitains analysés par ICP-AES et ICP-MS. Cinq éléments majeurs (Si, K, Ca, Ti et Fe) et neuf éléments mineurs et traces (Cr, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Ba et Pb) ont été pris en considération d'après le protocole établi. L'analyse en composantes principales de cet ensemble de données (l'ensemble de nos échantillons et celles de la base de données constituée par Bertran *et al.* (2014) constituant une matrice de 49 observations et 14 variables offre la possibilité d'observer en multivarié la distance entre les échantillons et conduit aux graphes de scores suivants (Figure 44 a-b).

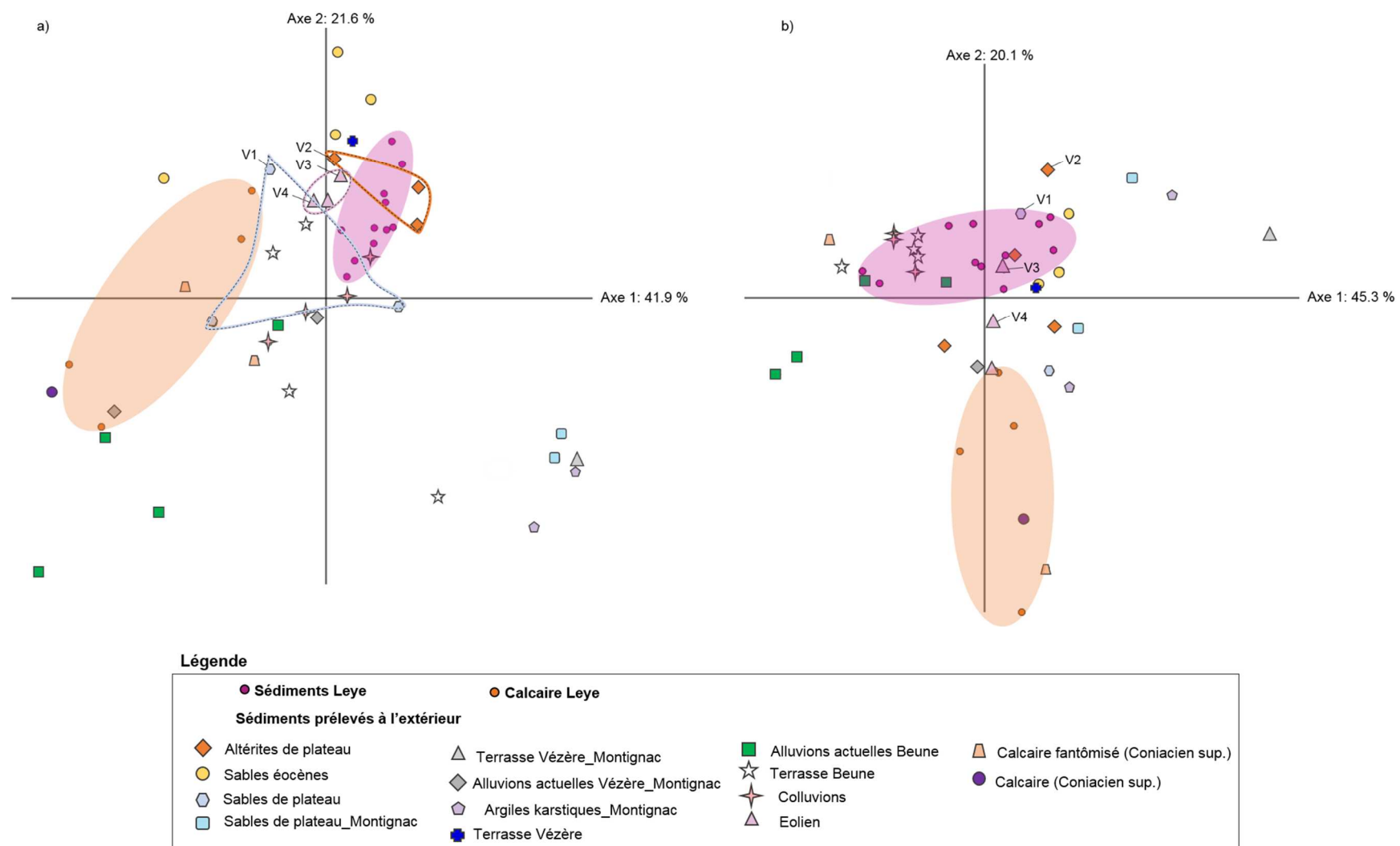


Figure 44. Représentation des scores de l'ACP sur les dimensions 1-2 de la composition élémentaire déterminée par XRF des échantillons de la grotte de Leye et de ceux prélevés à l'extérieur. a) Fraction limono-argileuse ; b) Fraction sableuse. (Guibaud 2016). Précisons que le code couleur choisi pour les échantillons n'est pas identique à celui de la figure 42 afin de privilégier la lisibilité.

Concernant la fraction limono-argileuse (figure 44a), l'ensemble formé par les résidus insolubles du calcaire de Leye (ellipse orange) inclut un échantillon de calcaire fantômisé du Coniacien supérieur et se trouve à proximité d'un échantillon de calcaire du Coniacien supérieur décalcifié au laboratoire. Cet ensemble (à gauche sur l'axe 1) est opposé au groupe formé par les sédiments de la grotte de Leye (ellipse mauve, à droite sur l'axe 1). Ces derniers sont dispersés entre deux unités qui font partie de formations présentes en surface sur le plateau : trois échantillons sont proches des sables de plateau, deux s'intègrent dans le groupe formé par les altérites de plateau et les autres échantillons se trouvent à proximité de ces deux unités. De plus, notons la proximité avec les formations superficielles immédiatement au-dessus de la grotte de Leye (échantillons V1 à V4 se répartissant entre sables de plateau, altérites de plateau et dépôts éoliens). Ces observations suggèrent que les sédiments ne semblent donc pas être issus de l'encaissant calcaire, mais résultent plutôt d'un mélange de plusieurs sources sédimentaires provenant de l'extérieur. Par ailleurs, quelques points se détachent (en bas à droite de la figure 44a) et correspondent essentiellement aux échantillons provenant de Montignac. Pour la fraction fine, la variance sur les deux premières composantes est essentiellement expliquée par le calcium, le strontium et le titane. Plusieurs observations similaires peuvent être réalisées concernant la fraction sableuse (Figure 44b). En effet, les résidus insolubles du calcaire de Leye (ellipse orange) sont regroupés et de nouveau associés à un échantillon de calcaire fantômisé et un échantillon de calcaire du Coniacien supérieur. Ici encore, les sédiments de la grotte de Leye se situent à l'opposé des résidus insolubles du calcaire de Leye. En revanche, contrairement à la fraction fine, les sédiments de la grotte de Leye se trouvent associés à diverses unités pour la fraction grossière : certains sont proches des altérites de plateau, d'autres des colluvions, de dépôts éoliens ou encore de prélèvements de la terrasse de la Beune.

L'analyse géochimique de la fraction limono-argileuse et de la fraction sableuse des sédiments met en évidence la contribution de matériaux des formations superficielles

exokarstiques dans les sédiments de remplissage de la grotte de Leye puisqu'aucun recouvrement n'est observé entre les sédiments et les résidus insolubles du calcaire. L'étude de la fraction limono-argileuse semble indiquer que les sédiments de la grotte de Leye intègrent des matériaux des formations superficielles qui se trouvent à l'extérieur (sur le plateau), qui ont été infiltrés par l'eau dans l'endokarst. L'origine des sédiments de la grotte de Leye a donc pu être affinée, mais pas complètement identifiée.

Bilan

Cette première partie a permis d'avoir une meilleure connaissance du contexte lithologique et sédimentaire de la grotte de Leye. Ainsi, nous venons préciser la nature des supports sur lesquels se développent mondmilch et coralloïdes.

D'une part, l'encaissant de la grotte de Leye est un calcaire grossier du Coniacien moyen-supérieur de type grainstone caractérisé par la présence de grains de quartz et de bioclastes dans un ciment micritique à sparitique. Les quatre bancs identifiés sur la paroi nord de la Salle du Trône se distinguent par une porosité plus ou moins forte (variant de 5% à 33% d'après les analyses de porosimétrie mercure) et par la présence en oxydes de fer en proportion variable.

D'autre part, les sédiments de remplissage de la grotte de Leye présentent des distributions granulométriques multimodales et leurs proportions respectives en sable, limon et argile les situent entre les limons fins et les sables limoneux. L'analyse de la fraction argileuse des sédiments de la grotte de Leye par diffraction de rayons X a permis d'identifier l'illite, la kaolinite et la smectite comme minéraux argileux. En s'appuyant sur l'analyse géochimique, il est possible de mettre en évidence la contribution de plusieurs sources sédimentaires issues de l'extérieur. Remarquons toutefois que les données de la DRX entrent en contradiction avec les analyses géochimiques par XRF : le cortège des minéraux argileux des sédiments de la grotte diffère de celui des formations situées immédiatement au-dessus de la cavité. Une analyse complète des minéraux

argileux par DRX pour toutes les formations superficielles semble nécessaire pour continuer le travail sur l'origine des sédiments.

La nature des sédiments et de l'encaissant calcaire de la grotte de Leye ayant été précisée, nous allons maintenant aborder la caractérisation des deux faciès au centre de cette étude : le mondmilch et les coralloïdes.

Chapitre 7.

Caractérisation des faciès mondmilch et coralloïde

I. Le mondmilch

1. Présentation des échantillons

La paroi nord de la Salle du Trône a fait l'objet de nombreux prélèvements pour étudier le mondmilch, travail qui a été en grande partie réalisé lors du stage du Guilhem Mauran (Mauran 2014). La description macroscopique de ce faciès au chapitre 4 a montré, que dans la Salle du Trône, il est principalement réparti sous la forme d'une bande horizontale dont la largeur est de 20 cm sur une longueur de 4 mètres environ. Des plages verticales sont par ailleurs présentes, l'une s'étendant vers le bas (à gauche), et plusieurs autres qui s'étendent vers le haut (à droite), semblant démarrer de joints de stratification. Plusieurs phases de prélèvements ont mené à la constitution d'un corpus de 40 échantillons dont la localisation est illustrée par la figure 45. Au sein du corpus, 21 échantillons sont issus de la bande horizontale, 13 des secteurs en-dessous de cette bande et 6 des secteurs au-dessus.

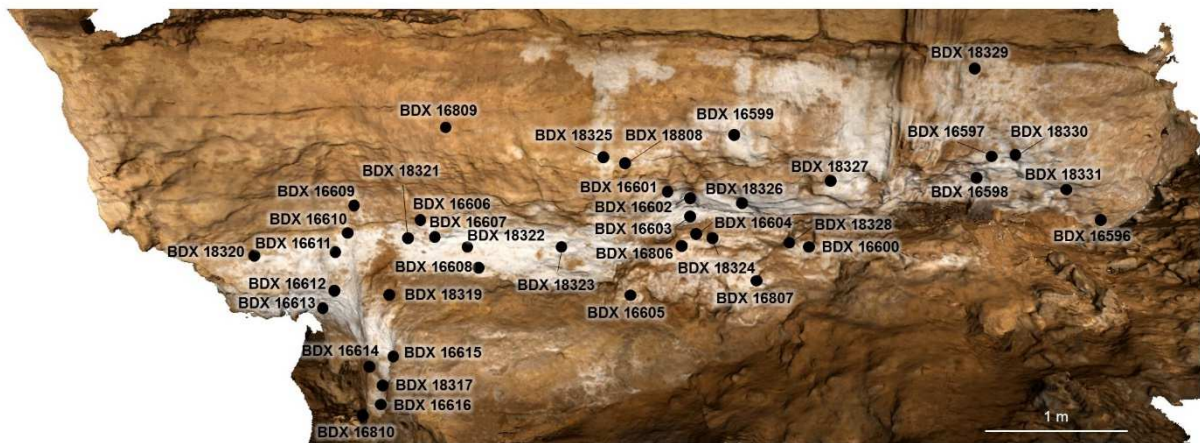


Figure 45. Grotte de Leye. Localisation des prélèvements de mondmilch étudiés sur la paroi nord de la Salle du Trône.

2. Observations et analyses de surface

L'observation des prélèvements de mondmilch à la loupe binoculaire confirme la mise en évidence d'une variabilité spatiale du faciès de mondmilch dans la Salle du Trône à

l'échelle macroscopique concernant l'épaisseur et le support (Figure 46), constatée lors des observations de terrain (voir chapitre 4). L'épaisseur peut être inframillimétrique alors que pour certains prélèvements, elle se situe entre 2 et 5 mm. Ces informations, accompagnées d'une brève description macroscopique, ainsi que les photos de l'ensemble des prélèvements sont consultables en annexe (Annexes 4 et 5). Signalons par ailleurs que le mondmilch de la grotte de Leye est sec et présente un aspect friable, contrairement au mondmilch mou et humide qui est par exemple reporté à Lascaux (Berrouet 2009), et dans diverses autres grottes (Onac 1995, Lacelle *et al.* 2004, Curry *et al.* 2009). Nous avons mentionné au chapitre 4 que certains auteurs considèrent le mondmilch humide comme du mondmilch actif, c'est-à-dire en cours de formation. Soyons prudents sur ce terme qui n'est que rarement employé car le lien entre teneur en eau et formation active n'a pas encore été formellement démontré.

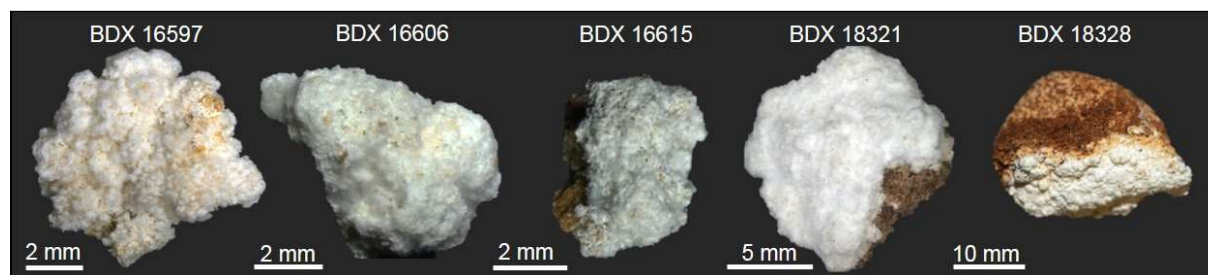


Figure 46. Échantillons de mondmilch prélevés dans la Salle du Trône observés à la loupe binoculaire. Clichés P. Thuliez et L. Bassel.

Une première information moyenne sur la composition élémentaire est obtenue sur ces échantillons bruts par les techniques XRF et LIBS, à l'aide des instruments portables présentés au chapitre 5. Lorsque le mondmilch est abordé d'emblée, l'information accessible par ces techniques d'analyses montre la présence de Ca, Si, Al, Fe, Mg.

Ces analyses nous encouragent naturellement à faire des analyses supplémentaires et l'observation des échantillons au microscope électronique à balayage (MEB) est une étape essentielle dans la caractérisation à l'échelle microscopique du mondmilch et de sa structure. L'observation au MEB de la surface de l'ensemble des échantillons de

mondmilch de la Salle du Trône met en évidence la structure poreuse de ce faciès composé d'aiguilles de calcite (NFC), enchevêtrées les unes aux autres, dont il ressort une impression de structure complètement désorganisée. La figure 47 présente à titre d'exemple deux échantillons du corpus aux caractéristiques macroscopiques différentes et éloignés d'environ 4 mètres l'un de l'autre sur la paroi. Le premier (BDX 16596), d'épaisseur 1 mm, se développe sur l'encaissant calcaire lui-même recouvert d'un voile de calcite brun alors que le second (BDX 16608), de 2 mm d'épaisseur, a pour support l'argile.

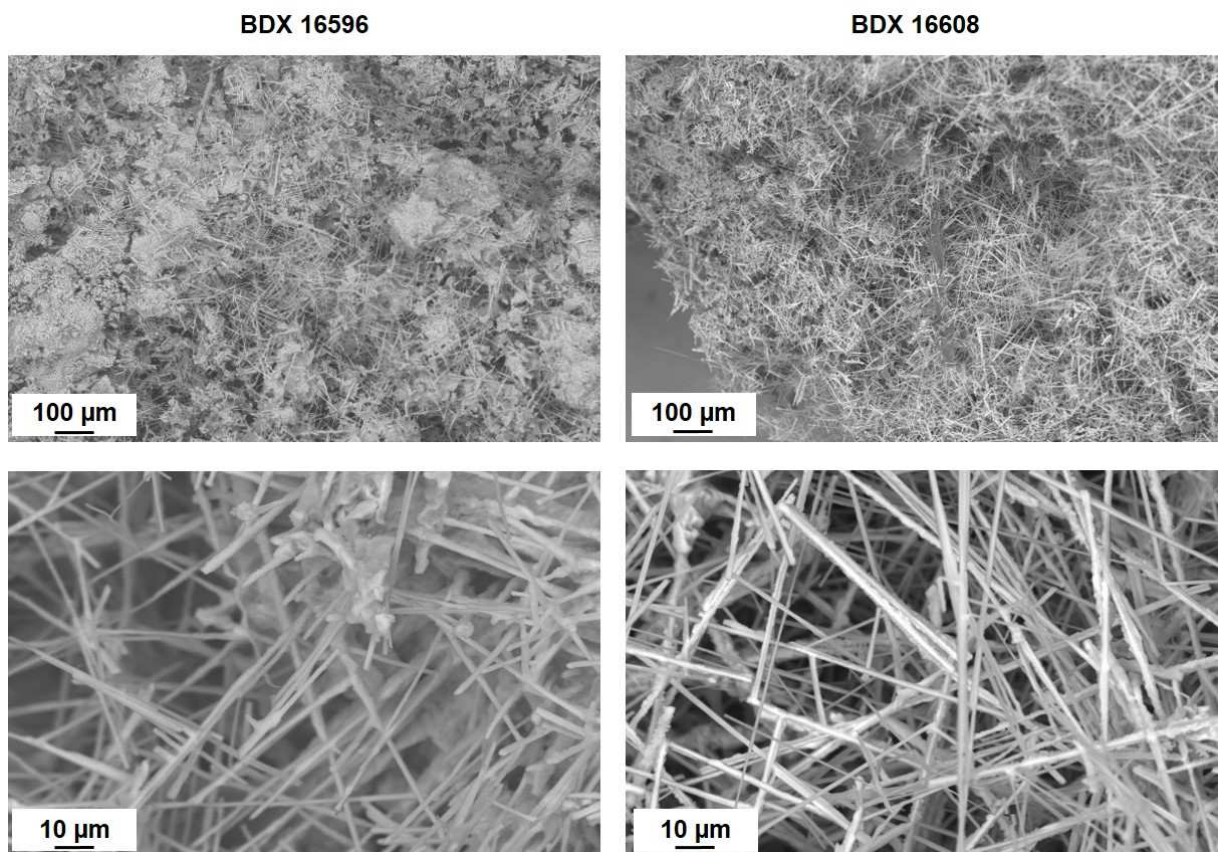


Figure 47. Enchevêtrement d'aiguilles de calcite constituant le mondmilch pour les échantillons BDX 16596 et BDX 16608 (images en électrons rétrodiffusés, grossissement X100 en haut et X1000 en bas). Clichés G. Mauran.

Contrairement à la variabilité macroscopique mise en évidence, les observations à l'échelle du MEB témoignent d'une certaine homogénéité à l'égard de la structure du mondmilch. En effet, les images exposées figure 47 sont tout à fait représentatives de celles obtenues sur l'ensemble du corpus. Elles sont par ailleurs en accord avec la

description dans les travaux sur le mondmilch accessible dans la littérature et présentée au chapitre 2, indiquant que les aiguilles de calcite sont le composant majoritaire du mondmilch. Les aiguilles du mondmilch de Leye ont des tailles caractéristiques de l'ordre de 0,5 à 5 μm de largeur et de plusieurs dizaines de microns jusqu'à 200 μm de long.

Le mondmilch pouvant être constitué de différents types d'aiguilles de calcite, il est nécessaire d'affiner ces observations. Ainsi, deux échantillons ont été métallisés dans le but de procéder à des forts grossissements au MEB afin de dresser un inventaire typologique, en se basant sur la classification des aiguilles de calcite proposée par Verrechia et Verrechia (1994) présentée lors du chapitre 2 qui fait état de cinq morphologies. Les aiguilles de type MA et de type MB sont identifiées dans tous les échantillons. Les premières sont le plus fréquemment observées et couvrent une large variété de formes, de l'aiguille unique à l'association de deux à quatre éléments, à bords lisses. L'association de quatre aiguilles formant une croix est ainsi présentée figure 48a (flèche blanche) alors que sur la figure 48b, des aiguilles accolées dans un même plan, en l'occurrence deux aiguilles (flèche en trait plein) et trois aiguilles (flèche en pointillés), sont observables. Les aiguilles de type MB, qui se définissent par des bords dentelés et qui sont une évolution des aiguilles de type MA, sont reconnaissables figure 48d. Enfin, de nombreuses aiguilles présentent une croissance épitaxiale, démarrant le long d'une première NFC (Figure 48c). Leur surface est similaire aux NFC de type MB car les bords sont rugueux et dentelés. Les échantillons observés à fort grossissement montrent une variabilité dans les formes des NFC qui sont identiques à celles répertoriées dans la littérature.

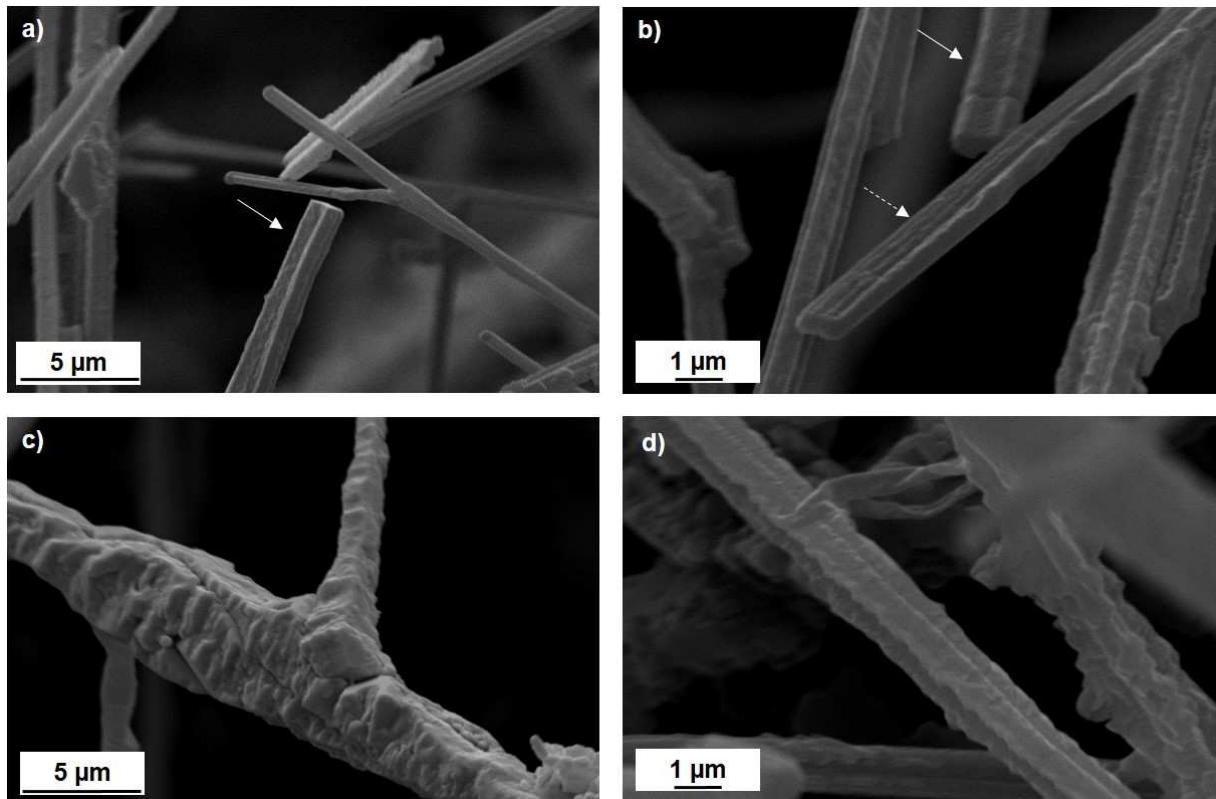


Figure 48. Différents types de NFC (échantillon BDX 16611, images en électrons secondaires, grossissement X5 000 (a et c) et X10000 (b et d)). a) Au centre, NFC de type MA d'après la classification de Verrechia et Verrechia (1994) avec quatre aiguilles qui forment une croix ; b) NFC de type MA avec deux aiguilles accolées (flèche en trait plein) et trois aiguilles accolées (flèche en pointillés) ; c) Aiguille avec croissance épitaxiale ; d) NFC de type MB avec les bords des aiguilles dentelés. Clichés G. Mauran.

L'observation au MEB a été couplée avec des analyses élémentaires par spectroscopie de rayons X en dispersion d'énergie (EDXS). Avec toutes les précautions nécessaires par rapport au choix de présentation des résultats (dosage du CO₂) comme indiqué et justifié au chapitre 5, le premier constat que l'on peut faire est que les NFC sont toutes majoritairement constituées de carbone et de calcium avec une proportion respective qui diffère entre les types de NFC (Tableau 12). Le type MA est le plus riche en calcium. Quelques éléments mineurs sont détectés tels que l'aluminium, le silicium et le fer. En revanche, les teneurs en soufre et en potassium, proches ou égales à la limite de détection, ne sont pas exploitables.

Type de structure		CO ₂	NO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O _{3t}
		%									
NFC type MA (9 mesures)	Moy.	25,5	< ld	< ld	1,1	0,8	< ld	0,2	0,1	71,7	0,6
	σ	7,2	-	-	1,4	1,0	-	0,2	0,1	7,5	1,3
NFC type MB (6 mesures)	Moy.	41,2	< ld	< ld	1,7	0,1	< ld	< ld	< ld	56,8	< ld
	σ	12,8	-	-	3,7	0,1	-	-	-	12,6	0,1
NFC épitaxiale (2 mesures)	Moy.	55,6	< ld	< ld	0,6	0,5	< ld	0,1	< ld	43,0	0,1
	σ	10,4	-	-	0,4	0,1	-	0,0	-	10,2	0,1
Zone NFC (22 mesures)	Moy.	52,5	< ld	< ld	0,9	0,8	0,1	0,1	< ld	45,3	0,2
	σ	8,8	-	-	0,7	1,8	0,1	0,1	-	10,3	0,1

Tableau 12. Pourcentages massiques d'oxydes des éléments majeurs et mineurs des différents types d'aiguilles de calcite (MA, MB et épitaxiales) et d'une plus large zone comprenant de nombreuses aiguilles (zone NFC). L'incertitude sur les mesures est calculée comme l'écart type à la moyenne sur le nombre de mesures réalisées sur l'ensemble des échantillons.

Par ailleurs, en plus des aiguilles de calcite, les échantillons présentent d'autres types de constituants classiquement observés dans le mondmilch :

- Des cristaux de calcite (Figure 49 a-b) plus ou moins corrodés dont les tailles caractéristiques varient entre 5 à 10 µm pour la largeur et 10 à 20 µm pour la longueur.
- Des aiguilles de type P, tel que défini par Verrechia et Verrechia (1994) en référence à des aiguilles ou chaînes polycristallines plus larges que les NFC de type MA et MB. Elles sont fréquentes dans les échantillons étudiés (Figure 49c, flèche noire). Leur largeur moyenne est d'environ 5 µm et elles peuvent mesurer jusqu'à 25 µm de long dans le mondmilch de la Salle du Trône, ce qui est similaire à ce qui est observé dans la grotte d'Altamira ou dans celle de Kapova (Cañaveras *et al.* 2006, Chervyatsova *et al.* 2014).
- Des nanofibres de calcite, déjà introduites au chapitre 2, de largeur submicrométrique et de quelques dizaines de micromètres de long (Figure 49d, flèche blanche). Elles sont ici de dimensions similaires à ce qui est reporté dans la littérature, notamment par Borsato *et al.* (2000) sur des échantillons issus de grottes des Alpes italiennes. Les nanofibres de calcite ne sont pas aciculaires mais prennent des formes courbes.

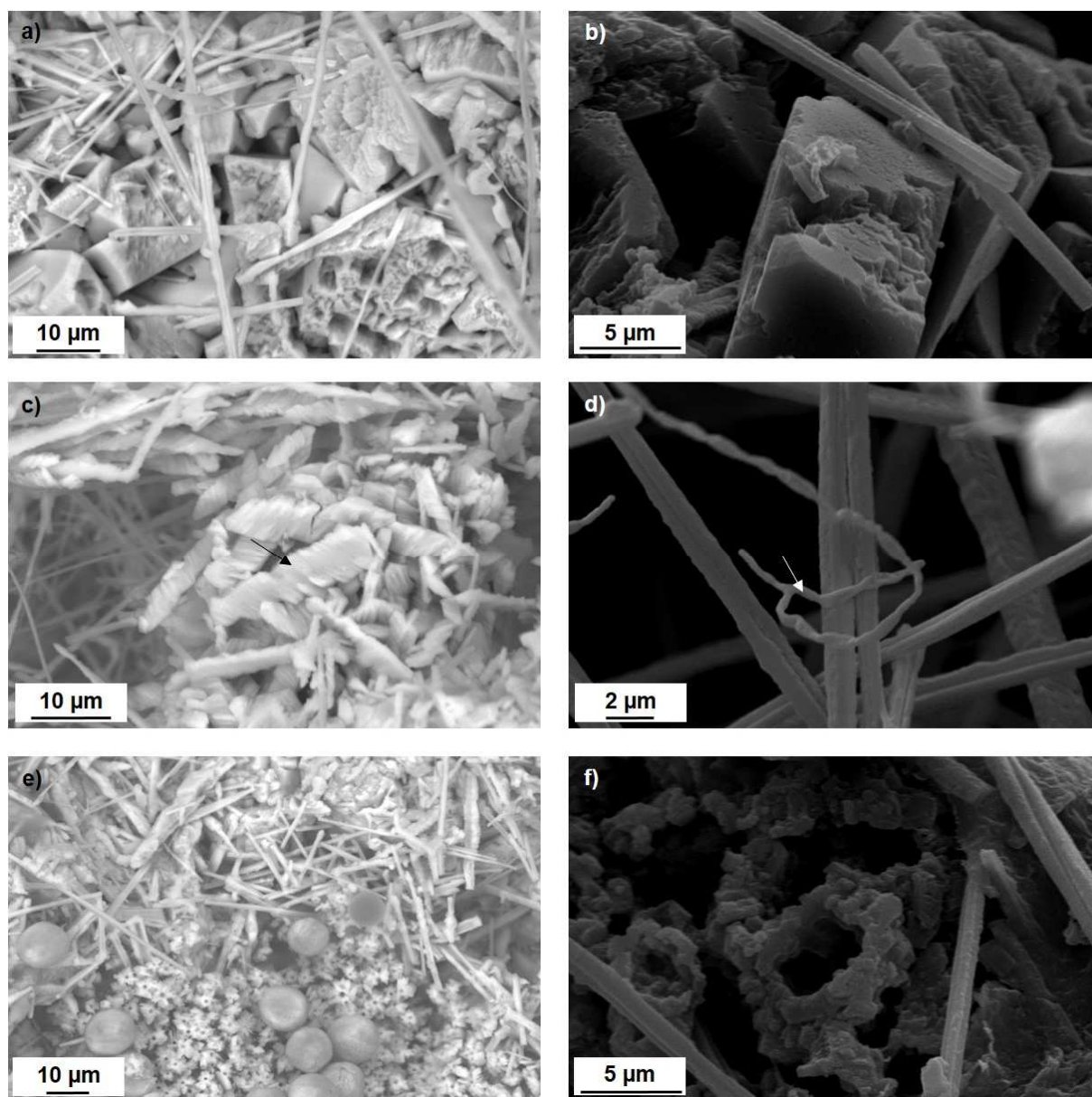


Figure 49. Constituants du mondmilch (à gauche, images en électrons rétrodiffusés, à droite images en électrons secondaires). a) et b) Cristaux de calcite ; c) Aiguilles polycristallines de type P d'après la classification de Verrechia et Verrechia (1994) formées par empilement de lamelles rhomboédriques ; d) Nanofilaments de calcite ; e) Sphéroïdes et efflorescences ; f) Efflorescences. Clichés G. Mauran.

Enfin, nous observons également la présence d'efflorescences et de sphéroïdes. Les premières sont mentionnées dans des colonies bactériennes formant des taches grises sur les parois de la grotte d'Altamira qui seraient capables d'induire la précipitation de carbonate de calcium (Cuezva *et al.* 2012, Miller *et al.* 2013). Le terme efflorescence désigne ici des nodules en forme de nid (« nest-like aggregates ») de dimensions de 5 μm

de diamètre (Figure 49 e-f). Ils sont groupés par paquets. Les sphéroïdes, souvent associés aux efflorescences ou situés à proximité dans notre cas (Figure 49e), mesurent entre 8 et 13 μm de diamètre et présentent des teintes claires ou sombres.

Des sphéroïdes aux dimensions identiques sont observés associés à des aiguilles d'aragonite et à des filaments organiques dans des prélèvements réalisés à Altamira (Sanchez-Moral *et al.* 2003). Selon les auteurs, la taille uniforme et la présence sur différents substrats sont indicateurs d'une origine microbienne. Il a par ailleurs été montré qu'une souche cultivée en laboratoire à partir de bactéries présentes dans le sol, pouvait mener à la précipitation de sphéroïdes de ce type (Rivadeneira *et al.* 1998), bien que la taille reportée soit supérieure à ce que nous observons (50 μm de diamètre).

La composition élémentaire de ces constituants est similaire à celle des aiguilles de type MB et des épitaxiales. Elle est dominée par le carbone et le calcium (Tableau 13).

Type de structure		CO ₂	NO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O _{3t}
		%									
NFC type P (15 mesures)	Moy.	48,7	< ld	< ld	0,8	0,6	0,1	0,1	< ld	49,5	0,1
	σ	13,2	-	-	0,6	0,5	0,1	0,1	-	12,8	0,1
Cristaux de calcite (11 mesures)	Moy.	48,8	< ld	< ld	2,5	0,3	< ld	< ld	< ld	48,3	< ld
	σ	13,6	-	-	3,5	0,3	-	-	-	14,3	-
Nano-filament (1 mesure)	Moy.	54,9	< ld	< ld	5,3	< ld	< ld	< ld	< ld	39,8	< ld
	σ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Efflorescences (7 mesures)	Moy.	47,7	< ld	0,1	1,3	0,5	< ld	0,1	< ld	50,0	0,2
	σ	16,7	-	0,1	0,5	0,3	-	0,1	-	16,5	0,1
Sphéroïdes carbonatés (6 mesures)	Moy.	48,0	< ld	0,0	1,4	1,4	0,0	0,2	0,1	48,7	0,1
	σ	12,5	-	0,0	0,7	1,5	0,1	0,1	0,1	11,9	0,2
Sphéroïdes riches en C (3 mesures)	Moy	89,7	< ld	< ld	0,5	0,2	< ld	0,1	< ld	9,5	< ld
	σ	6,2	-	-	0,2	0,1	-	0,1	-	6,1	-

Tableau 13. Pourcentages massiques d'oxydes des éléments majeurs et mineurs des autres structures identifiées dans le mondMilch. L'incertitude sur les mesures est calculée comme l'écart type à la moyenne sur le nombre de mesures réalisées sur l'ensemble des échantillons.

En revanche, la composition élémentaire permet de distinguer deux types de sphéroïdes : le premier a une constitution semblable aux autres structures alors que le second est

presque exclusivement formé de carbone. Pour autant, ni la teinte, ni la taille ne sont caractéristiques d'un type plutôt que de l'autre.

3. Observations et analyses en coupe

Étant donné que le mondmilch peut prendre quelques centimètres d'épaisseur, la microstructure du mondmilch est complétée par une observation en coupe d'un échantillon brut dont le support est argileux, révélant l'interaction avec le support. Trois phases peuvent être distinguées (Figure 50) :

- La partie supérieure (Figure 50A) montre des caractéristiques identiques à ce qui a été montré précédemment par les analyses de surface au MEB. Il s'agit de NFC enchevêtrées les unes aux autres, à l'origine d'une porosité importante.

- La zone inférieure (Figure 50C) correspond au support argileux.

- La partie supérieure de la zone C ainsi que la zone B (Figure 50B) marquent l'interface entre le support argileux et les NFC visibles en surface. Cette zone, très poreuse, est riche en impuretés (sédiments) et les aiguilles qui reposent sur le support présentent des marques d'altérations physico-chimiques voire mécaniques puisque certaines sont cassées.

La microstructure du mondmilch en coupe a aussi été étudiée à partir de lames minces réalisées sur quelques échantillons (BDX 16605, BDX 16607, BDX 16609). L'observation des lames minces au microscope optique polarisant couplée à des analyses EDXS sur des zones d'intérêt corrobore les observations sur les échantillons bruts (Figure 51).

L'interface entre le support (argile riche en grains de quartz) et la partie supérieure, de couleur brune sur les clichés au microscope optique polarisant, montre la présence de calcium, d'aluminium et de fer, ce qui confirme l'existence d'une phase où des aiguilles coexistent avec des particules détritiques provenant du support. Dans le cas de cet échantillon, cette interface mesure environ 150 μm d'épaisseur. La partie supérieure, constituée par les aiguilles désordonnées, ne montre pas de traces d'impuretés et est essentiellement caractérisée par le calcium (Figure 51b).

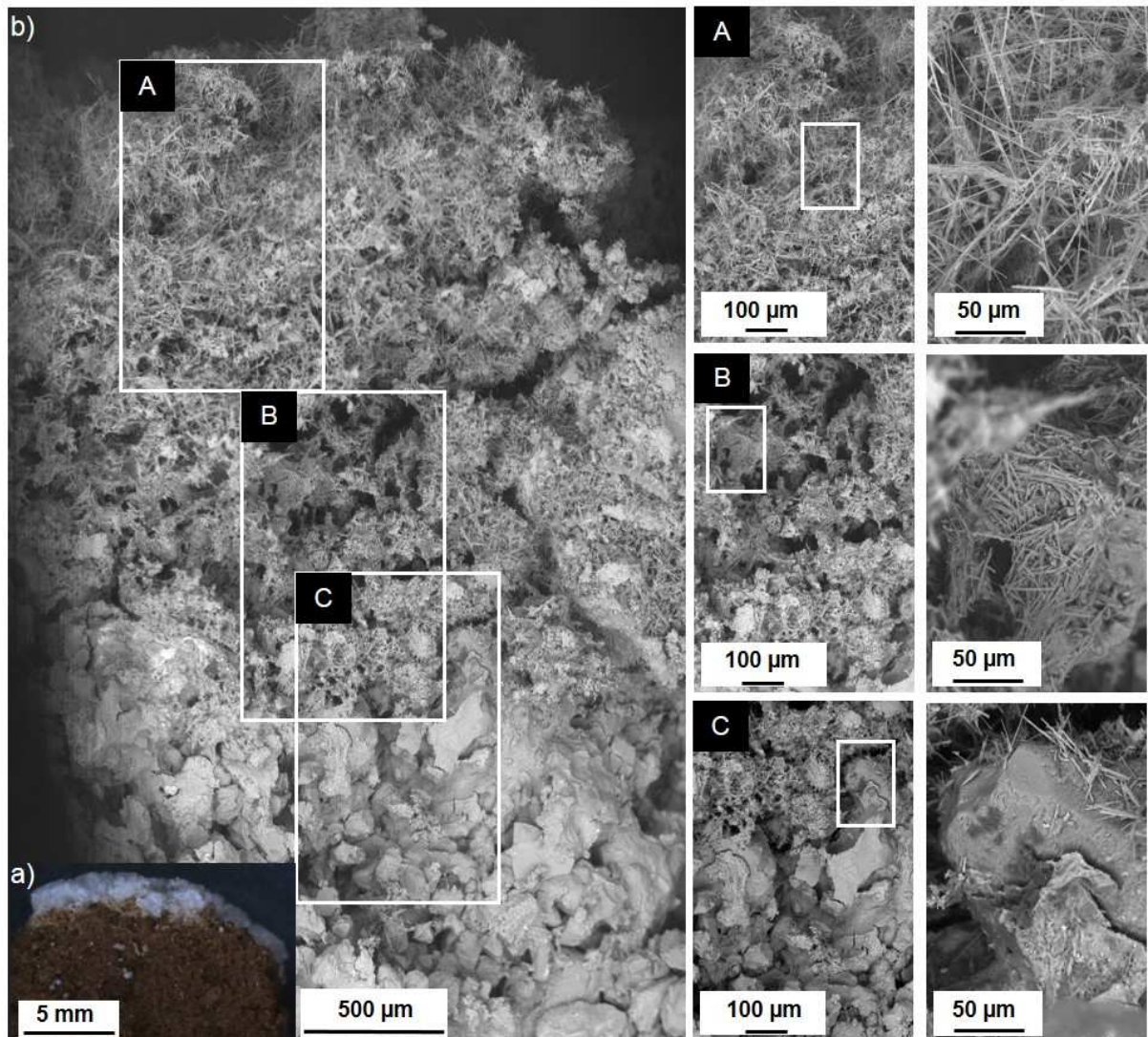


Figure 50. Microstructure du mondmilch, observation de l'échantillon BDX 16806 en coupe. a) Photographie de l'échantillon en coupe ; b) Vue au MEB avec les zones A B et C observées à plus fort grossissement. A montre les NFC, B la zone de transition entre le support et la partie supérieure, C le support argileux. Clichés G. Mauran.

L'existence de trois phases distinctes est à mettre en relation avec le modèle de formation du mondmilch proposé par Cañaveras (2006) et présenté au chapitre 2. En effet, suite aux observations effectuées sur des prélèvements de la grotte d'Altamira, l'identification des différentes morphologies d'aiguilles ainsi que de structures organiques a conduit les auteurs à proposer un modèle de formation en trois étapes, signe d'une évolution dans le temps. Pour rappel, d'après ce modèle, dont nous représentons l'étape finale (Figure 52), il apparaît clairement qu'une fois formé, le mondmilch constitue un faciès polyphasé. La partie inférieure est composée de chaînes polycristallines et d'aiguilles à croissances

épitaxiales, la partie intermédiaire forme une croûte d'aiguilles effondrées et en surface se trouvent des aiguilles de type MA.

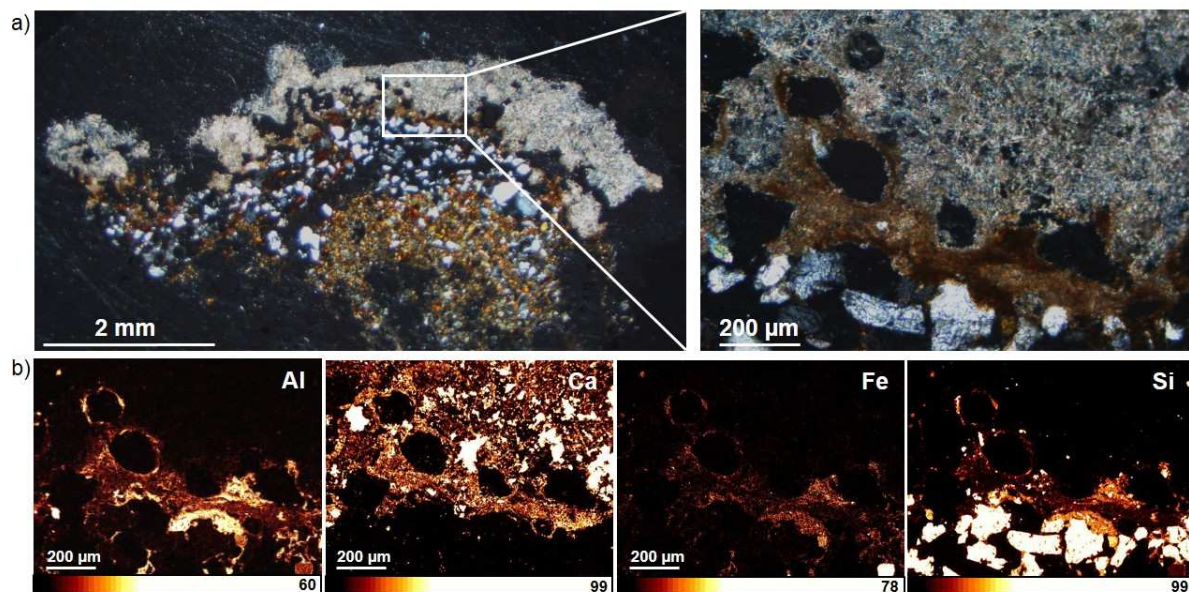


Figure 51. Microstructure du mondsmilch, lame mince de l'échantillon BDX 16605. a) Observation au microscope optique polarisant (lumière polarisée analysée) avec détail ; b) Cartographies élémentaires semi-quantitatives par rayons X de la zone correspondant au détail en pourcentages massiques d'oxydes pour l'aluminium, le calcium, le fer et le silicium. Clichés L. Bassel.

Nos observations sont cohérentes avec ce modèle et elles confirment la notion de génération d'aiguilles de calcite. La première correspondrait à des aiguilles « anciennes », à croissances épitaxiales et abîmées, à l'image de la partie formée par la croûte d'aiguilles effondrées et les chaînes polycristallines (Figure 52), et que l'on peut faire correspondre avec l'interface de couleur jaune observée sur l'échantillon brut (Figure 50a), également observable en lame mince. La 2^{ème} génération ferait référence aux aiguilles plus « récentes » de la partie supérieure.

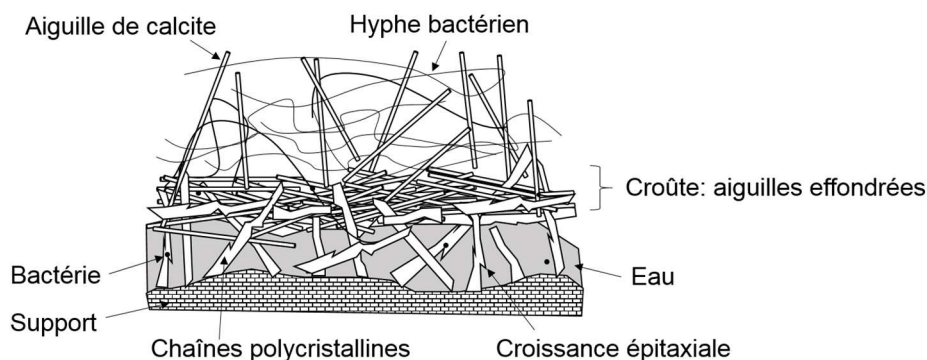


Figure 52. Phase terminale de la formation du mondmilch d'après le modèle proposé par Cañaveras *et al.* (2006).

4. Matière organique et microbiologie

4.1. Observation et identification de structures organiques

Un travail spécifique autour de la matière organique a été réalisé conjointement avec Ana Zelia Miller et Cesareo-Saiz Jimenez de l'Institut de Ressources Naturelles et Agrobiologie de Séville (IRNAS-CSIC) afin d'identifier son origine. Tous les échantillons de mondmilch de la grotte de Leye contiennent de la matière organique. En effet, différentes structures organiques observées au MEB dont les principales sont reportées figure 53, ont été identifiées par Ana Zélia Miller. Les structures en forme de « nuages » (Figure 53 a-b) sont attribuées à des agrégats de bactéries dans une matrice appelée EPS (Extracellular Polymeric Substance), substance essentiellement composée de polysaccharides sécrétée par les bactéries et responsable de leur cohésion et de leur adhésion sur le substrat. La figure 53c montre des spores bactériennes couvertes de petites épines. Des bactéries semblables à des billes d'un diamètre de l'ordre de 0,5 μm , organisées le long de fils d'une largeur d'environ 100 nm ont également été observées (Figure 53d). Ces bactéries sont communes dans le mondmilch des grottes. Nous pouvons par exemple citer la grotte en Suisse de Vers chez le Brandt (Braissant *et al.* 2012) et des grottes volcaniques comme Lechuguilla (Barton et Northup 2007).

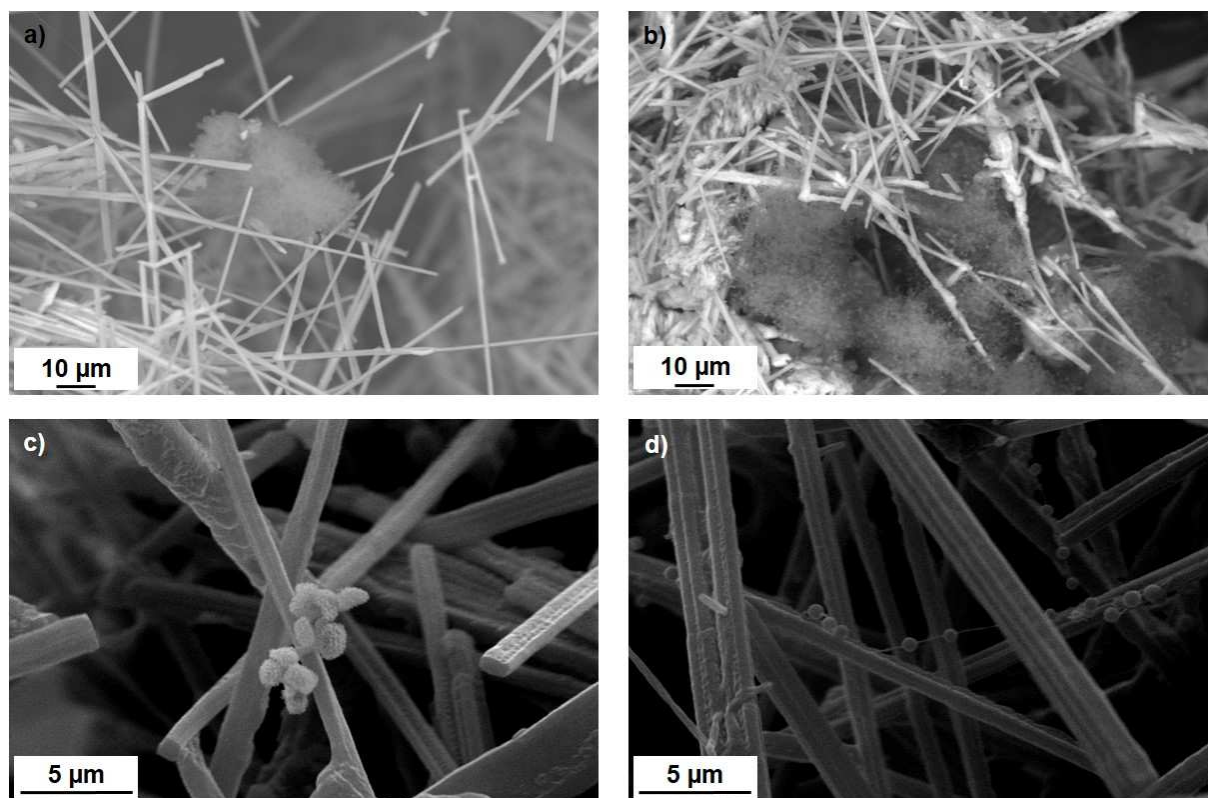


Figure 53. Structures organiques observées dans le mondmilch. a) et b) Nuages de bactéries dans une substance polymérisée extracellulaire (images en électrons rétrodiffusés) ; c) Spores bactériennes (image en électrons secondaires) ; d) Bactéries (image en électrons secondaires). Clichés G. Mauran.

Seule la composition élémentaire des nuages organiques a pu être analysée en raison de la taille trop petite et de l'instabilité des autres structures. Comme attendu, les teneurs en carbone sont très élevées et nous pouvons noter la présence d'azote, qui n'a pas été détecté par ailleurs (Tableau 14).

Type de structure		CO ₂	NO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O _{3t}
		%									
Nuage organique (4 mesures)	Moy.	84,2	6,6	0,1	0,5	0,6	0,7	1,2	0,4	6,9	0,2
	σ	5,9	4,7	0,1	0,3	0,7	0,5	0,7	0,2	3,2	0,2

Tableau 14. Pourcentages massiques d'oxydes des éléments majeurs et mineurs des nuages organiques identifiés dans le mondmilch. L'incertitude sur les mesures est calculée comme l'écart type à la moyenne sur le nombre de mesures réalisées sur l'ensemble des échantillons.

Ces constatations nous ont conduit à mener des analyses microbiologiques en laboratoire (IRNAS-CSIC, Séville). Les zones sélectionnées pour cette étude correspondent aux prélèvements présentant une grande diversité de formes organiques. L'ensemble des échantillons analysés, 7 prélèvements de mondmilch et 1 coralloïde, est présenté en annexe (Annexe 6).

4.2. Analyses microbiologiques

L'objectif principal de ces analyses porte sur l'identification des communautés microbiologiques présentes dans les échantillons. Pour cela, des analyses ADN sont menées dans le but de caractériser l'ensemble des microorganismes. Elles sont couplées à des analyses ARN afin de caractériser précisément les microorganismes qui présentent une activité métabolique. Le déroulement du protocole, classiquement mis en œuvre à l'IRNAS-CSIC, ne sera pas présenté en détail ici. Le lecteur est invité à se référer à des publications du laboratoire (Gonzalez et Saiz-Jimenez 2004, Portillo *et al.* 2009, Porca *et al.* 2012).

Les étapes qui ont lieu lors des analyses microbiologiques sont les suivantes :

1. Extraction.

L'ADN et l'ARN sont extraits des échantillons.

2. Amplification.

La technique de réaction polymérase en chaîne (PCR) permet de multiplier l'ADN et l'ARN *in vitro*.

3. Séparation.

Afin d'observer la biodiversité et de séparer les séquences ADN les unes des autres du mélange de séquences provenant de chaque échantillon analysé, la technique d'électrophorèse sur gel en gradient dénaturant (DGGE) est appliquée.

4. Identification des communautés bactériennes.

Une fois les séquences isolées, la partie de la séquence correspondant au gène codant l'ARN ribosomique 16S est observée car c'est un marqueur taxonomique standard,

indiquant la communauté bactérienne en présence. L'identification se fait par comparaison à des bases de données publiques et en accès libre, comme par exemple GenBank, développée par le Centre National américain pour les Informations Biotechnologiques (NCBI), ou EZTaxon. Tout d'abord le phylum est identifié (classification peu précise) puis au sein de chaque phylum une comparaison phylotypique, plus détaillée, est réalisée. Cette dernière comparaison, réalisée à la fois avec des souches cultivées et avec des souches non cultivées (c'est-à-dire non identifiées) consiste à repérer les séquences les plus proches sur la base d'un pourcentage de similarité.

Suite aux analyses de séparation par DGGE, 4 échantillons ont fait l'objet d'analyses biologiques moléculaires : BDX 16597 BIOL, BDX 16608 BIOL et BDX 16611 pour leur signature DGGE distincte et 16616 BIOL car similaire et de ce fait représentatif des autres. Les principales conclusions sont rapportées ci-après :

- L'amplification de l'ARN n'a pas été concluante pour les échantillons BDX 16604 BIOL et BDX 16810 BIOL, ce qui signifie qu'aucune trace d'activité métabolique n'a été détectée pour ces échantillons.
- Aucun microorganisme de type champignon n'a été détecté dans les échantillons analysés.
- L'influence du substrat est supposée pour expliquer la différence entre les structures observées à la suite de la séparation par DGGE des échantillons BDX 16597 BIOL (prélevé sur encaissant calcaire) et BDX 16608 BIOL, BDX 16611 BIOL, BDX 16616 BIOL (prélevés sur sédiments).

Au total, 9 phyla ont été identifiés à partir des analyses sur les 4 échantillons. Si l'on extrapole à l'ensemble de la cavité, on peut dire que l'écosystème de la grotte est majoritairement dominé par les protéobactéries (74%), les actinobactéries (9%), les acidobactéries (7%) et enfin les nitrospirae (5%).

En outre, la comparaison phylotypique a permis de recenser un certain nombre de phylotypes pour chacun des échantillons. Pour l'échantillon BDX 16597 BIOL, sur les 19 phylotypes recensés, les comparaisons avec les souches non cultivées montrent que 10 d'entre elles ont également été observées dans des milieux souterrains. La souche la plus proche correspond à du mondmilch d'Altamira (99% de similarité).

Pour l'échantillon BDX 16608 BIOL, 15 phylotypes sont recensés. Il y a peu de similarités par rapport à des souches cultivées et la plupart des séquences sont associées à des protéobactéries non cultivées retrouvées dans des environnements de grottes.

L'échantillon BDX 16611 BIOL présente la plus forte biodiversité avec un total de 31 phylotypes recensés. Il est également fortement associé à des protéobactéries non cultivées retrouvées dans des environnements souterrains (grottes et tunnels de lave). Enfin, pour l'échantillon BDX16616 BIOL, seulement 10 phylotypes sont identifiés. Il est toutefois intéressant de noter que 7 d'entre eux correspondent à des souches non cultivées observées dans des biofilms de diverses cavités.

De façon générale, la diversité des microorganismes observée peut s'expliquer par la présence de sédiments et d'argiles dans la grotte de Leye ainsi que par des arrivées de matière organique depuis les horizons superficiels du sol. En effet, pour les 4 échantillons, ce sont les protéobactéries les plus abondantes, et leur présence est généralement un signe de contamination par les sols et les sédiments issus de l'extérieur.

De plus, certaines séquences présentent de faibles similarités avec les séquences de souches cultivées et suggèrent qu'il s'agit peut-être de nouveaux taxons. Il en est de même avec les séquences ADN non identifiées.

La comparaison phylotypique montre que les résultats obtenus sont comparables à ce qui est observé dans d'autres grottes : les protéobactéries, acidobactéries et actinobactéries sont généralement les taxons que l'on retrouve majoritairement, comme c'est le cas à Lascaux (Bastian et Alabouvette 2009) ou Altamira (Laiz *et al.* 2003, Cuezva *et al.* 2012).

Dans cette dernière cavité, des cultures en laboratoire ont montré que des souches isolées d'actinobactéries étaient capables de produire des cristaux de calcite et c'est ainsi que pour Cañaveras *et al.* (1999, 2006), ce sont notamment les actinobactéries qui participent à la formation du mondmilch.

Bilan

La caractérisation du mondmilch a porté sur des observations et des analyses en surface et en coupe (MEB-EDX), ainsi que sur des analyses microbiologiques. Le mondmilch de la grotte de Leye se développe de façon indépendante par rapport au support et présente une importante variabilité spatiale au niveau macroscopique (épaisseur et couleur). Néanmoins, une certaine homogénéité quant à sa microstructure a été observée. Conformément à la littérature existante, l'étude au MEB a montré que la structure poreuse du mondmilch résulte de la présence d'aiguilles de calcite de différents types et dont la composition chimique diffère légèrement. Des composants minoritaires comme les chaînes polycristallines et les nanofibres de calcite sont identifiés ainsi que de nombreuses structures organiques. Les analyses microbiologiques conduites ont révélé l'absence de champignons dans les échantillons et la présence de bactéries métaboliquement actives. L'identification des communautés bactériennes montre une forte proximité avec de nombreuses souches non cultivées, observées communément dans d'autres grottes comme Altamira. Celle-ci existe également avec les séquences observées dans les sols, ce qui s'explique par la nature sous-cutanée de la grotte, favorisant les échanges avec la surface et les horizons pédologiques. Enfin, il s'avère que le revêtement est polyphasé, signe d'une évolution de la microstructure dans le temps : une génération récente constituée d'aiguilles de calcite repose sur une phase plus ancienne, à l'interface avec le support, riche en impuretés et où les aiguilles de calcite sont altérées. La comparaison des résultats acquis avec les données d'autres études publiées montre que le mondmilch de la grotte

de Leye est tout à fait représentatif de celui qui existe dans d'autres cavités ornées et non ornées.

II. Les coralloïdes

1. Présentation des échantillons

Dans la grotte de Leye, les coralloïdes se trouvent sur la paroi sud de la Salle du Trône. Trois phases de prélèvement ont mené à la constitution d'un corpus de 22 échantillons, dont la localisation est illustrée par la figure 54.

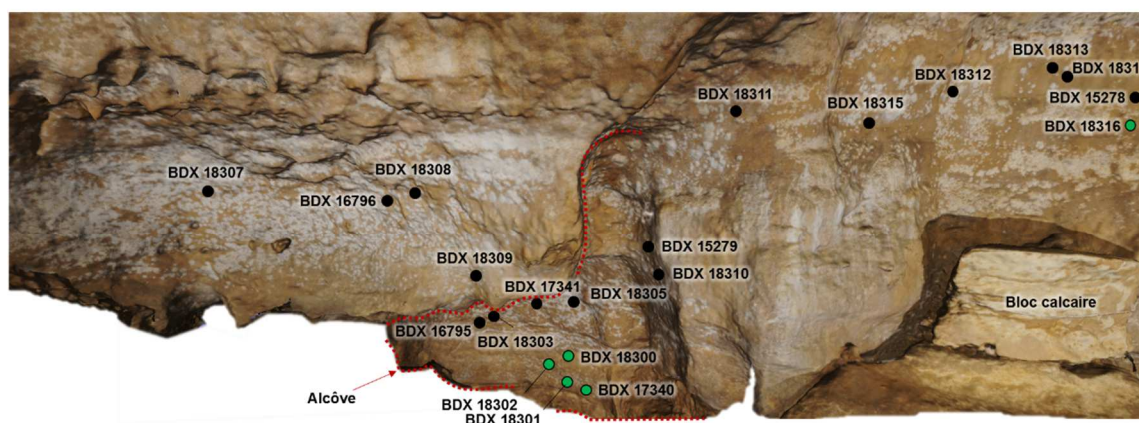


Figure 54. Localisation des coralloïdes étudiés sur la paroi sud de la Salle du Trône. L'échantillon BDX 18304 se trouve sur le plafond de l'alcôve et n'est donc pas reporté sur la figure. Les coralloïdes de type « bouton » sont en vert, les coralloïdes de type « chou-fleur » en noir. L'alcôve est délimitée par les pointillés rouges.

Ce corpus est composé de 5 échantillons de type « bouton » (en vert sur la figure) et de 17 échantillons de type « chou-fleur » (en noir sur la figure). De même que pour le mondmilch, la localisation des échantillons sur la paroi a pour vocation de prendre en compte au mieux la variabilité spatiale. Les prélèvements sont répartis entre l'alcôve (délimitée par les pointillés rouges sur la figure), l'extrémité gauche de la paroi presque intégralement recouverte de coralloïdes ainsi que la paroi située à droite de l'alcôve, au-dessus du bloc calcaire visible sur la figure 54.

2. Observations et analyses de surface

L'observation des coralloïdes à la loupe binoculaire témoigne d'une forte variabilité à l'échelle de la paroi (quelques échantillons sont présentés sur la figure 55 à titre illustratif). Leurs caractéristiques telles que l'épaisseur et la couleur peuvent être très différentes : l'épaisseur varie entre 3 et 14 mm et la couleur prend des teintes du blanc (par exemple BDX 18307 figure 55) à l'orangé (par exemple BDX 15278 figure 55). Cette dernière n'est pas toujours homogène sur un même échantillon et peut varier de façon localisée sur la surface. Certains coralloïdes présentent en effet des zones jaunâtres à orange partiellement recouvertes de zones plus blanches (par exemple BDX 18315 figure 55). Ces observations vont être affinées par la suite mais laissent déjà entrevoir l'existence d'une succession de phases de croissance, à l'instar du mondmilch.

De plus, deux types de coralloïdes ont été distingués dans la grotte de Leye (cf. chapitre 4 I-2) : le type « bouton » et le type « chou-fleur » avec ces derniers qui possèdent une surface régulière (par exemple BDX 15278 figure 55) ou aciculaire (par exemple BDX 18303 figure 55). Les photos de l'ensemble des prélèvements ainsi que leur description macroscopique (type de support, type de coralloïde, couleur, épaisseur) se trouvent en annexe (Annexes 7 et 8). Enfin, il est remarquable que 17 coralloïdes du corpus se développent sur un voile de calcite, qui s'avère être un support privilégié. Par la suite, seuls 20 coralloïdes du corpus ont été étudiés, BDX 16795 ayant été intégralement consommé pour la préparation de la lame mince et BDX 18302 ayant été envoyé pour des analyses préliminaires au LSCE.

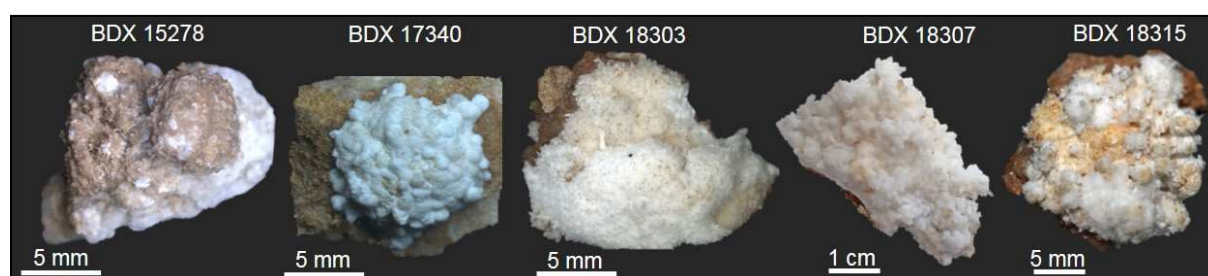


Figure 55. Coralloïdes prélevés dans la Salle du Trône observés à la loupe binoculaire. Clichés P. Thuliez et L. Bassel.

Dans un premier temps, de même que pour le mondmilch, les coralloïdes prélevés ont fait l'objet de mesures en laboratoire avec les instruments LIBS et XRF portables avant toute analyse supplémentaire, pour disposer d'une information globale de la composition élémentaire des échantillons. Par ces mesures, l'omniprésence de Ca est une nouvelle fois exprimée et les éléments suivants sont détectés : Sr, Mg, Si, Al, Fe, Ti et K. L'analyse au MEB vient mettre en évidence la diversité des micro-faciès qui sont observables en surface des coralloïdes. Quatre micro-faciès majoritaires se distinguent et sont observés sur les deux types de coralloïdes, mais tous ne sont pas présents sur l'ensemble des échantillons (voir annexe 7). La répartition de ces micro-faciès sur la paroi semble aléatoire. Le premier, que nous qualifierons de mamelonné, correspond à une morphologie bosselée où les cristaux ne sont pas visibles (Figure 56a). Elle est observée sur la plupart des échantillons (14/20). Le second type, d'aspect lisse, est plus rarement observé (7/20) et couvre de petites zones (Figure 56 b-c, délimité par les pointillés). Les cristaux sont visibles sur ce faciès qui correspond en réalité aux faces planes de grands cristaux, dont la taille est comprise entre 50 et 100 μm . Les cristaux de calcite, de plus petite taille (comprise entre 2 et 10 μm), sont également observables sur ce qui constitue le troisième micro-faciès déterminé ici (Figure 56c), présent sur la majorité des échantillons (16/20). Enfin, des structures en feuillets aciculaires formant parfois des bouquets caractérisent le quatrième micro-faciès (Figure 56d), peu fréquent sur les échantillons (9/20). Ces deux derniers faciès sont fréquemment affectés par la corrosion contrairement aux types mamelonné et lisse (Figure 56 e-f) : les micro-faciès sont plus poreux (les pores apparaissent sur les cristaux) et les terminaisons des feuillets aciculaires sont altérées.

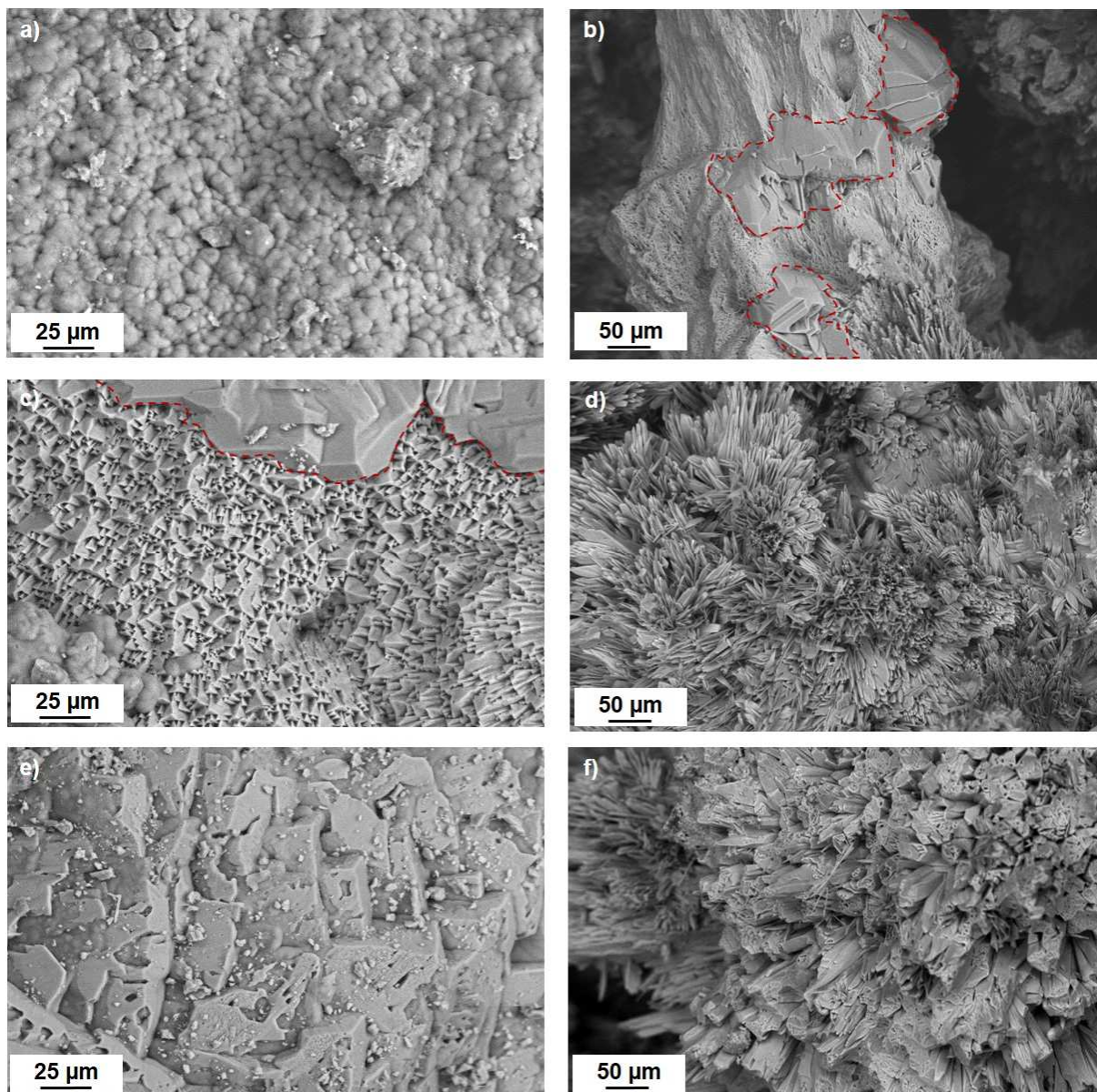


Figure 56. Les micro-faciès observés au MEB sur les coralloïdes de la grotte de Leye (images en électrons secondaires. a) Faciès mamelonné, coralloïde de type « bouton » (BDX 17340); b) Faciès « lisse » (délimité par les pointillés), coralloïde de type « chou-fleur » à surface aciculaire (BDX 18303) ; c) Faciès en cristaux et faciès « lisse » (délimité par les pointillés), coralloïde de type « bouton » (BDX 17340) ; d) Faciès aciculaire, coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 18311) ; e) Faciès en cristaux corrodé, coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 15279) ; f) Faciès aciculaire corrodé, coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 18315). Clichés C. Peyronnel, M. Bosq et L. Bassel.

Au-delà de la morphologie, la composition chimique de ces faciès est, elle aussi, très différente (Tableau 15).

Type de micro-faciès		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₂	ClO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	
		%										
Mamelonné (38 mesures)	Moy.	< ld	0,4	0,6	91,2	0,1	0,7	< ld	< ld	6,6	0,4	
	σ	-	0,3	0,3	8,0	0,1	0,5	-	-	5,1	0,2	
« Lisse » (8 mesures)	Moy.	0,1	0,1	< ld	6,4	< ld	50,8	0,1	0,1	42,3	< ld	
	σ	0,1	0,1	-	5,0	-	3,6	0,1	0,1	4,1	-	
En cristaux (11 mesures)	Moy.	0,1	2,9	0,3	19,4	0,1	3,6	< ld	0,1	73,4	< ld	
	σ	0,1	1,3	0,3	6,5	0,1	1,5	-	0,1	5,8	-	
Aciculaire (48 mesures)	Moy.	0,1	0,2	1,4	18,1	0,2	0,5	0,1	0,1	79,0	0,3	
	σ	0,1	0,1	1,6	13,5	0,2	0,4	0,1	0,1	13,5	0,3	
Affectés par la corrosion	En cristaux (23 mesures)	Moy.	0,2	1,3	0,4	18,8	< ld	0,8	0,1	0,1	78,1	0,3
		σ	0,2	1,2	0,3	11,5	-	0,4	0,1	0,1	11,6	0,3
	Aciculaire (15 mesures)	Moy.	0,1	0,4	1,2	26,3	2,4	0,5	0,1	0,2	68,1	0,8
		σ	0,1	0,3	1,0	23,8	1,8	0,4	0,1	0,2	21,7	0,6

Tableau 15. Pourcentages massiques d'oxydes des éléments majeurs et mineurs des faciès identifiés dans les coralloïdes. L'incertitude sur les mesures est calculée comme l'écart type à la moyenne sur le nombre de mesures réalisées sur l'ensemble des échantillons.

Ce sont notamment les faciès mamelonné et lisse qui attirent notre attention car ils ne sont pas dominés par le calcium : le premier est essentiellement constitué de silicium (environ 90%) et le second est composé de soufre (environ 50%) et de calcium (environ 42%). Dans la littérature, le faciès mamelonné n'est mentionné que pour des coralloïdes situés dans des grottes dont l'encaissant est siliceux, que ce soit du grès dans la grotte de Sima Aonda au Vénézuéla (Urbani *et al.* 1996, figures 2e et 2f), ou en contexte volcanique au Japon (Kashima 1987) ou encore au Chili (Miller *et al.* 2014, figures 3a et 7f). Pour ces cas, la nature de l'encaissant peut plus aisément expliquer la présence importante de silicium. Les auteurs montrent par ailleurs que ces croûtes siliceuses sont peu cristallines et considèrent qu'il s'agit d'opale de type A (variété amorphe). Des images MEB absolument identiques à ce qui est observé à Leye pour ce faciès mamelonné ont été publiées par Barton et Northup (2007, figure 6a), concernant une grotte localisée dans le Kentucky. Les auteurs précisent que ce faciès correspond à des microorganismes recouverts de calcite sur la paroi. En effet, la plupart du temps, l'origine de ce faciès mamelonné est attribué aux microorganismes et parfois, des résidus de structures organiques sont identifiés (Urbani *et al.* 1996, Miller *et al.* 2014, Daza *et al.* 2016), ce qui sert d'argument pour proposer une origine biogénique. Nous n'avons pas observé ce type

de résidus dans nos échantillons. Frisia (2015) suppose que ces billes de silice amorphe sont un produit secondaire de l'activité de microorganismes. En revanche, aucune mention d'un faciès riche en soufre sur des spéléothèmes de type coralloïdes, ni d'images similaires au micro-faciès lisse n'a été trouvée dans la littérature. Cela étant, la présence de soufre dans les grottes est connue, et ce dernier se trouve souvent sous forme de gypse, qui a la particularité d'être très soluble. Les grands cristaux constituant ce faciès sont semblables à des cristaux de calcite et l'on peut se demander si la présence de soufre ne peut pas simplement être superficielle ou si le soufre est un constituant à part entière de ces cristaux. En ce qui concerne les faciès en cristaux et aciculaire, pour lesquels le composant majoritaire est le calcium (tableau 15), des morphologies de surface analogues ont été observées sur des coralloïdes de la grotte de Tjuv-Ante's en Suède (Sallstedt *et al.* 2014, figure 2d) et de la grotte de Heilenbecker en Allemagne (Richter *et al.* 2008 figure 5c et d). Précisons que ces derniers travaux concernent une grotte en altitude où la calcite est supposée d'origine cryogénique (c'est-à-dire qu'elle s'est formée à des températures froides, lors d'une période glaciaire). Pour autant, les cristaux y sont tout à fait similaires à ceux de Leye. Cette étude fait aussi état de micropores à la surface de ces faciès, sans en mentionner l'origine, qui s'apparentent totalement aux effets de la corrosion observés dans notre cas. Le faciès en cristaux est par ailleurs identifié dans une coulée stalagmitique active de la grotte d'Ernesto (Italie), analysée par Frisia *et al.* (2000 figure 5e). Il y est associé à la fabrique de type microcristalline, présentée au chapitre 2 et caractérisée par des rhomboèdres de calcite à surface plane. Dans cette étude, qui s'est attachée à affecter à chaque fabrique des conditions de formation bien définies, les auteurs démontrent que la fabrique microcristalline est préférentiellement formée par une solution dont l'indice de saturation est faible et dont l'apport en particules détritiques est important. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin dans ce chapitre. Enfin, nous constatons qu'au niveau de la composition chimique, il n'y a pas de différence notable entre les faciès corrodés et non corrodés (Tableau 15).

Les 16 échantillons qui montrent des surfaces de couleur jaune partiellement recouvertes par des phases blanches, ont fait l'objet d'observations au niveau des zones de recouvrement. De par la superposition stratigraphique, la phase jaune sous-jacente est une ancienne génération, en contraste avec la phase sus-jacente, supposée être plus récente. Au cours des observations au MEB, le faciès en cristaux n'a jamais été observé sur les phases de couleur jaune. Aucune différence n'est par ailleurs remarquée entre les possibles générations du faciès lisse et du faciès mamelonné à la fois d'un point de vue de la morphologie et de la composition chimique (Tableau 16).

Type de faciès		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₂	ClO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O _{3t}
		%									
Mamelonné (10 mesures)	Moy	< ld	0,3	0,3	95,7	< ld	1,0	< ld	< ld	2,6	0,1
	σ	-	0,1	0,3	3,8	-	0,9	-	-	2,2	0,1
« Lisse » (3 mesures)	Moy	< ld	0,1	< ld	11,1	< ld	50,9	< ld	< ld	37,9	< ld
	σ	-	0,1	-	9,8	-	5,9	-	-	6,2	-
Aciculaire (14 mesures)	Moy	0,1	0,2	1,7	50,4 (18,1)	2,7	0,6	0,1	0,3	41,2 (79,0)	2,8 (0,3)
	σ	0,1	0,2	1,2	11,7 (13,5)	1,8	0,6	0,1	0,2	14,8 (13,5)	1,7 (0,3)

Tableau 16. Pourcentages massiques d'oxydes des éléments majeurs et mineurs des faciès assimilés à une génération de faciès plus ancienne dans les coralloïdes. L'incertitude sur les mesures est calculée comme l'écart type à la moyenne sur le nombre de mesures réalisées sur l'ensemble des échantillons. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux données relatives à la 1^{ère} génération issues du tableau 15.

Seul le faciès en feuillets aciculaires dans les phases jaunes est en contraste avec celui dans les phases blanches. Deux échantillons sont montrés à titre d'exemple figure 57. La partie blanche du coralloïde BDX 17341 présente des bouquets conformes avec ce qui a été décrit précédemment. Cependant, la partie jaune, qui est délimitée par les pointillés rouges, montre des bouquets émoussés aux contours arrondis (Figure 57 b-c). Concernant le coralloïde BDX 18311, les images exposées (Figure 57 e-f) corroborent ce constat puisque ce sont uniquement les bases des bouquets qui sont discernables. De nombreuses traces de corrosion sont par ailleurs observables.

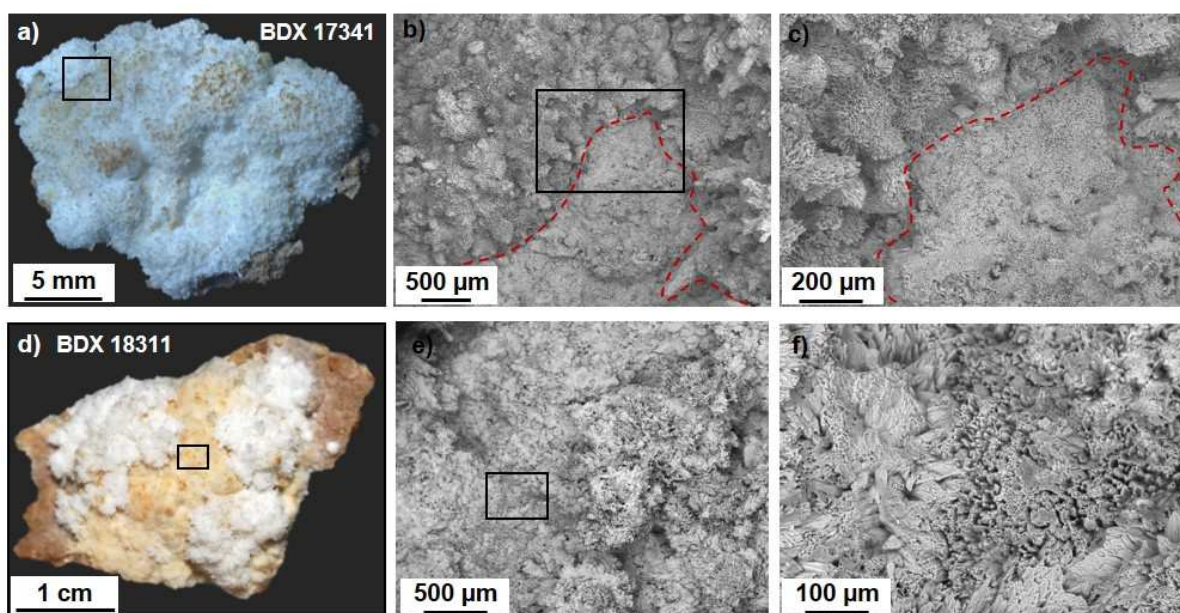


Figure 57. Deux générations de faciès observés. Clichés à la loupe binoculaire (a) et d)) et au MEB (b), c), e) et f), images en électrons secondaires. Les pointillés délimitent les deux générations (la génération blanche est en haut, la génération jaune en bas). a) Coralloïde de type « chou-fleur » à surface aciculaire (BDX 17341) ; d) Coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 18311). Clichés M. Bosq et L. Bassel.

De plus, la composition chimique de ces zones, par rapport à la génération plus récente (Tableau 15), révèle une présence plus forte en éléments tels que le silicium et le fer (Tableau 16). Il est probable que la différence de couleur observée entre les deux phases résulte d'un piégeage différentiel de particules détritiques susceptibles de provenir des supports. Il semble donc que la différence de couleur localement observée à la surface des coralloïdes soit la conséquence d'une altération de surface et d'un apport de particules, soit par des écoulements sur la paroi, soit par dépôt sous l'effet de la gravité. Les zones jaunes ont certainement été plus exposées. C'est bien la notion de temps, attestée par le recouvrement de la génération jaune par la blanche, qui paraît jouer un rôle ici et qui nous permet de prétendre que les zones de couleur jaune forment ainsi une génération plus ancienne.

3. Observations et analyses en coupe

3.1. Fabriques cristallines

3.1.1. Résultats pétrographiques

L'observation de lames minces au microscope optique conduit tout d'abord à confirmer la variabilité des supports sur lesquels se sont développés les coralloïdes. En effet, parmi les quatre lames minces présentées, deux concernent des échantillons s'étant développés directement sur l'encaissant calcaire (délimité par les pointillés verts, figure 58 a,d). Les deux autres présentent un voile de calcite, très épais pour l'échantillon BDX 16796, beaucoup plus fin et discontinu pour l'échantillon BD 15278 (délimité par les pointillés jaunes, figure 58 b-c). De plus, les analyses de surface ayant déjà révélé l'existence de deux générations de croissance pour les coralloïdes, l'étude en coupe de ces concrétions a pour objectif de venir préciser leur structure interne. La vision en coupe des coralloïdes permet de constater qu'ils sont constitués de phases dont les structures cristallines diffèrent (voir les zones délimitées par les pointillés rouges sur la figure 58), sans pour autant établir le lien entre les structures et les générations mises en évidence. La différence au niveau de la couleur et de la teinte reflète une différence en termes de taille de cristaux et de composition chimique, et ces structures définissent certainement des étapes de croissance distinctes. Nous avons vu au chapitre 2 qu'une typologie de fabrique cristalline a été mise en place pour les stalagmites afin de venir qualifier l'arrangement des cristaux. Cette typologie, telle que définie par Frisia (2015) peut être appliquée ici, bien que le type de spéléothème soit différent. Par exemple, la différence de couleur entre la partie inférieure sombre et la partie supérieure plus claire, pour BDX 15278, peut être attribuée à un changement de fabrique. En effet, la partie inférieure correspond à une fabrique de type colonnaire microcristalline (Figure 59d) alors que la partie supérieure présente une fabrique de type colonnaire aciculaire (Figure 59a). La première se caractérise par la succession de fines lamines sombres (micrite ou micro-sparite) et riches

en impuretés, ainsi que par une forte porosité. Elle est typique des spéléothèmes laminés. La seconde est identifiée par son arrangement en ‘bouquets’ : des cristaux allongés sont regroupés par zones de croissance radiale (ou sphérulitique). Tous les coralloïdes présentent au moins l’une de ces deux textures. En ce sens, le coralloïde BDX 17341 est tout à fait similaire à BDX 15278 car la fabrique microcristalline constitue la phase à sa base alors que les deux phases supérieures sont associées à une fabrique aciculaire. La partie supérieure (au-dessus de l’encaissant) de l’échantillon BDX 17340 nous paraît constituer une seule entité. Malgré tout, cette partie présente des changements de géométrie avec des structures nodulaires dont certaines sont détournées en blanc (Figure 58d). Il en est de même pour la phase située au-dessus du voile de calcite dans l’échantillon BDX 16796 (Figure 58c). Chacun des nodules est constitué par la fabrique colonnaire microcristalline pour ce coralloïde et semble avoir un départ de croissance qui lui est propre. La majorité des nodules du coralloïde type « bouton » présente la fabrique aciculaire. De façon générale, les changements de phases et de géométrie peuvent témoigner d’une interruption au cours de la croissance des concrétions, ainsi que de changements des conditions environnementales. L’ensemble de ces observations est en accord avec l’étude pétrographique de coralloïdes de type botryoïde, prélevés dans la grotte de Lamalunga en Italie, qui sont, entre autre, constitués de ces deux mêmes fabriques (Vanghi *et al.* 2017).

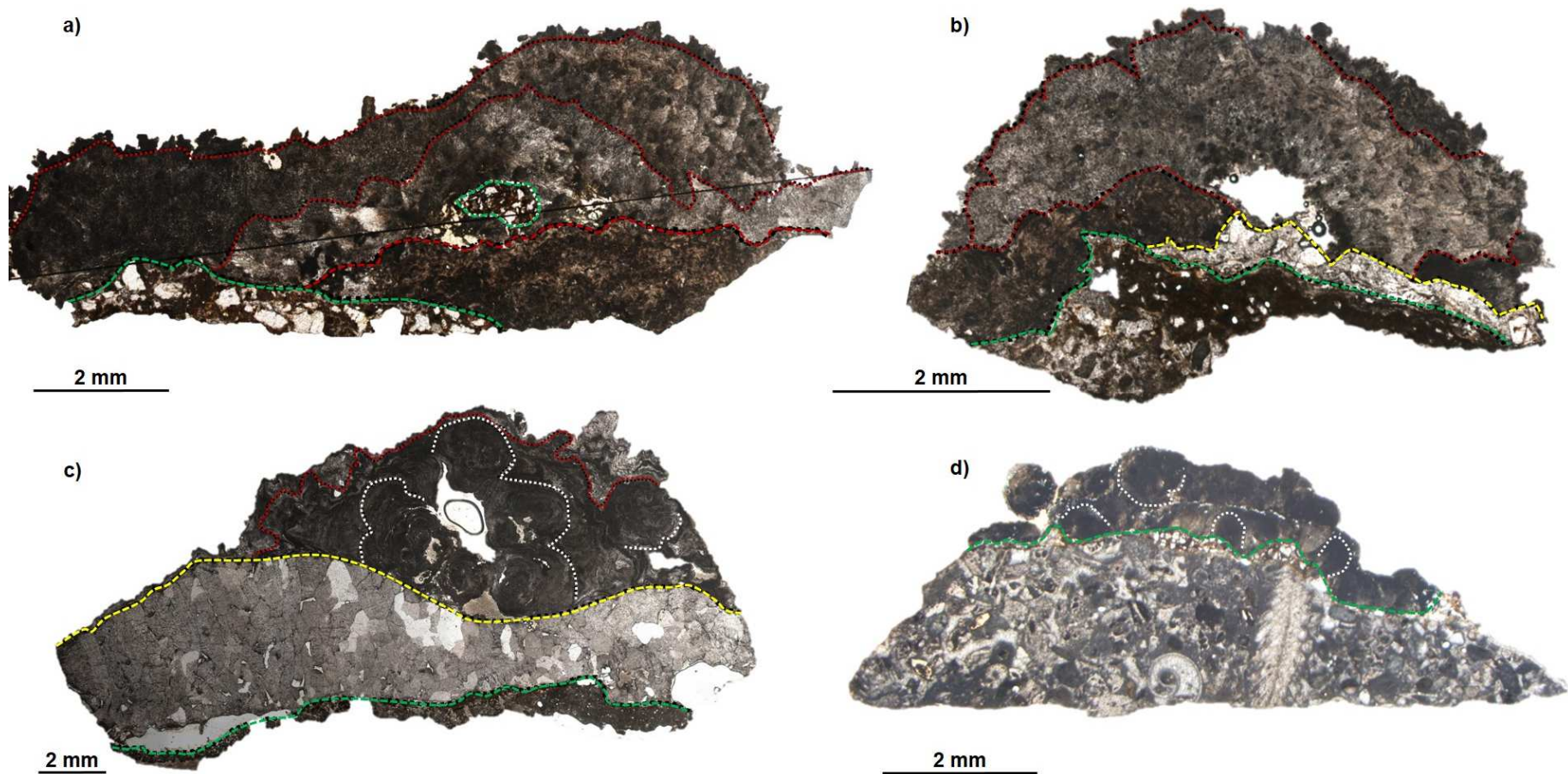


Figure 58. Différentes structures de croissance observées sur les lames minces des coralloïdes, délimitées par les pointillés rouges. La limite supérieure de l'encaissant calcaire est délimitée par les pointillés verts et la limite supérieure du voile de calcite par les pointillés jaunes. Les pointillés blancs détournent certaines structures nodulaires. Clichés au microscope optique polarisant en lumière polarisée non analysée (LPNA). Coralloïdes de type « chou-fleur » à surface aciculaire a) Echantillon BDX 17341 ; b) Echantillon BDX 15278 ; c) Coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 16796) ; d) Coralloïde de type « bouton » (BDX 17340). Clichés L. Bassel.

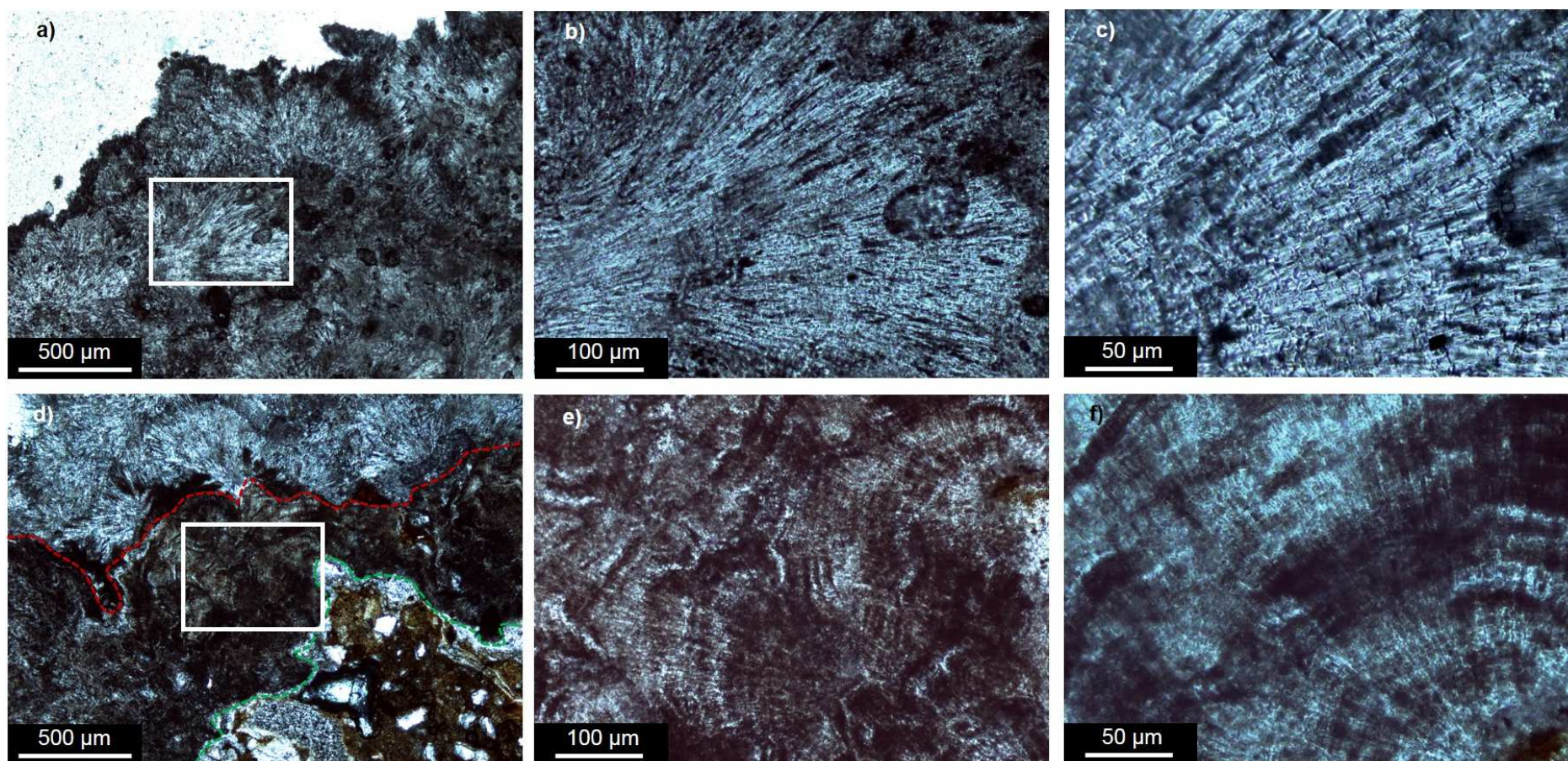


Figure 59. Deux types de fabrique observés sur les lames minces des coralloïdes. a), b) et c) correspondent à la fabrique colonnaire aciculaire observée au sommet de l'échantillon ; d), e) et f) à la fabrique colonnaire microcristalline, observée à la base de l'échantillon, d'après la typologie définie par Frisia (2015). Sur l'image d), la limite supérieure de l'encaissant calcaire est délimitée par les pointillés verts et les différentes structures de croissance par les pointillés rouges de la même façon que sur la figure 58. Clichés au microscope optique polarisant en lumière polarisée non analysée (LPNA). Coralloïde de type « chou-fleur » à surface aciculaire (BDX 15278). Clichés L. Bassel.

3.1.2. Discussion

Dans le cas des stalagmites, la détermination de la fabrique est une démarche incontournable puisqu'elle peut être informative sur les processus de formation. En effet, les travaux de grande envergure entrepris par Frisia *et al.* (2000), (89 stalagmites et coulées stalagmitiques analysées), établissent un lien entre les différentes fabriques cristallines recensées et les conditions de formation à l'aide de nombreuses mesures : régime d'égouttement (débit du goutte-à-goutte), analyses géochimiques, du pH, de la conductivité et du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau d'infiltration, mesures isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite. C'est notamment le régime d'égouttement qui joue un rôle important sur la fabrique résultante. Un débit d'eau faible et constant est favorable à la fabrique de type colonnaire aciculaire tandis qu'un débit variable (saisonnier par exemple) peut conduire à la fabrique microcristalline. Cependant, nous ne nous avisons pas à faire le parallèle ici avec les coralloïdes car leur alimentation en eau, bien qu'elle reste encore à déterminer, n'est en tous cas pas comparable à celle des stalagmites.

Ceci étant, en dépit de l'existence d'une typologie pour les coralloïdes, un exemple récent de travaux applique tout de même la relation entre fabrique cristalline et processus de formation sur des coralloïdes de type botryoïdes (Vanghi *et al.* 2017). L'étude menée, uniquement centrée sur la pétrographie des fabriques, conduit les auteurs à proposer un scénario de formation de ces spéléothèmes. En effet, les coralloïdes sont principalement formés par la fabrique colonnaire allongée, sauf en surface, où la fabrique colonnaire aciculaire prend la relève. Pour les stalagmites, ces deux types de fabrique nécessitent un égouttement constant. Par analogie avec ce régime d'égouttement, la formation d'hydroaérosols générés par 'effet splash', c'est-à-dire par la fragmentation de gouttes (dont le débit est constant) en une multitude de gouttelettes plus petites, est supposée pour les coralloïdes étudiés. Ceci est en accord avec leur répartition spatiale dans la grotte car ils se trouvent uniquement sur le sol et en bas de paroi. De même que pour Caddeo *et al.* (2015), le modèle tient compte des aspérités de la paroi étant donné que les

hydroaérosols se déposent plus facilement sur les reliefs. De plus, la fabrique aciculaire en surface est plus riche en impuretés que la fabrique allongée. Un phénomène d'évaporation, favorisé sur les reliefs, conduirait à une concentration en impuretés plus importante dans l'hydroaérosol et serait ainsi à l'origine de la fabrique aciculaire au sommet des coralloïdes. C'est donc un effet conjugué entre l'action des hydroaérosols et d'une évaporation localisée qui est le scénario de formation suggéré pour les coralloïdes de la grotte de Lamalunga (voir figure 60).

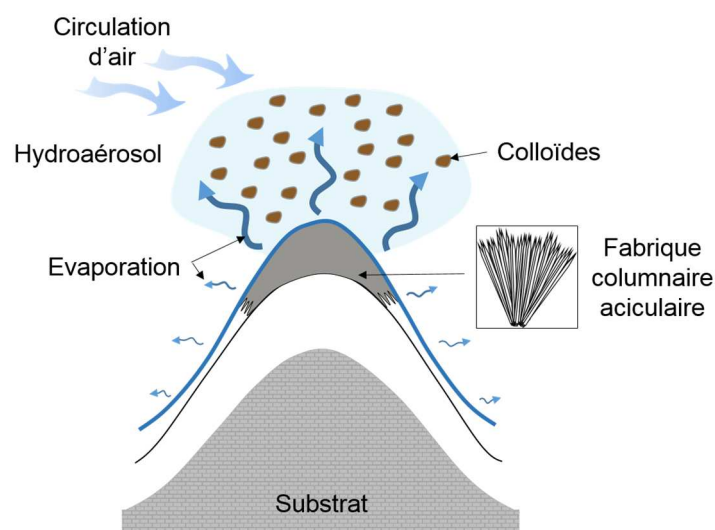


Figure 60. Modèle de formation des coralloïdes de type botryoïdes de la grotte de Lamalunga en Italie (d'après Vanghi *et al.* 2017, avec l'autorisation des auteurs). Les coralloïdes sont alimentés en eau depuis le sommet.

Ce scénario, à la différence de celui proposé par Caddeo *et al.* (2015), n'est pas adapté pour la grotte de Leye, et ce pour deux raisons : d'une part, c'est une grotte sèche et la formation d'hydroaérosols par effet 'splash' n'est pas réaliste et d'autre part, la répartition spatiale des coralloïdes n'est pas restreinte aux bas des parois puisqu'ils se développent aussi à des hauteurs importantes, comme par exemple au niveau de la voûte de l'alcôve (voir chapitre 4-I de la première partie pour plus de détails).

3.2. Composition chimique

Une idée précise de la composition chimique des coralloïdes a été obtenue à l'aide d'analyses élémentaires par LIBS. L'instrument, présenté au chapitre 5, utilisé en mode imagerie pour ces analyses, a conduit à l'obtention de cartographies élémentaires sur trois échantillons représentatifs du corpus. Un coralloïde de type « chou-fleur » à surface régulière (BDX 16796), un coralloïde de type « chou-fleur » à surface aciculaire (BDX 17341) et un coralloïde de type « bouton » (BDX 17340) ont été sélectionnés (Figure 61).



Figure 61. Coralloïdes analysés par LIBS en mode imagerie. a) Coralloïde type « chou-fleur » (BDX 16796) ; b) Coralloïde type « chou-fleur » à surface aciculaire (BDX 17341) ; c) Coralloïde type « bouton » (BDX 17340). Clichés F. Pelascini et L. Bassel.

3.2.1. Résultats

Le choix a été fait de ne présenter que les cartographies élémentaires pour lesquelles la distribution spatiale des éléments est riche en information et non redondante. Ainsi le calcium, le silicium, le magnésium et le strontium (uniquement pour l'échantillon type « chou-fleur » BDX 16796) sont retenus alors que les cartographies du fer, de l'aluminium, du manganèse, du baryum et du titane (ces deux derniers éléments n'ont été analysés que pour l'échantillon BDX 16796), ne sont pas exposées ici mais sont consultables à l'annexe 9. En effet, les images LIBS du fer et de l'aluminium sont totalement redondantes avec celles du silicium. La calibration n'a pas été réalisée pour ces analyses LIBS, ce qui signifie que l'interprétation des cartographies ne se fera pas d'un point de vue quantitatif. Toutefois, considérant que le signal LIBS varie dans le même sens que la concentration, les cartographies obtenues peuvent être interprétées

comme une visualisation de la concentration des éléments, avec plus ou moins de distorsions si la corrélation entre la concentration et le signal LIBS n'est pas tout à fait linéaire. Ce sont notamment des effets de matrice qui peuvent survenir (Hahn et Omenetto 2012) et ils doivent être impérativement évalués pour tirer des conclusions quantitatives (Motto-Ros *et al.* 2013, Nègre *et al.* 2015). Par exemple, les effets de matrice sur une stalagmite de la grotte de Soreq (Israël) sont évalués par la mesure de la densité électronique ainsi que de la température du plasma au cours de l'analyse d'un profil linéaire le long de l'échantillon. Les faibles écarts types obtenus permettent aux auteurs de négliger les effets de matrice dans leurs conditions de mesures, et de considérer que pour un élément donné, les variations en intensité sont représentatives de la concentration (Ma *et al.* 2010). Dans notre cas, la distribution homogène du signal LIBS de l'élément calcium a permis d'exploiter au mieux les images élémentaires. En effet, le signal du calcium, constituant majoritaire des coralloïdes, nous sert à considérer en première approximation que la matrice des échantillons est homogène, nous permettant de nous affranchir des effets de matrices. C'est surtout le cas pour les coralloïdes de type chou-fleur (BDX 16796 et BDX 17341), alors que pour le coralloïde de type bouton (BDX 17340), un risque de lecture erronée des images élémentaires est possible puisque le signal LIBS du calcium n'est pas totalement identique pour l'ensemble de cet échantillon (Figures 62a et 63a). Une démarche équivalente a été adoptée suite à des cartographies LIBS sur une stalagmite de la grotte Mayor en Espagne, pour laquelle les auteurs présentent les rapports d'images élémentaires Mg/Ca et Sr/Ca afin de suivre les variations relatives de ces éléments (Cáceres *et al.* 2017). L'utilisation du calcium comme étalon interne dans les spéléothèmes avait déjà été proposée auparavant (Fortes *et al.* 2012).

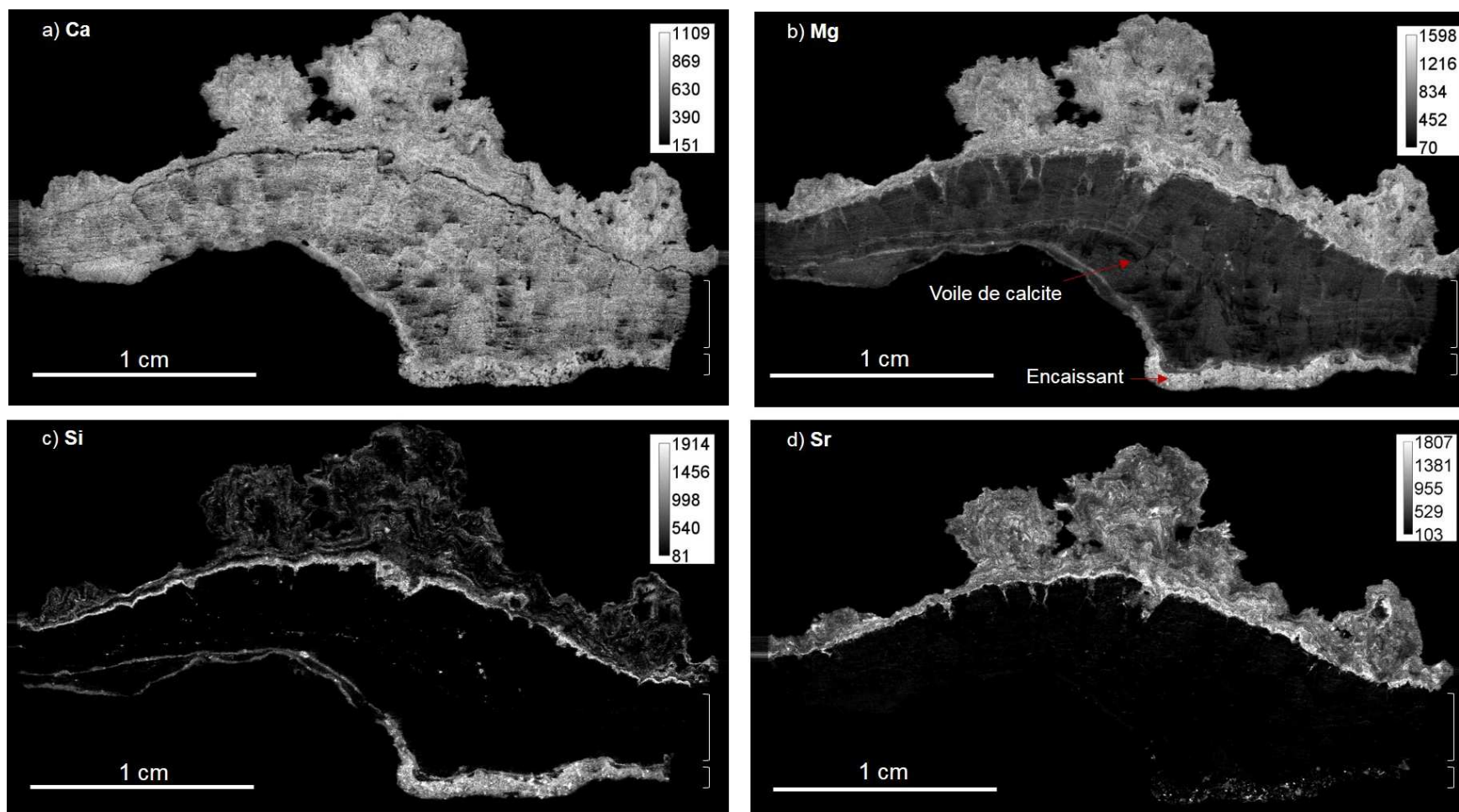


Figure 62. Cartographies élémentaires en coupe obtenues par LIBS pour l'échantillon de type « chou-fleur » BDX 16796. a) cartographie du calcium (Ca I à 300,69 nm) ; b) Cartographie du magnésium (Mg I à 285,21 nm) ; c) Cartographie du silicium (Si I à 288,16 nm) ; d) Cartographie du strontium (Sr I à 407,77 nm). Pour chaque élément, le signal représenté en nuances de gris est l'intensité nette, c'est-à-dire après soustraction de la ligne de base. Les échelles de couleur représentent la valeur minimum en noir, correspondant au bruit de fond, et la valeur maximale en blanc.

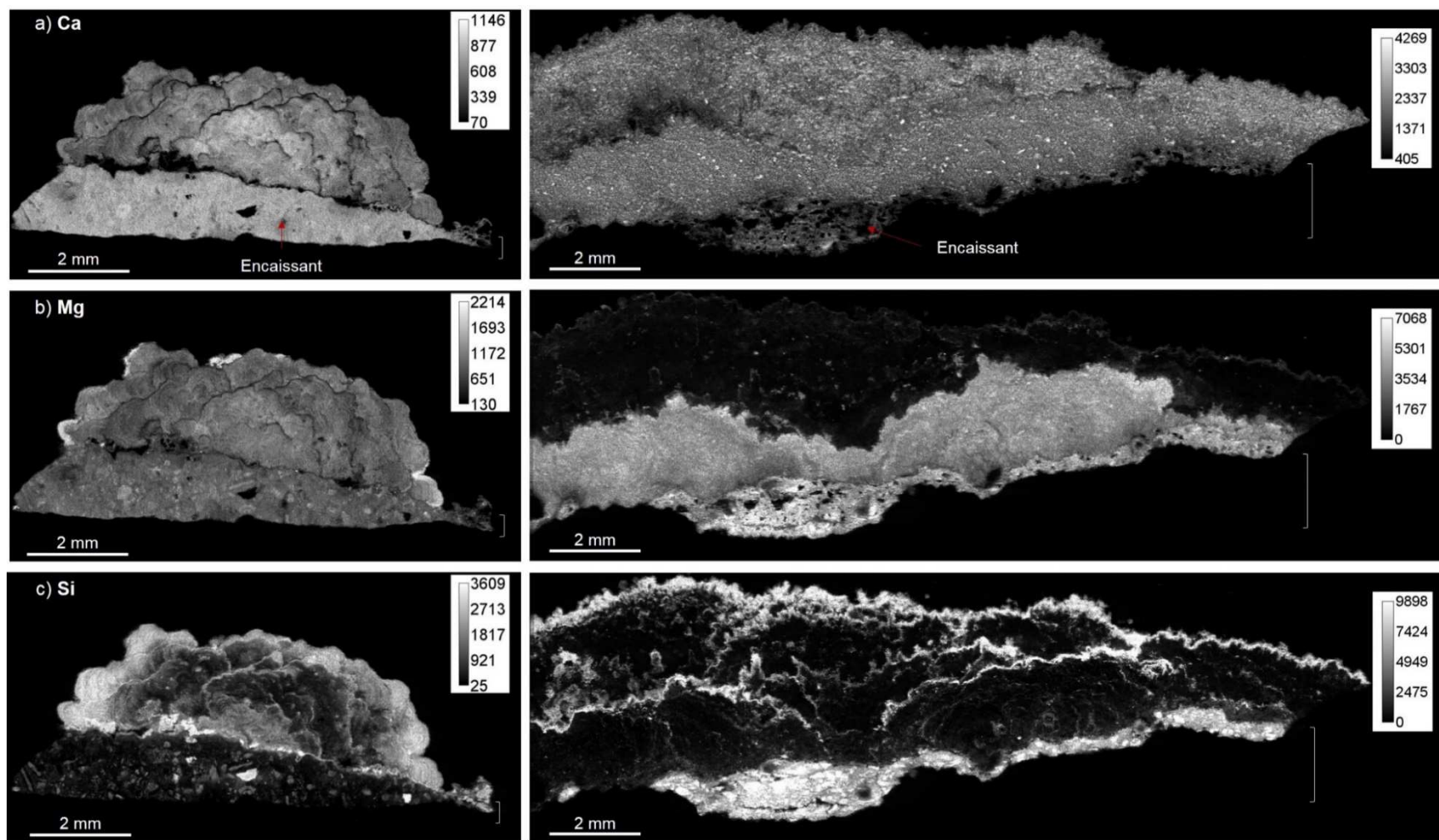


Figure 63. Cartographies élémentaires en coupe obtenues par LIBS pour les échantillons type « bouton » BDX 17340 (à gauche) et type « chou-fleur » à surface aciculaire BDX 17341 (à droite). a) Cartographie du calcium (Ca I à 300,69 nm) ; b) Cartographie du magnésium (Mg I à 285,21 nm) ; c) Cartographie du silicium (Si I à 288,16 nm). Pour chaque élément, le signal représenté en nuances de gris est l'intensité nette, c'est-à-dire après soustraction de la ligne de base.

Commençons par observer le support ainsi que l'interface entre le support et la concrétion. En ce qui concerne le calcium, le voile de calcite de l'échantillon type « chou-fleur » BDX 16796 montre un signal LIBS similaire à celui de la partie supérieure. En revanche, le signal LIBS au niveau du voile de calcite est bien plus faible concernant Mg, Si et Sr (Figure 62). La calcite sous-jacente au coralloïde est donc très pure. Par ailleurs, une interface très nette est repérable pour cet échantillon entre le voile de calcite et la concrétion par la cartographie élémentaire du Si (Figure 62c). Il en est de même pour l'échantillon BDX 17340 (Figure 63c). Le silicium est souvent considéré comme un marqueur de la contamination par des particules détritiques, comme les sédiments par exemple, et certains auteurs utilisent sa distribution comme moyen de mise en évidence des impuretés (Robert *et al.* 1998, Fairchild *et al.* 2001) et de hiatus de croissance (Burns *et al.* 2002). Pour les échantillons étudiés, cette interface est également marquée par les éléments Al et Fe (voir annexe 9), ce qui tend bien à confirmer qu'il s'agit d'un film détritique, venu se déposer avant que le coralloïde ne commence à se développer. La même interface détritique est observée entre la roche encaissante et des coralloïdes prélevés dans le Kentucky (Banks *et al.* 2010) ou lors d'interruptions de croissance dans des stalagmites de la grotte de Fría, en Espagne (Fortes *et al.* 2012).

Concentrons-nous maintenant uniquement sur la partie concrétion à proprement parler. C'est notamment la répartition spatiale préférentielle de Si, dont le signal LIBS est plus ou moins intense, qui dévoile des couches successives : ce sont des lamines de croissance, bien identifiables pour les échantillons BDX 16796 et BDX 17341 (Figures 62c et 63c). Elles sont nombreuses pour BDX 16796. Des lamines sont aussi mises en évidence par la répartition de Mg et Sr.

Les lamines sont d'un grand intérêt lorsqu'elles sont annuelles car elles peuvent alors être utilisées en tant que proxy chronologique, par simple comptage (Burns *et al.* 2002). Elles peuvent aussi représenter un proxy paléoclimatique, lorsque les processus responsables

de leur présence sont identifiés (Frisia *et al.* 2003, Tan *et al.* 2003). Il est en amont impératif de démontrer que les lamines sont bien annuelles pour de telles applications, à l'aide de datations U/Th par exemple (Huang *et al.* 2001, Shen *et al.* 2013). Toutefois, certaines conditions doivent être remplies pour pouvoir trouver des lamines annuelles : le climat en surface doit présenter un rythme annuel, ces variations doivent être transférées aux spéléothèmes et enfin, les spéléothèmes doivent être sensibles à ces variations. Les échantillons présentant des lamines avec des périodicités infra-annuelles et supra-annuelles sont peu étudiés. Étant donné que nous n'avons qu'une connaissance partielle de la chronologie de nos échantillons, nous ne sommes pas en mesure de nous prononcer sur l'occurrence annuelle des lamines. De plus, eu égard aux dates observées pour la base et le sommet de l'échantillon BDX 18306, daté par U/Th (chapitre 4), la croissance annuelle, si présente, est estimée à 4,8 $\mu\text{m}/\text{an}$. Cette approximation de l'épaisseur moyenne d'une lamine, pour cet échantillon, est inférieure à la résolution du système LIBS et par conséquent ne serait pas visible par ce procédé d'imagerie. Sur l'échantillon de type « bouton » BDX 17340, les structures nodulaires observées en la lame mince sont démarquées par un fort signal LIBS du Si (Figure 63c, à gauche). Cela soutient l'idée que les nodules constituant les coralloïdes de type « bouton » sont des entités indépendantes, qui ne se sont pas forcément développées en même temps. Ces mêmes délimitations sont marquées par un faible signal LIBS pour Ca et Mg. De plus, un revêtement de Si d'épaisseur plus importante que celle des lamines, indiqué par un signal LIBS plus intense, est présent en surface de cet échantillon, ainsi que pour le type « chou-fleur » correspondant à l'échantillon BDX 17341. Pour l'échantillon BDX 17340, la croûte de Si est à attribuer au faciès mamelonné dont les analyses par MEB-EDX ont déjà montré la forte teneur en silicium. Plusieurs analyses sur des spéléothèmes (stalagmites et coralloïdes) témoignent d'une partie superficielle riche en Si (Fairchild *et al.* 2001, Miller *et al.* 2014), dont l'origine pourrait être bioinduite (Miller *et al.* 2014).

Enfin, le magnésium présente un signal LIBS similaire entre le support et l'ensemble du coralloïde pour le « bouton » (BDX 17340), à l'exception de quelques zones ponctuelles au sein du revêtement extérieur qui montrent un signal LIBS élevé (Figure 63b, à gauche). Ce n'est pas le cas de BDX 17341 (type « chou-fleur » à surface aciculaire) puisque le magnésium se concentre uniquement dans sa partie interne (Figure 63b, à droite). Cette première phase de croissance se distinguait déjà en pétrographie par une texture de type colonnaire microcristalline. Un lien entre cette fabrique et la teneur en magnésium a été proposé puisqu'une synthèse exhaustive (Frisia 2015) a mis en évidence que la présence de cette fabrique est typique des stalagmites dont les teneurs en magnésium sont élevées. Cela implique donc une augmentation de la concentration du Mg en solution. Un exemple de coulée stalagmitique de la grotte de Nullarbor en Australie, montre que la fabrique colonnaire aciculaire s'est formée sur une couche micritique très riche en magnésium (30 000 ppm) (Frisia 2015, fig. 1E). Le cas du coralloïde BDX 17341 est tout à fait semblable et la fabrique de la partie externe pourrait avoir été favorisée par la phase interne dont le signal LIBS du magnésium est intense. De la même façon que Miller *et al.* 2015 identifient quatre phases de dépôts sur les coralloïdes de type botryoïde étudiés, deux phases sont clairement mises en évidence pour BDX 17341 par la répartition spatiale du magnésium. Remarquons qu'à l'intérieur de la phase externe, des lamines de silicium sont observables.

3.2.2. Discussion sur les éléments d'intérêt (Mg, Sr et Si)

Les cartographies élémentaires par LIBS ont montré que la composition chimique de la structure interne des coralloïdes, notamment celle de Si, Mg et Sr, est riche en informations. Afin d'apporter quelques précisions sur nos échantillons, nous pouvons nous appuyer sur une bibliographie abondante concernant l'étude des éléments traces dans les stalagmites, qui met en évidence l'intérêt de chacun de ces trois éléments et porte une attention particulière au strontium et au magnésium. Sr et Mg sont deux éléments qui peuvent en effet se révéler être des marqueurs paléoclimatiques.

La discussion qui suit va se scinder en plusieurs points : la notion de coefficient de partage sera présentée puis l'importance des interactions entre l'eau et l'encaissant sera exposée pour comprendre la répartition de Sr et Mg dans les spéléothèmes. Des exemples d'interprétation de la distribution pour chacun des éléments seront mentionnés et enfin, l'attention sera portée sur l'origine des éléments Si, Mg et Sr.

Tout d'abord, précisons pourquoi Mg et Sr sont des éléments fréquemment détectés dans les spéléothèmes. Lors de la précipitation du carbonate de calcium, deux mécanismes sont responsables de la présence d'éléments traces : soit ces derniers sont incorporés au réseau carbonaté en substitution du calcium, soit ils viennent se nicher dans les sites défectueux existants. Mg et Sr appartiennent à la famille des alcalino-terreux, tout comme Ca. Ils ont des propriétés semblables telles que le rayon ionique et l'aptitude à former un cation divalent en solution (par rapport à Ca, le rayon ionique est légèrement de plus petite taille pour Mg alors qu'il est plus grand pour Sr). Leur incorporation au réseau cristallin est ainsi favorisée.

Coefficient de partage

Dans la calcite, le rapport d'un élément trace au calcium est relié à celui de la solution qui vient la faire précipiter par le coefficient de partage (Morse et Bender 1990). Il représente en quelque sorte l'affinité d'un élément chimique pour la phase solide. Plus il est élevé, plus l'affinité est grande.

Par exemple, on note $D_{(Mg)} = \left(\frac{\frac{Mg}{Ca} \text{ calcite}}{\frac{Mg}{Ca} \text{ solution}} \right)$ le coefficient de partage de Mg.

Mucci (1987) a montré que le coefficient de partage de Mg dans la calcite dépend de la température. Cependant, des expérimentations en laboratoire sur le contrôle de l'incorporation du Mg à différentes températures montrent que les variations doivent être importantes (plusieurs degrés) pour que le rapport Mg/Ca y soit significativement sensible et puisse être considéré comme un paléothermomètre (Huang et Fairchild 2001).

Il est admis que dans l'endokarst, la température est assez stable sur des échelles de temps de l'ordre de la décennie, c'est pourquoi l'effet de la température sur le coefficient de partage de Mg est largement masqué par les variations du ratio Mg/Ca dans l'eau. Lorsque le spéléothème s'est formé dans un secteur proche de l'entrée de la cavité, il est plus exposé aux écarts de température. L'effet des variations de celle-ci sur la distribution intra-annuelle de Mg dans la calcite ne peut alors pas être exclu (Roberts *et al.* 1998). Mis à part des cas spécifiques comme celui précédemment cité, les variations des teneurs en Mg dans la calcite sont donc aujourd'hui plutôt interprétées comme des changements au niveau de l'hydrologie.

Les conditions hydrologiques sont aussi impliquées dans l'incorporation de Sr, qui est toutefois plus complexe que pour Mg. En effet, son coefficient de partage dépend de la vitesse de croissance du spéléothème (Mucci et Morse 1983, Huang *et al.* 2001). Le strontium est préférentiellement incorporé lors de phases de croissance rapides, elles-mêmes liées à un débit en eau important. De plus, le phosphore est supposé jouer un rôle d'inhibiteur sur l'incorporation du strontium. Borsato *et al.* (2007) expliquent de cette façon les variations antagonistes de ces deux éléments dans les lamines d'une stalagmite de la grotte d'Ernesto en Italie.

Interaction entre l'eau et l'encaissant

La présence de Mg dans la calcite est représentative des variations du Mg/Ca dans la solution, elles-mêmes conditionnées par les conditions hydrologiques. Ce sont notamment les interactions entre l'eau et l'encaissant dans l'épikarst qui viennent moduler les variations de Mg/Ca en solution. En effet, ce ratio est affecté par un processus important, appelé PCP pour « prior calcite precipitation », correspondant à une précipitation de calcite qui survient en amont du spéléothème, dans des poches d'air de la zone vadose que l'eau peut rencontrer au cours de son cheminement jusqu'à la cavité. Cela a pour effet d'augmenter le taux de Mg dans l'eau, le Ca précipitant préférentiellement

(Fairchild *et al.* 2000). Fairchild et Treble (2009) montrent que ce processus est favorisé en période de sécheresse ou de faibles écoulements, c'est-à-dire lorsque le temps de résidence de l'eau dans la zone vadose est plus long. Au contraire, celui-ci diminue lorsque la recharge en eau est importante. Ce processus peut également affecter de la même façon le taux de strontium dans l'eau (Huang *et al.* 2001, Fairchild et Treble 2009). Il est possible que le processus de PCP dépende aussi de la profondeur de la cavité : il sera peu favorisé dans le cas de grottes cutanées. Le ratio Mg/Ca en solution est également influencé par la nature de l'encaissant. Il est proche de zéro lorsque celui-ci est calcaire alors qu'il va être plus proche de 1 dans le cas des grottes dolomitiques (Railsback *et al.* 1994). Ainsi, pour la grotte étudiée par Cruz *et al.* (2015), qui est formée dans un calcaire partiellement dolomitisé, les variations Mg/Ca dans la solution peuvent tirer leur origine de la dissolution différentielle de la calcite et de la dolomite de l'encaissant. La calcite est préférentiellement dissoute (Chou *et al.* 1989, Fairchild *et al.* 2000, Dreybrodt 2004), mais le ratio Mg/Ca peut augmenter avec un temps de résidence de l'eau plus long dans l'épikarst puisque la dolomite sera alors aussi affectée par la dissolution. Ce cas de figure n'est pas à prendre en considération dans notre cas puisque la grotte de Leye est développée dans un encaissant exclusivement calcaire, comme nous l'avons présenté dans la première partie de ce chapitre.

Exemples d'interprétation de la répartition des éléments traces dans les spéléothèmes

Pour Mg, de même que pour les lamines annuelles, étant donné que plusieurs facteurs peuvent venir moduler la répartition des éléments traces, il est fondamental de prendre des précautions pour leur interprétation. Dans leur synthèse, Fairchild et Treble (2009), indiquent par exemple que l'interprétation des variations de Mg n'est possible que lorsque ces analyses s'accompagnent de comparaisons avec les eaux de pluie et d'infiltration. Cela

illustre à quel point il est important de comprendre le signal contemporain en prenant en compte les conditions spécifiques à chaque grotte.

Dans une étude récente portant sur une stalagmite holocène de la grotte de Kaite (Espagne), Cruz *et al.* (2015) garantissent leur interprétation des variations du Mg par un suivi sur dix ans des conditions climatiques dans la grotte (température, circulation de l'air, humidité) et de mesures géochimiques à la fois de l'eau d'infiltration et des précipitations. Ils établissent ainsi le lien entre les conditions hydrologiques de la grotte, le régime d'égouttement et la géochimie de l'eau : lorsque l'égouttement est faible, une augmentation du ratio Mg/Ca de l'eau est constatée. En revanche, ce ratio est plus faible dans des conditions de fort égouttement. De plus, l'évolution temporelle du ratio Mg/Ca dans la calcite montre d'une part une variabilité à court terme, certainement saisonnière, et d'autre part une variabilité sur le long terme, mettant en évidence cinq phases distinctes. Ce sont ces oscillations sur le long terme qui sont spécifiquement examinées. En comparant avec les évènements climatiques en Europe pour les périodes concernées, les auteurs montrent que les variations de Mg dans la calcite sont directement dépendantes et anticorrélées au taux de précipitations. Dans cette étude, les variations de Mg ont été mesurées à l'aide de 2400 analyses LIBS le long d'une coupe de la stalagmite et un travail préalable de démonstration de la validité des mesures a été conduit en suivant les précautions établies par Marín Roldán (2014) concernant l'analyse des spéléothèmes par LIBS. Les mesures sont homogènes le long d'une même lamine, elles sont répétables et la température du plasma est uniforme au cours de l'analyse. La corrélation avec des mesures réalisées par ICP est également vérifiée.

Un exemple aux conclusions similaires est l'étude de Treble *et al.* (2003) d'une stalagmite moderne d'Australie. Les auteurs observent une augmentation du Mg à partir de 1965, période à partir de laquelle une baisse des précipitations de l'ordre de 20% est enregistrée dans cette région. Le processus impliqué dans l'augmentation du Mg est la PCP, tandis

que celui de dissolution différentielle entre la calcite et la dolomite, possible dans le cadre de l'étude de Cruz *et al.* (2015), est rejeté ici puisque l'encaissant est calcaire.

Dans la grotte de Leye, pour le coralloïde BDX 17341 (« chou-fleur » à surface aciculaire), si les deux phases mises en évidence à la fois par la nature de la fabrique cristalline et la distribution du Mg dans le coralloïde BDX 17341 reflètent des variations sur le long terme, elles sont peut-être liées à des phases paléohydrologiques distinctes, comme c'est le cas pour la stalagmite étudiée par Cruz *et al.* (2015). Est-ce que ces phases cristallines se sont formées lors de périodes chronologiques proches ou sont-elles espacées dans le temps ? Y a-t-il des différences significatives en terme de pluviométrie en Dordogne à ces périodes ? Le manque d'informations chronologiques sur cet échantillon ne permet pas de proposer une interprétation. Une datation dans chacune des phases pourrait déjà permettre de répondre en partie aux interrogations soulevées par les analyses pétrographiques et élémentaires. Le coralloïde BDX 17340 (« bouton ») présente une fabrique identique sur l'ensemble de la coupe étudiée et une distribution de Mg relativement homogène. Ici aussi, nous pouvons nous questionner sur l'intervalle de temps nécessaire à son développement : est-il plus bref que pour BDX 17341 ? A-t-il simplement eu lieu à un autre moment ?

Concernant le strontium, l'interprétation de sa répartition se base souvent sur la comparaison à celle du magnésium, leurs répartitions étant parfois anticorrélées. Les variations intra-annuelles et antagonistes de ces deux éléments dans une stalagmite de la grotte de Uamh an Tartair (Ecosse) sont interprétées en terme de temps de résidence de l'eau dans l'épikarst (Roberts *et al.* 1998). En effet, l'encaissant est un calcaire partiellement dolomitisé et pour les auteurs cela signifie que lorsque les précipitations sont importantes, en hiver (temps de résidence court), alors la dolomite est peu affectée par la dissolution. Le rapport Mg/Ca est faible et Sr/Ca plutôt élevé car le calcaire est plus riche en Sr que la dolomite. À l'inverse, l'été, le temps de résidence de l'eau est plus long et la dissolution de la dolomite entraîne une augmentation du ratio Mg/Ca couplée

à une baisse de Sr/Ca. Lorsqu'une covariation positive entre Mg et Sr est observée, cette dernière est alors attribuée à la PCP (Mc Millan 2005, Bourdin 2012.).

La multiplicité des facteurs ayant une influence sur l'incorporation du Sr à la calcite donne lieu à des interprétations plus complexes. Par exemple, les variations intra-annuelles de Sr d'une stalagmite qui s'est formée au cours du 20^{ème} siècle dans la grotte de Moondyne en Australie sont également anticorrélées à celles du Mg, alors que sur le long terme, ces deux éléments présentent une tendance similaire (Treble *et al.* 2003). Dans ce dernier cas, de même que pour le Mg, le processus de PCP est évoqué pour expliquer les variations du Sr. En revanche, il est suggéré qu'à court terme, les oscillations du Sr sont dépendantes de la vitesse de croissance de la stalagmite. Des conclusions identiques sont tirées pour les spéléothèmes de la grotte d'Ernesto (Huang *et al.* 2001). Enfin, lorsqu'il n'y a pas de lien entre la distribution de Sr et de Mg, comme pour une stalagmite de la grotte de Ballynamitra en Irlande, aucune interprétation n'est proposée pour expliquer les variations du Sr (Fairchild *et al.* 2001).

Le coralloïde BDX 16796 (type « chou-fleur ») est le seul pour lequel nous avons eu accès à la distribution du Sr. Des mesures le long de différents profils ont montré que les lamines de Sr mises en évidence présentent la même tendance que celles du Mg, voir figure 64 à titre d'exemple.

Il serait périlleux de conclure à un phénomène de PCP expliquant ces variations corrélées. En effet, nous avons vu au chapitre 4 que les trois prélèvements d'eau de la grotte de Leye (dont deux provenant des gours et un d'une stalactite) sont très pauvres en ions Mg²⁺, ce qui est en contradiction avec un processus de PCP. De plus, nous nous basons sur des prélèvements d'eau issus d'une seule campagne, qui a eu lieu au printemps 2017. Nous avons vu que l'eau pouvait présenter des variations saisonnières, ce qui confirme, à nouveau, le besoin et l'utilité de mettre en place un suivi, au moins sur une année, de l'eau d'infiltration de la grotte de Leye.

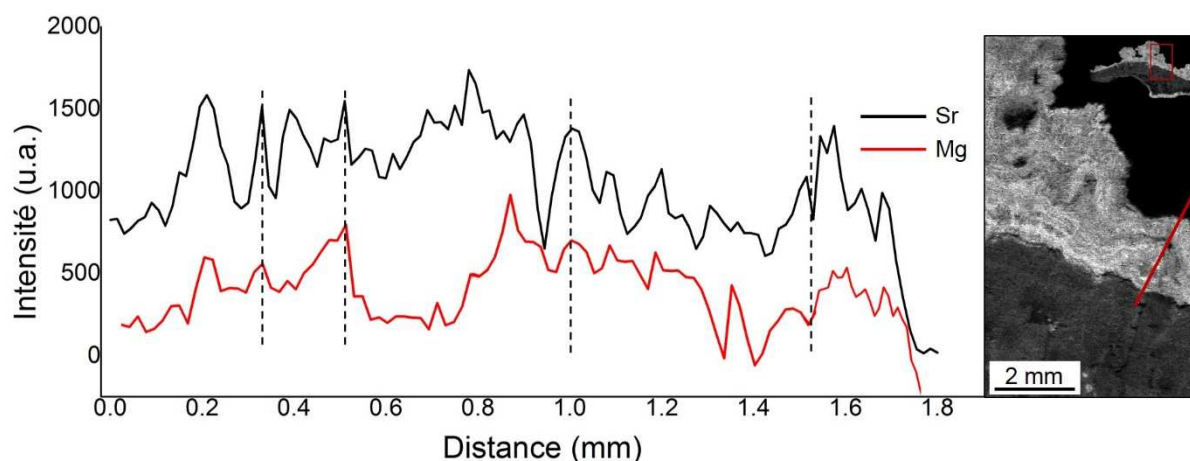


Figure 64. Évolution du signal LIBS du Mg et du Sr le long du profil dont la localisation est présentée à droite de la figure pour l'échantillon BDX 16796. Afin de faciliter la lecture, un décalage vertical a été introduit pour la série du Mg. Les lignes en pointillés montrent quelques correspondances entre les variations de Sr et Mg.

Concernant le silicium, en 2005, Hu *et al.* constatent que son rôle est peu abordé dans les publications traitant de l'étude des lamines et des éléments traces dans les spéléothèmes. Ce constat est toujours d'actualité aujourd'hui.

Le silicium n'est pas incorporé dans le réseau carbonaté de la même façon que Sr ou Mg, en substitution du Ca. En effet, soit Si se situe dans les défauts du réseau, soit il constitue une phase à part entière par rapport à la phase carbonatée. Deux formes de Si peuvent être distinguées : il peut se trouver sous forme dissoute (acide silicique), notée Si_d , ou sous forme détritique (c'est-à-dire de particules solides), notée Si_t . Comme nous l'avons déjà évoqué, la présence de Si dans les spéléothèmes est généralement un moyen de contrôler la présence d'impuretés non carbonatées souvent associées à des dépôts détritiques (Roberts *et al.* 1998, Banks 2010). Le Si présent dans les lamines sombres d'une stalagmite de la grotte de Ballynamintra en Irlande, a été interprété comme un indicateur de fortes pluies : les particules détritiques provenant de l'érosion du sol, à l'extérieur de la cavité, sont particulièrement bien drainées lors de ces périodes (Fairchild *et al.* 2001). Hu *et al.* (2005) mettent en garde contre ces interprétations dans le cas où le cheminement de l'eau dans l'épikarst est lent et ne se fait pas par des fissures. Dans ces cas-là, la part de Si dissout peut être importante dans l'eau d'infiltration, et par

conséquent dans les spéléothèmes, bien que le coefficient de partage du Si soit très faible (Klein et Walter 1995). Leur étude de la fraction dissoute de Si sur une stalagmite de la grotte de Heshang en Chine, qui s'est formée entre 20 ka BP et 10 ka BP, met en évidence que Si_a est positivement corrélée à $\delta^{18}O$. Ils en déduisent que le Si dissout est plus incorporé en période sèche, lorsque la pluviométrie est faible. Pour les auteurs, les variations du Si dissout peuvent donc servir de proxy du taux de précipitations. Enfin, il a déjà été mentionné à maintes reprises, notamment ci-dessus et au chapitre 2, que Si est aussi souvent associé à des processus bioinduits.

Dans le cas des échantillons de la grotte de Leye, la répartition de Si dans les coralloïdes ne semble pas suivre celle du Mg. Cela est bien visible pour BDX 17340 (Figure 63, à gauche). Pour faciliter la lecture, la figure 65 présente le signal LIBS du Si (en bleu) et celui du Mg (en jaune) sur une même image pour BDX 17341 et BDX 16796.

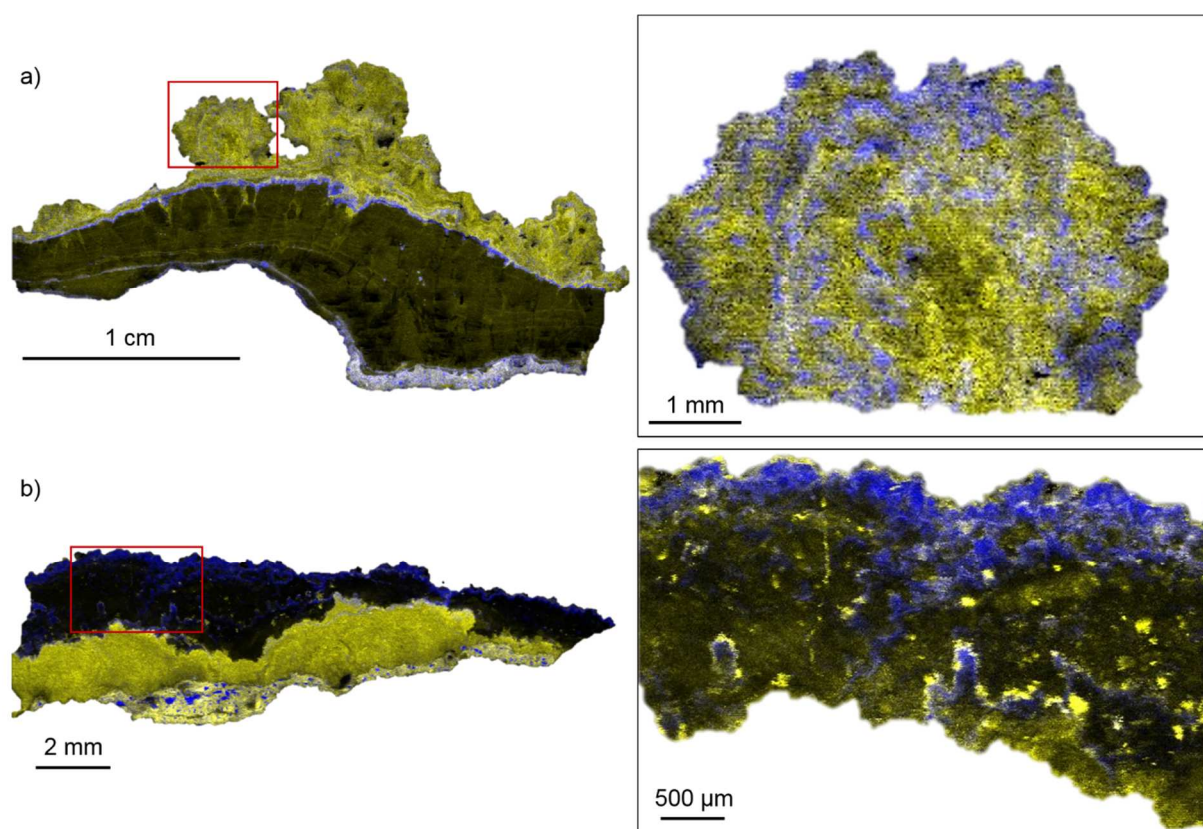


Figure 65. Signal LIBS du Mg (en jaune) et du Si (en bleu). a) Coralloïde BDX 16796 ; b) Coralloïde BDX 17341. Les lamines de Si ne sont pas corrélées avec la répartition du Mg.

De plus, pour les échantillons BDX 17340 et BDX 17341, le signal LIBS de Si le plus intense se situe aux mêmes endroits que le signal LIBS de Al et Fe. Cela signifie que le silicium dans ces coralloïdes est bien marqueur d'apports détritiques et/ou d'arrêts de croissance. En revanche, pour BDX 16796, les cartographies des éléments Al et Fe ne sont pas en accord avec celle relative au Si (voir annexe 9). Cela soulève plusieurs questions sur l'incorporation de Si dans cet échantillon. De quoi est-il le marqueur ? Sous quelle forme est-il incorporé ? Est-ce du Si témoin de l'activité de microorganismes ? Précisons ici que lors des analyses microbiologiques menées sur les échantillons de mondmilch, un coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 15278 BIOL) a également été analysé (voir annexe 6). C'est le seul échantillon qui n'a pas réagi positivement à l'amplification d'ADN et d'ARN et n'a donc pas fait l'objet d'analyses ultérieures. L'absence de réaction à l'amplification d'ADN et d'ARN s'interprète comme l'absence de toute activité microbiologique pour cet échantillon, ou alors en deçà des limites de détection. Au cours des analyses géochimiques de l'eau d'infiltration à venir, il serait utile d'intégrer la mesure du Si dissout pour tenter de préciser les mécanismes à l'origine de l'incorporation de Si dans le coralloïde BDX 16796.

Une tentative de synthèse des divers paramètres qui influencent la présence de Mg, Sr et Si dans les stalagmites est proposée dans le tableau 17. Ces paramètres constituent les informations qui peuvent être obtenues par l'analyse géochimique des stalagmites et peuvent, dans une certaine mesure, être transposées aux coralloïdes. Cette synthèse met en évidence qu'un même paramètre peut avoir des effets antagonistes sur un élément. Par exemple, en période de faibles précipitations, la concentration de Sr a tendance à augmenter par un processus de PCP (dû au de temps de résidence élevé) alors que la vitesse de croissance, ralentie, conduit à une concentration plus faible. Déterminer le processus le plus influent dépendra de chaque cavité et de son fonctionnement. Une interprétation correcte de la géochimie des spéléothèmes est donc indissociable de la compréhension du système formé par la cavité et son environnement.

Paramètre	Détail	Processus	Effet sur élément	Références bibliographiques (non exhaustif)
Précipitations + Conditions cristallographiques	Baisse : temps de résidence important ; débit faible	PCP favorisée	Mg ↗ ; Sr ↗ ; Si _d ↗	Treble <i>et al.</i> 2003 ; Cruz <i>et al.</i> 2015 Huang <i>et al.</i> 2001 ; Hu <i>et al.</i> 2005
		Dissolution de calcite et de dolomite	Mg ↗ ; Sr ↘	Roberts <i>et al.</i> 1998 ; Bourdin 2011
		Faible dilution	Si _d ↗	Hu <i>et al.</i> 2005
	Faible transport des colloïdes	Si _t ↘		
	+ Faible rayon ionique	Faible vitesse de croissance	Sr ↘	Treble <i>et al.</i> 2003
		Incorporation favorisée	Mg ↗	Bourdin 2011
Grand rayon ionique	Faible incorporation	Sr ↘		
Précipitations + Conditions cristallographiques	Hausse : temps de résidence court ; débit important	Pas ou peu de PCP	Mg ↘ ; Sr ↘ ; Si _d ↘	Treble <i>et al.</i> 2003 ; Cruz <i>et al.</i> 2015 Huang <i>et al.</i> 2001 ; Hu <i>et al.</i> 2005
		Dissolution de calcite uniquement	Mg ↘ ; Sr ↗	Roberts <i>et al.</i> 1998 ; Bourdin 2011
		Dilution élevée	Si _d ↘	Hu <i>et al.</i> 2005
	+ Faible rayon ionique	Transport des colloïdes favorisé	Si _t ↗	Fairchild <i>et al.</i> 2001
		Vitesse de croissance rapide	Sr ↗	Treble <i>et al.</i> 2003
	Grand rayon ionique	Faible incorporation	Mg ↘	Bourdin 2011
Incorporation favorisée	Sr ↗			
Température	Augmentation	Processus de dissolution favorisé	Si ^d ↗ ; Mg ↗	Roberts <i>et al.</i> 1998
	Baisse	Processus de dissolution lent	Si _d ↘ ; Mg ↘	Hu <i>et al.</i> 2005
Éléments inhibiteurs	Présence de P	-	Sr ↘	Borsato <i>et al.</i> 2007
Microorganismes	Métabolisme	-	Si ↗	Miller <i>et al.</i> 2014

Tableau 17. Ensemble des paramètres qui influencent la présence de Mg, Sr et Si dans les stalagmites d'après la bibliographie.

Maintenant que nous avons vu les différents mécanismes à l'origine de l'incorporation de Mg, Sr et Si dans les spéléothèmes et quelles interprétations peuvent être menées à partir de leur distribution, la provenance de ces éléments d'intérêt doit être abordée.

Provenance des éléments d'intérêt

L'identification de l'origine des éléments d'intérêt est intimement liée aux mécanismes responsables de leur incorporation dans les spéléothèmes. À travers les interprétations qui sont faites dans les publications citées précédemment, l'origine des éléments est souvent évoquée. Bourdin (2012) rappelle que les éléments traces dans les spéléothèmes proviennent soit du sol et de la dissolution de la roche encaissante (les deux étant qualifiés de sources locales), soit d'apports éoliens (qualifiés de sources éloignées). Il simplifie ainsi les différentes sources telles qu'énumérées par Fairchild et Treble (2009) : les dépôts éoliens, les dépôts atmosphériques, l'encaissant, les sédiments de surface, les constituants inorganiques du sol et enfin, les éléments recyclés par le biote du sol. Les contributions de chacune de ces sources sont très variables. Hormis certaines exceptions, le plus souvent, seules une ou deux sont réellement importantes face aux autres qui sont négligeables. Le mode de transport des éléments traces dont il a déjà été question est un élément à prendre en considération. Il peut changer au cours du temps et vient conditionner les variations de leur concentration dans l'eau. Alors que ce sont majoritairement sous forme d'ions libres que vont se déplacer le magnésium et le strontium dans l'eau, le silicium est quant à lui préférentiellement transporté sous forme de particules au sein de colloïdes²¹ (Fairchild *et al.* 2009, Hartland *et al.* 2013). Le transport des colloïdes, et donc l'apport de particules silicatées, est favorisé en automne lors des fortes pluies. Cela est, par exemple, mis en évidence par l'eau d'infiltration analysée dans la grotte d'Ernesto, enrichie en Si au cours de l'automne (Borsato *et al.*

²¹ La définition de colloïde, telle que proposée par Hartland *et al.* (2013) est la suivante : « Molécules ou particules dispersées dans un fluide dont les dimensions, dans au moins une des directions de l'espace, sont comprises entre 1 nm et 1 µm ».

2007). En revanche, le silicium dissout (acide silicique) provient de la dissolution de minéraux silicatés dans le sol qui peuvent être d'origine éolienne ou également provenir des altérites et des terrasses fluviales. C'est ce mécanisme qui est désigné par Devès *et al.* (2012) pour expliquer l'apport de Si, attribué à la dissolution de cendres volcaniques, dans le coralloïde de type botryoïde étudié.

L'origine de Mg dans les spéléothèmes est bien souvent associée à la roche encaissante (Fairchild *et al.* 2006). Une contribution mineure peut résulter d'aérosols marins, dans le cas où la grotte est localisée proche des côtes et ce, pour Mg (Baker *et al.* 2000) et Sr (Fairchild *et al.* 2000).

Enfin, l'origine du strontium est aussi principalement associée à la roche encaissante (Fairchild *et al.* 2006). Déjà, lors de l'analyse géochimique par XRF des supports (voir la première partie de ce chapitre), nous avons pu remarquer que les résidus insolubles de l'encaissant de la grotte de Leye étaient caractérisés par le strontium. Cela se vérifie sur la figure 66, carte lithologique simplifiée de la France et de la teneur en strontium dans le sol. Elle met en évidence que la distribution de cet élément est directement corrélée à la géologie, les zones calcaires étant riches en strontium. Dans une moindre mesure, des apports terrigènes comme les argiles peuvent aussi contribuer à sa présence. Ils peuvent être mis en évidence à l'aide du rapport des isotopes $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, comme cela a été démontré dans une stalagmite de la grotte du Père Noël en Belgique (Verheyden *et al.* 2000). Bourdin (2011) préconise d'effectuer des mesures de composition élémentaire dans la roche encaissante pour garantir la provenance du strontium.

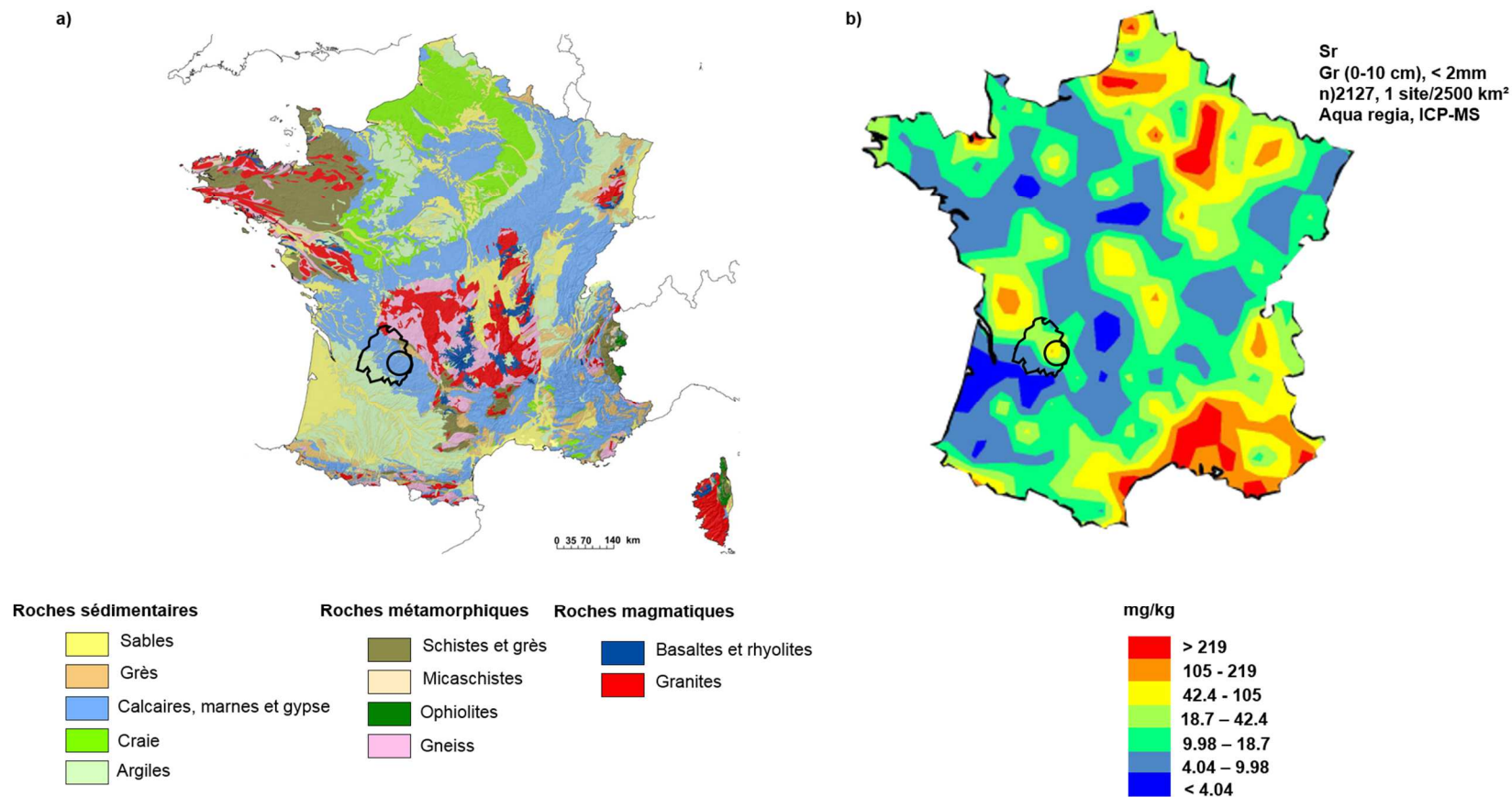


Figure 66. a) Carte lithologique simplifiée de la France représentant les roches dominantes du sous-sol à l'échelle du millionième (BRGM) ; b) Répartition de la concentration en strontium (extrait de la carte 11.53.5 à l'échelle de l'Europe issue du projet GEMAS²², Reimann *et al.* 2014). Le cercle noir reporte le secteur étudié au sein du département de la Dordogne.

²² Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing land Soil. Projet européen résultant de la coopération entre EuroGeoSurveys et Eurométaux piloté par le NGU (service géologique norvégien) dont l'objectif est la construction d'une base de données géochimiques harmonisées sur les sols agricoles et les prairies naturelles européens.

3.3. Structure moléculaire

De nombreuses analyses ponctuelles par spectrométrie Raman ont permis de venir préciser la nature du carbonate de calcium des coralloïdes étudiés. Dans les grottes, ce dernier peut se trouver sous la forme de calcite ou d'aragonite. L'aragonite est un polymorphe de la calcite, qui se trouve dans un état métastable dans les conditions souterraines. Ces deux formes se distinguent par leur système cristallin qui est orthorhombique pour l'aragonite et rhomboédrique pour la calcite. La structure est telle que dans la calcite, l'atome de calcium est entouré par six atomes d'oxygène, contrairement à l'aragonite où ils sont neuf, ce qui lui confère une densité plus importante. La nature du carbonate de calcium dans les spéléothèmes est étroitement liée aux éléments chimiques qui sont présents dans l'eau ainsi qu'à ceux incorporés lors de la précipitation. Lors des analyses sur les spéléothèmes, le recours à des mesures Raman est une aide à l'interprétation de la minéralogie. Il est donc important de reconsidérer ici les analyses élémentaires et les analyses pétrographiques avec les analyses Raman. Celles-ci ont été réalisées sur la surface des échantillons bruts mais également sur des coupes et des lames minces, ce qui permet d'obtenir des informations en profondeur. Une campagne de mesures Raman sur le terrain a eu lieu en mai 2015 sur plusieurs coralloïdes de la Salle du Trône avec l'instrument portable développé par Guillaume Guimbretière du CEHMTI (cf. chapitre 5). Les mesures réalisées dans ce cadre-là ont révélé la présence de calcite et d'aragonite, ce qui nous a menés à investiguer plus en détail la nature minéralogique des coralloïdes.

3.3.1. Résultats

Dans un souci de clarté, seule une sélection de quelques points d'analyses effectués sur des lames minces est présentée ici puisque cela permet de relier la nature du carbonate de calcium et la fabrique cristalline (Figure 67). Toutes les mesures réalisées sur l'échantillon type « chou-fleur » BDX 16796, exclusivement constitué par une fabrique

de type microcristalline, révèlent la présence unique de calcite (Figure 67a). Les mesures ont été multipliées sur les lamines claires et sombres qui sont visibles (Z1 et Z2 sur figure 67a) et mettent en évidence sans exception, la phase calcitique. Pour les lamines sombres, la seule différence réside au niveau de la luminescence, intense, qui accompagne le signal Raman. Cela était attendu car ces lamines sont riches en impuretés. Des mesures ont été réalisées sur les différentes fabriques du coralloïde BDX 17341 (type « chou-fleur » à surface aciculaire) : la partie interne est microcristalline et la partie externe est de type colonnaire allongé. Une zone d'analyse située au niveau de l'interface entre les deux fabriques, montre que l'aragonite est détectée lorsque la fabrique est de type colonnaire allongée (Z2 sur figure 67b). Diverses mesures sur toute la phase supérieure confirment ce résultat. La phase inférieure montre de nouveau la présence de calcite, associée à la texture microcristalline (Z1 sur figure 67b).

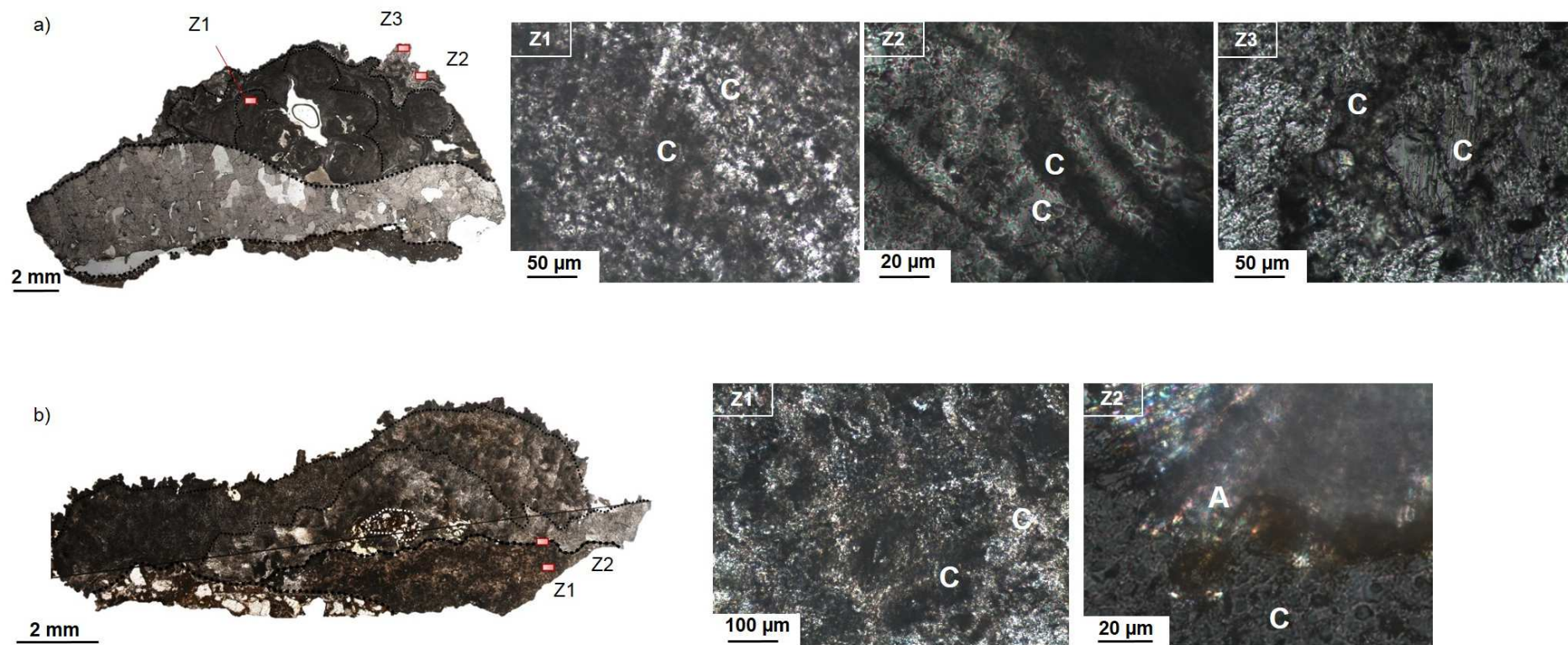


Figure 67. Analyses Raman sur lames minces avec détail des zones analysées. a) Coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 16796) ; b) Coralloïde de type « chou-fleur » à surface aciculaire (BDX 17341). Les lettres C et A désignent respectivement les phases calcitiques et aragonitiques. Clichés L. Bassel.

La détermination de la minéralogie des coralloïdes étudiés par Caddeo *et al.* (2015) a été réalisée par DRX, sans observations pétrographiques complémentaires. Les résultats montrent que les coralloïdes qualifiés de subaériens sont essentiellement composés d'aragonite. Nous avons vu au cours de ce chapitre que le type de fabrique cristalline est révélateur des conditions spécifiques de formation du carbonate de calcium. Calcite et aragonite peuvent donc également se distinguer par leur fabrique cristalline. Frisia *et al.* (2002) consacrent une étude complète, basée sur 22 spéléothèmes de la grotte de Clamouse, à la caractérisation des textures aragonitiques et calcitiques observées. Il en ressort que la plupart du temps, l'aragonite est associée à la fabrique colonnaire aciculaire. De nombreuses études, dont il sera questions dans le paragraphe suivant, concernant des stalagmites avec alternance entre calcite et aragonite, confirment la différence de fabrique entre ces deux phases cristallines. Les mesures Raman réalisées sur les coralloïdes sont en accord avec ce constat. Cette tendance générale n'est toutefois pas toujours vérifiée, comme reporté par Vanghi *et al.* (2017), dont la surface analysée sur des lames minces de coralloïdes, par des mesures Raman, est de très faible dimension (diamètre du spot de 1.5 μm). Les mesures montrent qu'ils sont uniquement constitués de calcite, même lorsque la fabrique cristalline est de type colonnaire aciculaire, fabrique qui a été spécifiquement étudiée. Cela démontre l'utilité d'avoir recours à des techniques analytiques car des observations pétrographiques auraient mené à des conclusions erronées.

3.3.2. Discussion sur l'aragonite et la calcite

Cette discussion est centrée sur la présence de l'aragonite dans les spéléothèmes. Les facteurs favorables à sa présence seront abordés ainsi que les mécanismes de diagenèse qui peuvent survenir dans les concrétions.

Rôle du magnésium

De nombreuses études se sont employées à déterminer les conditions qui mènent à la précipitation d'une forme cristalline plutôt qu'à l'autre. De ce point de vue, les spéléothèmes présentant une alternance entre calcite et aragonite sont particulièrement appropriés pour rechercher et comprendre les modifications qui s'opèrent au niveau des conditions de formation. C'est par exemple le cas de stalagmites de la grotte de Clamouse, objets de nombreuses études (Frisia *et al.* 2002, McMillan *et al.* 2005, Couchoud 2006). Il s'avère que l'aragonite est moins fréquente que la calcite. Toutefois, des exemples de concrétions constituées en partie, voire entièrement d'aragonite sont reportés dans le monde entier. La grotte de Drostky au Botswana (température moyenne annuelle de 22,6°C) et celle d'Obstanser dans les Alpes autrichiennes (température moyenne annuelle de 0,9°C) renferment des stalagmites constituées d'aragonite, ce qui montre que sa présence n'est pas contrôlée par la température moyenne annuelle (Railsback *et al.* 1994, Spötl *et al.* 2016). La plupart du temps, l'aragonite est formée dans les grottes dont l'encaissant est dolomitique et à travers ce constat, c'est le rôle de Mg qui est mis en évidence. En effet, une solution avec un ratio Mg/Ca élevé est considérée propice à la précipitation d'aragonite. Cela vient, entre autre, du fait que l'ion Mg^{2+} inhibe la formation de calcite en raison de la forte énergie de déshydratation qu'il faudrait fournir pour qu'il soit incorporé dans la maille cristalline (Bischoff 1968, Fernández-Díaz *et al.* 1996, Teghidet 2012). Lorsque le rapport Mg/Ca de la solution dépasse une certaine valeur, c'est alors l'aragonite qui se forme. Diverses études ont proposé des valeurs seuil, soit à partir d'expérimentations en laboratoire (De Choudens-Sánchez et González 2009), soit d'analyses géochimiques des eaux d'infiltration (Riechelmann *et al.* 2014). Ces valeurs diffèrent selon les auteurs, mais un compromis semble se situer autour de 1,1 (Rossi et Lozano 2016). Nous avons vu précédemment au sujet de l'incorporation des éléments, que le ratio Mg/Ca dans l'eau est influencé par plusieurs paramètres. Outre la nature de l'encaissant, le temps de résidence de l'eau dans l'épikarst, lui-même lié au

taux de précipitations, exerce un effet sur Mg/Ca qui augmente avec des temps de résidence longs. Cela mène parfois à assimiler l'aragonite à un marqueur d'aridité. Il a en effet été montré que l'alternance de lamines aragonite/calcite au sein d'une année, sur une stalagmite du Botswana sensible aux conditions climatiques, témoigne du caractère saisonnier des précipitations (elles sont uniquement concentrées entre octobre et mai). L'épaisseur des lamines de calcite a été corrélée aux précipitations et celle des lamines d'aragonite à la température (Railsback *et al.* 1994). Les auteurs établissent ainsi le lien entre la formation d'aragonite et une période sèche et aride se traduisant par une température élevée, un régime d'égouttement faible et un ratio Mg/Ca important. Depuis, la détermination de la minéralogie sur des spéléothèmes peut être employée pour mettre en évidence des changements climatiques, et la confrontation à des enregistrements climatiques connus montre des résultats cohérents. C'est par exemple le cas de l'étude menée par Denniston *et al.* (2000) sur deux stalagmites de la grotte de Siddha Baba au Népal, dont le climat est dominé par la mousson. Les deux échantillons montrent une transition d'aragonite vers calcite à environ 1500 ans BP marquant une augmentation soudaine des précipitations lors des moussons d'été.

Les solutions riches en Mg sont favorables à la formation d'aragonite, mais cela ne signifie pas pour autant que cette dernière sera enrichie en Mg. En effet, le coefficient de partage de Mg dans l'aragonite (Brand et Veizer 1983, Wassenburg *et al.* 2016) est bien inférieur à celui dans la calcite (Huang et Fairchild 2001). D'après ces travaux, les valeurs suivantes peuvent être retenues pour $D_{(Mg)}$: $0,019 \pm 0,003$ pour la calcite (à 15°C) et environ 0,002 pour l'aragonite (à 25°C). L'incorporation de Mg se fait donc bien mieux dans la calcite, bien que sa présence inhibe la précipitation. Ces effets antagonistes peuvent expliquer pourquoi il y a moins de magnésium dans l'aragonite que dans la calcite pour le spéléothème du Botswana étudié par Railsback *et al.* (1994). Cette donnée est tout à fait en lien avec les résultats pétrographiques, minéralogiques et de composition élémentaire obtenus sur le coralloïde BDX 17341 (type « chou-fleur » à surface

aculaire). Nous avons déjà dit que la fabrique de sa partie externe a pu être favorisée par la nature chimique de la partie interne, dont le signal LIBS de Mg est intense. Les informations minéralogiques viennent consolider cette hypothèse puisque l'aragonite constitue la phase supérieure, appauvrie en Mg.

De plus, Frisia *et al.* (2002) ont montré que la calcite peut précipiter de solutions dont le ratio Mg/Ca= 2,6. Une teneur élevée en Mg dans la solution n'est donc pas le seul critère qui puisse expliquer la cristallisation sous forme d'aragonite plutôt que de calcite. Ces mêmes auteurs suggèrent que le débit doit être faible et la solution particulièrement sursaturée pour influencer la précipitation d'aragonite. Dans le cas de solutions fortement sursaturées, la précipitation de calcite peut également reprendre le dessus sur l'effet inhibiteur de Mg (Fernández-Díaz *et al.* 1996). L'interprétation des résultats peu communs de Vanghi *et al.* (2017), qui associent la fabrique colonnaire aculaire à la calcite, s'appuie sur ces arguments. Les auteurs supposent que lors de la formation de cette fabrique, les paramètres $(\text{Mg}/\text{Ca})_{\text{solution}}$ et l'indice de saturation de la solution ont été combinés de sorte à être favorable à la précipitation de calcite. L'absence d'aragonite est également justifiée par le faible apport de Mg dans le cas de la cavité étudiée puisqu'elle est formée dans du calcaire et qu'elle est peu profonde, donc peu propice à des mécanismes de PCP. L'absence d'aragonite dans les échantillons soutient le scénario d'alimentation en eau sous forme d'hydroaérosols responsables de la formation des coralloïdes (Figure 60).

Conditions environnementales

Le dégazage et l'évaporation sont aussi des facteurs qui peuvent être favorables à la précipitation d'aragonite, puisqu'ils ont pour effet de concentrer la solution. C'est pourquoi, très souvent, l'aragonite se distingue de la calcite par des rapports isotopiques plus élevés (Frisia *et al.* 2002, McMillan *et al.* 2005). Le rôle relatif de chaque facteur qui contrôle la précipitation du carbonate de calcium est précisé par l'étude récente de Rossi

et Lozano (2016). Cette vaste étude de terrain porte sur de l'analyse de l'eau d'infiltration prélevée dans deux grottes en Espagne au niveau de 50 stalactites et de 8 gours. Certaines des stalagmites actives (sous les égouttements étudiés), font aussi l'objet de prélèvements destinés à des analyses minéralogiques, élémentaires, isotopiques et pétrographiques. Les résultats obtenus établissent que seul le ratio Mg/Ca est influent. Il est toutefois difficile de déduire une généralité de cette conclusion, qui est encore une fois dépendante des conditions spécifiques des grottes étudiées.

Rôle du strontium

Par ailleurs, le Sr, dont la taille de rayon ionique est supérieure à celle du Ca, est plus facilement incorporé dans une maille orthorhombique et pour cette raison, des teneurs plus élevées dans l'aragonite que dans la calcite sont généralement reportées (Urbani 1996, Finch *et al.* 2001, Ortega *et al.* 2005). Dans cette dernière étude, la concentration $Sr_{(aragonite)}/Sr_{(calcite)}$ varie entre 8 et 19. En effet, le coefficient de partage du Sr dans la calcite est d'environ 0.15 selon McMillan *et al.* (2005) et il est autour de 1 dans l'aragonite d'après les données rassemblées par Morse et McKenzie (1990). De plus, à partir de Sr en solution, la formation de $SrCO_3$, de structure orthorhombique, peut survenir. Il est possible qu'il se comporte ensuite comme un germe à partir duquel va démarrer la croissance cristalline de l'aragonite (White 2012). Enfin, la présence de particules détritiques peut favoriser la présence d'aragonite qui se développe parfois sur des discontinuités (Craig *et al.* 1984). Ce même constat a été observé par Couchoud (2006) pour des stalagmites de la grotte de Coudoulous (Lot), dont l'encaissant est un calcaire micritique, et qui montrent des traces d'aragonite primaire. C'est donc peut-être ce facteur qu'il faut considérer pour expliquer la présence d'aragonite dans les coralloïdes de la grotte de Leye puisque l'encaissant n'est pas dolomitique. Une proposition de synthèse des divers paramètres qui influencent la cristallisation en calcite ou en aragonite dans les spéléothèmes est présentée dans le tableau 18.

Paramètre	Détail	Processus	Nature minéralogique	Références bibliographiques (non exhaustif)
Nature de l'encaissant	Dolomite : Ratio Mg/Ca élevé	Rôle inhibiteur de Mg sur la précipitation de calcite	Aragonite	Frisia <i>et al.</i> 2002, Denniston <i>et al.</i> 2000
	Calcaire : Faible ratio Mg/Ca		Calcite	
Précipitations	Hausse : temps de résidence court : Faible ratio Mg/Ca		Calcite	Aragonite
	Baisse : temps de résidence long : Ratio Mg/Ca élevé	Aragonite		
	Présence de Sr dans la solution	Formation de SrCO ₃ (orthorhombique) : germe	Aragonite	White 2012
Conditions hydrologiques et environnementales	Débit faible Dégazage et évaporation élevé	Solution fortement sursaturée	Aragonite	Frisia <i>et al.</i> 2002, Fernández-Díaz <i>et al.</i> 1996
	Débit important dégazage et évaporation faible	Solution faiblement sursaturée	Calcite	
Présence de particules détritiques	Si, Al, Fe	-	Aragonite	Craig <i>et al.</i> 1984, Couchoud 2006

Tableau 18. Ensemble des paramètres qui influencent la cristallisation en aragonite ou en calcite dans les stalagmites d'après la bibliographie.

Diagenèse

Comme l'aragonite est métastable dans les conditions souterraines, il nous faut signaler qu'elle peut être sujette à des phénomènes diagénétiques, c'est-à-dire de recristallisation sous forme de calcite. C'est pourquoi, il est parfois nécessaire de préciser si les phases minéralogiques identifiées sont primaires ou secondaires, ces dernières faisant référence à des phases qui ont subi des phénomènes diagénétiques. La diagenèse peut affecter la fabrique cristalline, totalement, en partie ou pas du tout. Dans ce dernier cas, il est alors plus aisé de repérer des traces de diagenèse puisque la calcite et l'aragonite ont généralement des fabriques cristallines différentes. Lorsque la fabrique cristalline est modifiée, cela signifie que le système n'est pas resté clos. Les implications en terme de datation sur les spéléothèmes sont très importantes étant donné qu'une des garanties nécessaires à la validité des dates est la fermeture du système depuis sa formation. L'ouverture momentanée du système peut engendrer la perte ou un apport d'uranium et de thorium. Une étude sur la remobilisation de l'uranium lors de la recristallisation a été entreprise par Ortega *et al.* (2005) avec l'utilisation combinée de la pétrographie, de la micromorphologie, de la minéralogie et d'analyses géochimiques. Elle porte sur des stalactites prélevées dans la grotte de La Pierre Saint Martin (France), constituées de calcite et d'aragonite et pour lesquelles les dates U/Th ne sont pas cohérentes avec la stratigraphie. Des traces de dissolution de l'aragonite sont observées en pétrographie, et des restes de bouquets d'aiguilles en aragonite sont visibles dans la calcite. De plus, des scans élémentaires par faisceaux d'ions (PIXE ; Particle Induced X-ray Emission et RBS ; Rutherford Backscattering Spectrometry), présentent la répartition des éléments traces, et la calcite montre des valeurs anormalement élevées de U et Sr. Précisons que le coefficient de partage de U est environ 50 fois plus élevé dans l'aragonite que dans la calcite et qu'il est donc particulièrement inattendu de mesurer des concentrations importantes de U dans la calcite. Pour les auteurs, c'est la marque d'une diagenèse et cela indique qu'il s'agit d'une calcite secondaire, résultant de la transformation d'une

phase aragonitique primaire. Il est donc important de veiller à repérer les traces de diagénèse, qui peuvent être très localisées, avant toute datation sur des spéléothèmes. Il est d'usage de prendre ces précautions à l'aide d'observations pétrographiques et d'analyses élémentaires de U et Sr. Dernièrement, le problème engendré pour les datations U/Th par la diagenèse a été de nouveau soulevé (Bajo *et al.* 2016). Des datations à haute résolution sur une stalagmite de la grotte de Corchia en Italie présentent quelques inversions bien qu'aucune trace de diagénèse ne soit observable en pétrographie. C'est notamment un âge beaucoup trop ancien qui attire l'attention et amène les auteurs à supposer l'existence d'une phase initiale aragonitique très riche en U. Le Sr est reparti de façon homogène, contrairement à l'étude précédente. De plus, la calcite n'est pas riche en U, ce qui signifie qu'un mécanisme a mené à la diminution de cet élément. Un autre moyen est employé pour déterminer d'éventuelles marques de recristallisation au niveau des zones d'inversion, à savoir le microscanner à haute résolution. C'est ainsi que des zones poreuses, orientées différemment les unes par rapport aux autres, sont mises en évidence et supposées former des chemins responsables de la perte de U. Dans le cadre de cette étude, les auteurs formulent l'hypothèse de mécanismes de diagénèse très localisés, non identifiables par les méthodes « classiques » (Bajo *et al.* 2016).

3.4. Porosité

L'utilisation du microscanner sur une sélection de huit coralloïdes a permis d'apporter des informations complémentaires sur la porosité des échantillons, déjà révélée par les lames minces. Les mesures à l'aide de cette technique ont été réalisées en collaboration avec Hélène Coqueugnot, Ronan Ledevin et Charlotte Rittemard pour le traitement d'image (PACEA, UMR 5199 CNRS). Les niveaux de gris de chaque image sont reliés au coefficient d'absorption et à l'épaisseur du matériau. Ainsi, ils mettent en évidence les variations de densités sur un objet : les zones les moins denses apparaissent en noir (pores) et les matériaux les plus denses en blanc. La porosité est variable selon les

échantillons. Les résultats sur deux coralloïdes sont montrés à titre d'exemple (Figure 68).

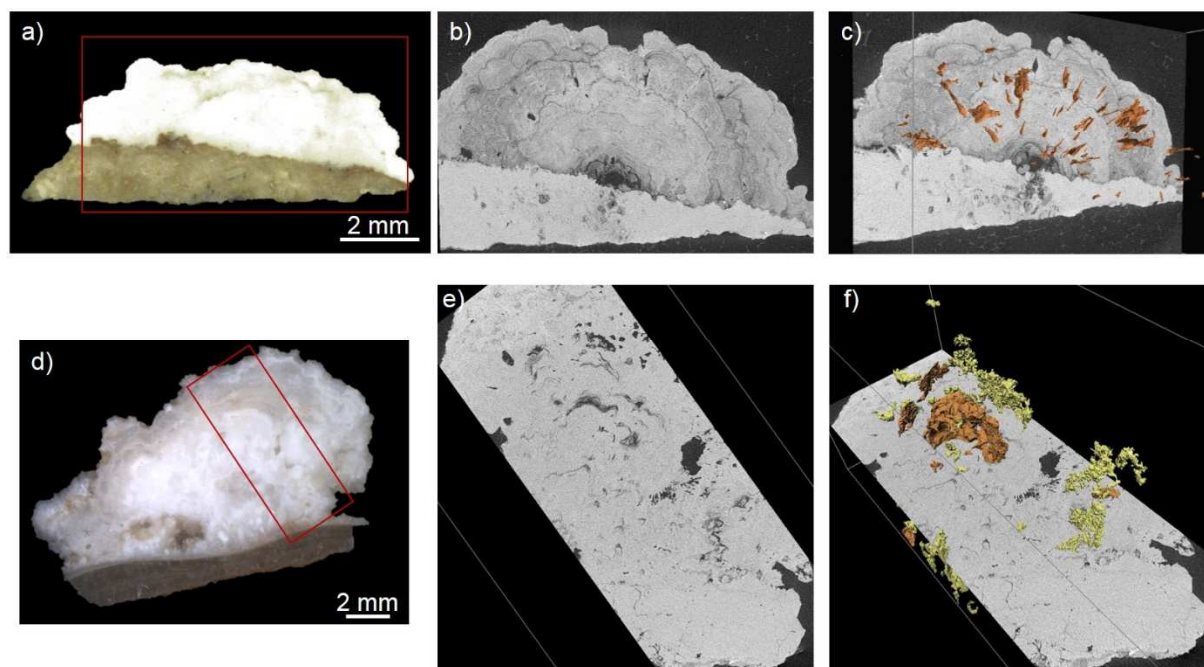


Figure 68. Acquisitions microtomodensitométriques avec une résolution de 8 μm . a) Coralloïde de type « bouton » (BDX 17340) ; d) Coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 15278) ; b) et e) correspondent respectivement aux régions d'intérêt désignées par les encadrés rouges en a) et d) ; c) et f) présentent la reconstruction 3D des porosités identifiées sur les régions d'intérêt.

Par exemple, pour le coralloïde type « bouton » (BDX 17340), le support calcaire est nettement discernable de la concrétion de par sa teinte plus claire (Figure 68b). Les pores semblent allongés, recoupent les lamines et paraissent converger vers un point situé au cœur du coralloïde (Figure 68 a-c). Par ailleurs, l'interface entre le coralloïde et l'encaissant est poreuse, ce qui permet d'envisager une circulation de l'eau à travers la paroi. Cependant, les pores ne sont pas connectés au sein de cet échantillon. Le coralloïde de type « chou-fleur » BDX 15278 (Figure 68d) est beaucoup plus poreux que le coralloïde de type « bouton » et les pores ne sont pas organisés de la même façon. Les couleurs sur la figure 68f permettent de représenter deux types de pores : ceux qui sont allongés et qui suivent les lamines (en orange) et ceux, de forme sphérique, qui ont un

diamètre d'environ 1 mm et qui ne sont pas connectés entre-eux (en jaune). Les porosités qui épousent la forme des lamines sont aussi mises en évidence dans la phase supérieure du coralloïde de type « chou-fleur » BDX 17341 (pas représenté), mais ces dernières ne convergent pas vers la base de la concrétion.

Les questions suivantes peuvent se poser pour ces échantillons : est-ce que ce sont des porosités primaires, présentes dès la genèse ? Ou s'agit-il de porosités secondaires, c'est-à-dire liées à la circulation de l'eau une fois la croissance du coralloïde terminée ? Est-ce que les lamines sont un vecteur de contact entre ces porosités ? Y'a-t-il des canaux micrométriques, de dimensions inférieures à la résolution des mesures ? Est-ce que ces pores peuvent s'agrandir avec le temps ?

Un élément de réflexion sur l'origine et la formation des pores se trouve dans les travaux de Zisu *et al.* (2012), motivés par la recherche d'inclusions de fluide dans un corpus de 21 stalagmites. L'utilisation du microscanner, destinée à l'identification et la localisation des pores, est combinée avec l'imagerie par résonance magnétique afin de préciser si les pores sont remplis d'air ou de liquide. La porosité moyenne sur le corpus est de 10%, avec certaines stalagmites qui ne montrent aucune porosité et d'autres qui laissent apparaître des cavités millimétriques à centimétriques. La synthèse des analyses mène à la distinction de deux types de pores : ceux qui se trouvent sur l'axe de croissance et ceux qui recoupent les lamines. Les premiers sont supposés être contemporains de la formation du carbonate de calcium alors qu'une origine post-dépositionnelle, causée par érosion interne, est attribuée aux derniers. De plus, pour les pores formés en même temps que la concrétion, il est plus probable qu'ils contiennent de l'eau. Nous pouvons faire le parallèle avec la porosité du coralloïde type « chou-fleur » BDX 15278 qui suit les lamines, et qui s'est donc probablement formée en même temps que la concrétion. En revanche, les pores de disposition rayonnante de l'échantillon type « bouton » BDX 17340, qui recoupent les lamines de croissance, pourraient quant à elles être apparues dans un second temps, après la formation du coralloïde. Dans le cas où l'on fait

l'hypothèse que l'altération est liée à l'âge de la concrétion, il serait intéressant de vérifier à l'aide de datations si les coralloïdes à porosité syngénétique sont plus récents que les coralloïdes à porosité postgénétique.

L'intérêt de cette technique pour l'étude de la porosité des spéléothèmes a été abordé par quelques travaux. La première étude de stalagmite par microscanner (Mickler *et al.* 2004), montre qu'elle est très poreuse et les auteurs estiment que les pores sont d'origine post-dépositionnelle, formés par dissolution. Il en est de même pour Bajo *et al.* (2016), dont les analyses mettent en évidence de larges pores dont le diamètre est environ 2 mm. Dans la première étude, les auteurs ne retiennent pas la stalagmite pour des analyses paléoclimatiques car ils présument qu'elle est très altérée et que des échanges isotopiques et élémentaires ont pu avoir lieu avec l'eau à travers ces pores. La stalagmite présente donc des risques en termes de validité des datations. À l'inverse, les analyses par microscanner haute résolution (entre 11,5 et 17,8 μm) menées par Miller *et al.* (2015, 2016) conduisent à la sélection des échantillons apparus comme les plus complexes par microtomodensitométrie pour des analyses ultérieures en coupe.

De plus, le potentiel de cette technique d'analyse associée aux spéléothèmes est évalué en complément d'observations pétrographiques et le lien entre la densité et le type de fabrication cristalline est illustré (Vanghi *et al.* 2015). Le lien entre fabrication cristalline, densité et conditions de précipitation est exploité par Walczak *et al.* (2015). Le changement de densité au sein d'une stalagmite de la grotte d'El Refugio en Espagne est corrélé au régime d'égouttement (une faible densité correspond à un débit variable) et les résultats obtenus par le microscanner constituent ainsi un indicateur de la paléohydrologiques et des conditions climatiques extérieures.

La nature non-destructive de cette technique d'analyse est soulignée (Miller *et al.* 2015, Vanghi *et al.* 2015). En effet, la reconstruction 3D de l'objet, avec l'accès à la nature de sa structure interne permet d'opérer une pré-sélection des échantillons adaptés aux

analyses et l'utilisation du microscanner constitue ainsi un outil excellent de pré-étude des spéléothèmes.

Dans notre cas, de nombreuses informations ont été apportées par le microscanner. Il est d'ores et déjà possible d'affirmer que les coralloïdes sont des spéléothèmes relativement poreux et que tous ne présentent pas la même porosité, que ce soit au niveau de la taille, de la morphologie et de leur chronologie par rapport à la formation des coralloïdes.

Bilan

La caractérisation des coralloïdes a porté sur des analyses en surface et en coupe et ce, à diverses échelles (MEB-EDX, pétrographie, LIBS, Raman, microtomodensitométrie). Alors que les premières mettent en évidence des micro-faciès et la présence de deux générations de croissance, les secondes livrent de nombreuses informations sur la structure interne des concrétions. Pour celle-ci, les résultats obtenus témoignent d'une forte variabilité entre les échantillons. Aucune structure interne type ne se dégage à la lumière des différentes analyses, que ce soit d'un point de vue de la pétrographie, de la composition chimique, de la structure moléculaire ou de la porosité. Les deux types de coralloïdes distingués (« bouton » et « chou-fleur ») ne présentent finalement pas de caractéristiques qui leurs sont propres. Afin de proposer quelques interprétations des résultats obtenus, nous nous sommes appuyés sur les études concernant les lamines annuelles des spéléothèmes, qui utilisent la distribution des éléments traces pour la reconstruction des paléoenvironnements. C'est notamment l'intérêt du strontium et du magnésium qui est mis en évidence. D'après les images LIBS, ces deux éléments, en complément avec le silicium, présentent une répartition contrastée au sein des coralloïdes : tous présentent des lamines de croissances, des dépôts détritiques ainsi que des phases de compositions différentes. Nous avons vu que l'incorporation des éléments traces est le reflet direct de changements hydrologiques, à la fois au niveau de la composition géochimique, mais aussi au niveau du régime d'écoulement et d'égouttement

de l'eau d'infiltration. Par ailleurs, ce sont des facteurs cristallographiques comme la présence d'impuretés ou d'ions inhibiteurs qui vont venir contrôler l'incorporation des éléments traces dans le réseau carbonaté.

L'origine de Mg et Sr a pu être essentiellement attribuée à l'encaissant calcaire.

La répartition corrélée entre Mg et Sr nous pousse à mener une réflexion sur les mécanismes, comme la PCP, qui affectent la solution à partir de laquelle précipite le carbonate de calcium. Pour l'instant, nous ne disposons pas de données géochimiques suffisantes sur l'eau d'infiltration, mais un effort dans cette direction devra clairement être établi à l'avenir. La répartition de Si dénote un arrêt de croissance et des apports détritiques sur certains échantillons. De même que pour les analyses élémentaires, il se trouve que l'interprétation des analyses par spectroscopie Raman est liée aux conditions hydrologiques qui ont régné lors de la précipitation du carbonate. Nos résultats sont cohérents avec ce qui est largement décrit dans la littérature, à savoir que Mg favorise la précipitation d'aragonite et la cristallisation de type colonnaire aciculaire. Aucune incohérence n'est observée entre fabrique cristalline, composition élémentaire et nature du carbonate de calcium pour les coralloïdes étudiés. Par ailleurs, les coralloïdes sont des spéléothèmes poreux et la présence de pores primaires le long des lamines de croissance, ainsi que de pores secondaires supposés post-dépositionnels ont été identifiés. Enfin, nous avons alerté sur les risques en termes de fiabilité de datation provoqués par la transformation d'aragonite en calcite et l'étude à haute résolution des pores est un moyen de contrôler l'existence ou non de ces éventuels mécanismes de diagénèse.

Synthèse

La grotte de Leye a été sélectionnée en tant que grotte laboratoire pour y étudier spécifiquement les faciès de type mondmilch et coralloïdes. C'est dans la Salle du Trône que se concentre l'essentiel des recherches actuelles.

Avec le chapitre 7 s'achève la caractérisation de différents matériaux – supports et faciès d'intérêt – et de bon nombre de leurs caractéristiques. Une meilleure connaissance de la physico-chimie et de la structure de ces matériaux représente ainsi le résultat principal de ce travail. Après avoir rassemblé toutes les données acquises sur le mondmilch et les coralloïdes au cours de notre étude, il convient de rappeler ici les hypothèses proposées pour leur formation et de les discuter à la lumière de nos résultats.

Pour le mondmilch et les coralloïdes, les hypothèses de formation mettent en jeu différents processus, et l'importance de l'eau est particulièrement mise en avant. Les différentes hypothèses se regroupent selon deux scénarios principaux : un mécanisme purement abiotique et un mécanisme bioinduit.

Le mondmilch de la grotte de Leye

Pour le mondmilch, les hypothèses sont les suivantes :

1- Processus physico-chimique

Ce mécanisme, notamment discuté par Borsato *et al.* (2000), suppose que la précipitation de mondmilch a lieu lors de phases de forte évaporation de l'eau.

Il a été mis en évidence par les analyses statistiques du chapitre 3 que l'eau joue un rôle fondamental dans la présence du mondmilch. Pour cette raison, les apports et les arrivées d'eau doivent être précisés. Les plages verticales du mondmilch dans la grotte de Leye, semblables à des écoulements, sont probablement associées à l'eau d'infiltration issue de joints de stratification, et la répartition en bande horizontale pourrait résulter d'un film d'eau généralisé au niveau du joint sus-jacent. Aujourd'hui, ces écoulements ne sont pas perceptibles, mais ils ont pu être plus importants par le passé. Rappelons que le mondmilch de la grotte de Leye est sec. De plus, les analyses statistiques ont également

montré que la présence du mondmilch est plus fréquente et plus abondante dans les cavités formées dans un calcaire détritique, par rapport à celles qui présentent un encaissant de type crayeux et marneux. Cela se vérifie avec la grotte de Leye dont l'encaissant est un calcaire grossier du Coniacien moyen-supérieur, de type grainstone. D'après les analyses de porosimétrie mercure, nous avons vu que la porosité intersticielle du calcaire est plus ou moins forte, variant de 5% à 33%. La nature poreuse de la roche (porosité intersticielle et fissurale au niveau des joints de stratification), est tout à fait compatible avec la forte implication de l'eau et par conséquent, représente un facteur favorable pour le mécanisme de précipitation abiotique. L'eau de condensation pourrait également jouer un rôle. Cette dernière n'a cependant pas été mise en évidence dans la Salle du Trône sur les deux dernières années.

Nous disposons de peu d'éléments concernant cette hypothèse purement physico-chimique qu'il nous est par conséquent impossible de rejeter ou de valider.

2- Processus bionduit par des fonges ou par des bactéries

Cette hypothèse est actuellement privilégiée par la communauté scientifique bien qu'elle soit très débattue, notamment en ce qui concerne la nature des microorganismes (fonges ou bactéries) à l'origine de la formation du mondmilch (Verrechia et Verrechia 1994, Cañaveras *et al.* 2006).

Ce sont principalement les analyses microbiologiques qui apportent quelques éléments de discussion. En effet, concernant les fonges, aucun indice de leur présence n'a été détecté dans les échantillons lors des analyses. En revanche, l'action des bactéries doit être envisagée puisque les analyses microbiologiques montrent la présence de bactéries métaboliquement actives. Nous avons également vu d'après l'étude de Sallstedt *et al.* (2014) que la nature du substrat pouvait avoir une influence sur la présence des microorganismes. Il serait utile dans notre cas de contrôler si le substrat détritique est

plus propice à la présence des microorganismes que le substrat de type crayo-marneux. L'action des microorganismes expliquerait sans difficultés la répartition du mondmilch à la fois sous forme de bandes horizontales et de plages verticales.

La détection de bactéries est un argument en faveur de cette hypothèse que nous privilégions. Cependant, leur présence n'est pas une preuve suffisante quant à leur implication dans la genèse du mondmilch. La difficulté de prouver leur rôle actif dans la formation du mondmilch provient du fait que les microorganismes (bactéries ou champignons) à l'origine éventuelle de la précipitation contrôlée de calcite ont pu ne pas être préservés. Comment savoir en effet s'il y a plusieurs milliers d'années les microorganismes étaient responsables de la précipitation du mondmilch ? Reste-t-il une trace de ces microorganismes aujourd'hui ?

3- Processus combinant des mécanismes physico-chimiques et bioinduits

Cette hypothèse propose une formation du mondmilch en deux temps : il est tout d'abord bioinduit par l'activité métabolique des bactéries, puis celles-ci deviennent piégées dans la structure qui précipite. Ensuite, un mécanisme purement physico-chimique prend le relais (Sanchez-Moral *et al.* 2012).

Il nous est aujourd'hui difficile de discuter cette hypothèse puisqu'il nous est déjà impossible de trancher entre les hypothèses 1 et 2. En effet, malgré l'identification de bactéries, nous ne sommes pas en mesure d'écarter définitivement l'hypothèse purement physico-chimique. Discipline à part entière, une étude complète en microbiologie, avec des analyses complémentaires et éventuellement des cultures en laboratoire, est à entreprendre pour tenter d'approcher la genèse du mondmilch de la grotte de Leye.

Perspectives spécifiques au mondmilch

La discussion sur la genèse du mondmilch pourrait être étayée par une étude isotopique afin de déterminer si le fractionnement du mondmilch est compatible avec une action

biologique (dans le cas de faibles valeurs $\delta^{18}\text{O}$) ou avec une formation purement physico-chimique par évaporation (dans le cas de valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ positives), comme cela a été reporté dans la bibliographie. Cela nous semble être la méthode la plus déterminante à l'heure actuelle pour venir compléter les analyses microbiologiques.

De plus, de nombreuses perspectives concernant l'étude de la variabilité du mondmilch à l'échelle régionale peuvent être attendues par l'exploitation du corpus de cavités prospectées dans la vallée de la Vézère. Une étude spécifique sur l'évolution dans le temps du mondmilch serait utile. En effet, le lien entre sa teneur en eau et sa formation active pourrait être précisé, et ce par l'observation de sa microstructure et d'analyses microbiologiques de prélèvements de faciès humide et plastique. Les grottes du Pilier, de la Racine, du virage du Paradoux et de Salinote peuvent être prises en compte pour effectuer cette étude.

De la même façon, une analyse approfondie devra être menée sur l'existence de deux générations, si possible sur des prélèvements dont la chronologie pourra être déterminée par des datations absolues. Il sera alors possible de vérifier si le mondmilch « récent » présente les deux générations. Dans la grotte du Menuisier par exemple, du mondmilch recouvre des peintures réalisées au 20^{ème} siècle, et par conséquent son âge est estimé comme récent. Cette cavité pourra ainsi faire l'objet de cette vérification dans un premier temps. Des datations pourraient par ailleurs être entreprises, lorsque l'épaisseur du revêtement est suffisante, comme dans la grotte du Pilier.

Les coralloïdes de la grotte de Leye

Commençons par préciser ici qu'une subdivision a été établie tout au long de ce travail entre plusieurs sous-types mis en évidence dans la grotte de Leye : les coralloïdes de type « bouton », les coralloïdes de type « chou-fleur » à surface régulière et les coralloïdes type « chou-fleur » à surface aciculaire. Pour l'instant, nous n'avons pas encore réuni assez d'éléments pour définir d'éventuelles caractéristiques qui leurs seraient propres, mis

à part les différences de morphologie à l'échelle macroscopique. Ainsi, nous ne distinguons pas ces différents types lors de la discussion des hypothèses portant sur la genèse de ces concrétions.

Pour les coralloïdes, les hypothèses génétiques, exposées au chapitre 2, sont les suivantes :

1- Suintement de l'eau d'infiltration au travers de la paroi (support) et de la concrétion

La correspondance entre la composition élémentaire de l'encaissant et celle des coralloïdes est un argument en faveur de cette hypothèse dans le cas de la grotte de Leye. De plus, la porosité connectée à celle du calcaire, à la base d'un des coralloïdes de type « bouton », va dans le même sens. En effet, le cheminement de l'eau à travers l'encaissant et la concrétion semble adapté à des variations de composition géochimique, permettant d'expliquer des changements au niveau de la fabrique cristalline et de la composition élémentaire des coralloïdes.

Cette hypothèse est également compatible avec les analyses isotopiques qui montrent que l'ensemble des coralloïdes a précipité hors équilibre et laissent donc à penser qu'ils se sont formés lors de phases de précipitation caractérisées par un dégazage rapide couplé à une évaporation.

2- Écoulement d'un film d'eau sur les aspérités de la paroi

Cette hypothèse fait intervenir un écoulement par gravité de l'eau d'infiltration et constitue les fondements du modèle proposé par Caddeo *et al.* (2015), basé sur des données isotopiques et dans lequel l'eau d'infiltration et la rugosité du support jouent un rôle essentiel. Le développement de coralloïdes sur la voûte de l'alcôve, dans la salle du Trône n'est pas adapté à cette proposition.

Le rôle des irrégularités du support ne paraît pas non plus être un gage du développement des coralloïdes à Leye puisque le voile de calcite, lisse, est l'un des supports privilégiés. Pourtant, la proximité des résultats isotopiques de nos coralloïdes avec ceux présentés

dans leur étude indique peut-être que certains éléments de leur scénario, tels que le dégazage et une forte évaporation, sont à prendre en considération. Cette hypothèse est également compatible avec les variations de fabrique cristalline et de composition élémentaire des coralloïdes telles que nous les avons observées.

3- Condensation

D'après les analyses statistiques effectuées au chapitre 3, le profil descendant de la cavité est une caractéristique qui peut expliquer la présence importante des coralloïdes, ce qui est en accord avec la grotte de Leye. Nous avons vu que la nature du profil a une influence sur le mouvement de l'air de la cavité et sur les conditions climatiques qui y règnent. Dans une certaine mesure, il y a donc un lien, certes complexe, avec la condensation. Les mesures climatiques récentes n'ont pas mis en évidence de phénomènes de condensation dans la Salle du Trône. Cela n'exclut pas pour autant la possibilité de condensation par le passé et pour cette raison, il nous est impossible de réfuter cette hypothèse. Pour l'instant, nous disposons de trop peu d'éléments de réponses pour discuter cette hypothèse, qui devra faire l'objet de toute notre attention à l'avenir.

4- Remontée capillaire d'eau (depuis des gours par exemple)

Cette hypothèse peut être écartée pour la grotte de Leye, qui est une grotte relativement sèche et dans laquelle les coralloïdes se sont développés à des hauteurs importantes (jusqu'à 3,2 mètres dans la Galerie froide par exemple).

5- Effet 'splash' dû à des égouttements

Les mêmes raisons mentionnées pour l'hypothèse précédente sont de rigueur pour écarter ici le rôle de l'effet splash dans la genèse des coralloïdes.

6- Dépôt sur la paroi des particules solides ou liquides présentes dans les aérosols

De façon générale, les aérosols (liquides ou solides) sont fortement liés aux mouvements d'air dans la cavité. De même que pour l'hypothèse 3, il peut être rappelé ici que les analyses statistiques ont révélé l'importance des conditions climatiques au sein des cavités pour expliquer la présence des coralloïdes. Cette hypothèse doit donc être considérée avec attention. Cependant, l'intervention des aérosols liquides ou hydroaérosols fait écho à la précédente hypothèse que nous avons rejetée. En effet, le scénario de formation des coralloïdes proposé par Vanghi *et al.* (2017) repose sur la combinaison de ces deux processus (formation d'hydroaérosols par effet 'splash'), et nous avons vu qu'il est à exclure pour la grotte de Leye, car c'est une cavité globalement sèche.

Le rôle des aérosols solides est également écarté car il ne permet pas de justifier la succession de lamines avec des compositions chimiques variables comme par exemple pour l'échantillon de type « chou-fleur » BDX 16796.

7- Processus bioinduit

Le seul coralloïde qui a fait l'objet d'analyses microbiologiques a montré l'absence de toute activité due à des bactéries ou à des champignons. Il est nécessaire de venir valider à l'avenir ces résultats qui ne sont pas représentatifs pour l'instant, d'autant plus que 70% des coralloïdes analysés présentent le faciès de surface de type bosselé. L'origine de ce faciès, très riche en silicium, est attribuée dans la littérature à l'activité de microorganismes. En outre, la structure interne de l'échantillon de type « chou-fleur » BDX 16796 présente de lamines de silicium qui ne résultent pas d'apports détritiques et peuvent témoigner d'une activité biologique. Afin de vérifier si ces lamines traduisent des arrêts de croissance, accompagnés du développement à la surface de la concrétion d'un revêtement biogénique, des analyses microbiologiques ciblées sur ces lamines pourraient être envisagées.

En résumé, les hypothèses 1 et 2 semblent les plus probables et soulignent le rôle prépondérant de l'eau. L'hypothèse 3 n'est pas à écarter puisqu'au-delà de la Salle du Trône, la condensation est observée dans la grotte de Leye, au niveau du bloc d'effondrement situé entre la Cathédrale et la galerie des Draperies. Reste à savoir si l'eau de condensation peut présenter des variations de composition géochimique assez importantes pour induire des changements au niveau de la fabrique cristalline et de la composition élémentaire des coralloïdes. Enfin, il faut envisager la possibilité d'épisodes de développement bioinduit.

Perspectives spécifiques aux coralloïdes

De nombreuses perspectives soutiennent la poursuite de la caractérisation physico-chimique :

- Pour la spectroscopie Raman notamment, au-delà de l'identification des phases en présence, une exploitation plus poussée des données, axée sur la cristallographie du carbonate, est une piste à privilégier. En effet, l'élargissement et un léger décalage des bandes Raman caractéristiques des carbonates de calcium peuvent être une signature de l'incorporation du magnésium et il est ainsi possible d'en évaluer localement les teneurs (Bischoff *et al.* 1985, Borromeo *et al.* 2017). De plus, travailler sur le fond de luminescence observable sur les spectres Raman plutôt que de le considérer comme signal parasite est un plus de la technique qui n'a pas été exploité ici et qui peut s'avérer riche en information sur l'incorporation des impuretés. Ainsi, un travail approfondi sur les données Raman permettrait éventuellement de s'affranchir d'analyses élémentaires.

- De nombreuses informations peuvent également être encore extraites des analyses par microtomographie de rayons X, malgré le temps de traitement important des images que cela exige. Le calcul d'un ratio de porosité par rapport au volume total pour chaque échantillon permettrait de les comparer entre eux. Des scans à la résolution la plus haute (3 μm) seraient en outre un moyen de vérifier l'existence d'un réseau de porosités plus

petites ainsi que la connexion éventuelle entre les pores observés. Cette information, à laquelle nous n'avons pas accès aujourd'hui, pourrait mettre en évidence une possible circulation de l'eau à l'intérieur des concrétions. Enfin, la connexion des pores avec ceux du support calcaire est à préciser pour tous les échantillons car cela peut avoir des conséquences sur l'alimentation possible en eau de ces concrétions, par le biais des circulations karstiques.

Par ailleurs, quatre coralloïdes ont fait l'objet de datations et d'analyses isotopiques, deux provenant de la grotte de Leye et deux du corpus constitué à l'issue de la prospection menée dans le bassin de la Vézère. Les datations effectuées ont montré que les coralloïdes se sont formés de façon diachronique et sur des temps longs. Les âges U/Th s'échelonnent entre 5340 ± 639 ans BP et 3946 ± 473 ans BP pour les bases des coralloïdes de la grotte de Leye. Le sommet est daté à 789 ± 186 ans BP et le voile de calcite sous-jacent daté à $28\,930 \pm 1224$ ans BP. Nous sommes restés prudents quant à l'interprétation de ces données qui demandent à être affinées car des divergences importantes existent avec les analyses ^{14}C . Néanmoins, il est évident que certains coralloïdes ont commencé à se développer bien avant l'Holocène, et le travail sur les paléoclimats doit donc être développé pour caractériser la période de formation des faciès. D'importants travaux sont nécessaires pour venir compléter les premiers résultats chronologiques présentés ici. La multiplication des datations sur des coralloïdes permettrait de vérifier si les périodes de croissance mises en évidence se confirment ou si le développement des coralloïdes est encore plus diachronique que pressenti. Afin d'étudier la variabilité des âges au sein d'une même grotte, par exemple la grotte de Leye, il est nécessaire de multiplier les échantillons, et au moins une dizaine de coralloïdes sont à prélever. Dans un premier temps les âges de la base et du sommet doivent être mesurés. Puis, afin d'approcher au mieux la vitesse de croissance, les datations doivent impérativement être multipliées le long de l'axe de croissance, sur les différentes phases

identifiées sur les sections polies. Cela est possible pour les échantillons très riches en uranium comme c'est le cas ici pour le coralloïde de la grotte des Endrevies (END-1), pour lequel des prélèvements plus petits sont réalisables.

Des perspectives similaires concernant les analyses isotopiques sur les coralloïdes peuvent être formulées, à savoir la multiplication des échantillons au sein d'une même grotte pour l'étude de la variabilité. Dans le cas où le coralloïde de la grotte des Endrevies a précipité à l'équilibre isotopique, les variations de $\delta^{13}\text{C}$ qu'il présente peuvent être le reflet des conditions climatiques passées. Ceci doit être contrôlé par de futures analyses isotopiques.

De même que pour le mondmilch, il existe de nombreuses perspectives concernant l'étude des coralloïdes à l'échelle régionale par l'exploitation du corpus de cavités. Nous portons notre intérêt sur les grottes dont l'entrée a un profil longitudinal ascendant car elles sont moins bien caractérisées au niveau de leurs échanges avec l'extérieur et qu'elles peuvent éventuellement favoriser la condensation. À partir de cette base de données réalisée sur les grottes du bassin versant de la Vézère, on constate que la plupart des grottes montantes présentant un concrétionnement actif contiennent des coralloïdes (11/15), alors que celles qui sont sans concrétionnement actif n'en présentent pas (24/28). Cela souligne l'influence de la circulation de l'eau et donc que la condensation seule ne suffit pas pour expliquer la présence des coralloïdes. Gardons toutefois à l'esprit que l'activité du concrétionnement est actuel et que celui-ci pouvait être différent lors de la formation des coralloïdes. Ces interrogations ont mené à l'installation de six capteurs de température de l'air dans la grotte de La Racine, caractérisée par une entrée montante (avec concrétionnement actif, et qui présente une forte abondance de coralloïdes et de mondmilch), afin d'y poursuivre les recherches. La première étape consiste à caractériser les échanges de cette grotte avec l'extérieur et les mécanismes de circulation d'air. La

compréhension de ces derniers dans les grottes montantes et sèches, qui contiennent des coralloïdes, doit également être approfondie.

Enfin, de futurs équipements (capteurs de CO₂ et couples de température air/roche) sont aussi à prévoir pour les grottes présentant des caractéristiques peu communes ou qui sont des cas particuliers comme par exemple la grotte de Mondissou à Montignac, seule grotte descendante du corpus avec un fort concrétionnement actif qui ne présente pas de coralloïdes.

Perspectives générales

De façon générale, l'enregistrement de données relatives au climat dans la grotte ainsi qu'à son fonctionnement hydrologique demande à être poursuivi pour améliorer la caractérisation de l'environnement actuel.

Au sujet de l'eau, un effort particulier doit être mené concernant l'eau d'infiltration et l'eau de condensation. En effet, les prélèvements d'eau d'infiltration doivent être multipliés dans le cadre d'un suivi régulier temporel, dans le but de suivre l'évolution de la concentration des éléments en solution. L'évolution des teneurs de magnésium au cours d'une année sera d'un grand intérêt afin de comprendre si les variations du ratio Mg/Ca dans l'eau peuvent entraîner un changement de fabrique cristalline. De plus, la mesure du Si dissout devra également être intégrée pour préciser les mécanismes à l'origine de son incorporation dans les coralloïdes. D'autre part, à l'image du travail réalisé par Genty *et al.* (2014), l'étude de l'évolution des mesures isotopiques du $\delta^{18}\text{O}$ sur le long terme des eaux d'infiltration serait à mettre en place afin de préciser le type de réservoir qui se trouve au-dessus de la grotte ainsi que son fonctionnement. Le temps de résidence de l'eau dans le massif karstique avant qu'elle n'atteigne la grotte, le type d'écoulement (par capillarité ou par gravité) ainsi qu'une estimation de l'âge de l'eau pourraient être déterminés. Un moyen parallèle de vérification du temps de résidence est l'installation d'un compteur de gouttes pour comparer le taux d'écoulement par rapport aux

précipitations. La variabilité des mesures témoignerait d'une connexion directe avec la surface. Au contraire, une stabilité des mesures témoignerait d'un temps de résidence long de l'eau dans le massif karstique (de plusieurs mois à plusieurs années). Afin de démarrer cet enregistrement dans la grotte de Leye, un compteur de gouttes a été installé en mars 2017 au niveau de la station n°2. Récemment, l'enregistrement au cours d'une année du débit dans deux grottes en Croatie, a révélé des comportements opposés : certains endroits montrent un lien direct entre le taux d'écoulement et les précipitations signifiant un écoulement par des fissures alors que d'autres présentent un débit stable, peu influencé par les précipitations (Surić *et al.* 2017). L'existence de ces comportements différents au sein d'une même grotte illustre l'hétérogénéité du massif karstique comme cela est par exemple le cas pour la grotte de Nerja en Espagne (Carrasco *et al.* 2006). En revanche, la multiplication des compteurs de gouttes dans la grotte de Leye ne présente pas d'intérêt puisque la partie active est relativement restreinte.

Concernant la condensation, une observation visuelle des parois et la prise de photographies sont à mettre en oeuvre de façon régulière dans la Salle du Trône ainsi que dans l'ensemble de la cavité et ce, en appui des mesures. De plus, l'installation d'un couple de capteurs de température air/roche est prochainement envisagée au niveau du bloc d'effondrement.

Dans la grotte de Leye, le prélèvement d'eau de condensation est la prochaine étape déterminante de la recherche portant sur les isotopes. L'objectif est de comparer sa signature isotopique à celle de l'eau d'infiltration et à celle des coralloïdes.

En parallèle du travail effectué dans la grotte de Leye, la compréhension des mécanismes de genèse des faciès étudiés doit s'appuyer sur les analyses statistiques effectuées à partir des données collectées sur les grottes de la vallée de la Vézère. À l'issue du travail statistique sur la base de données des cavités réalisé à partir de treize variables, il est

légitime de se demander si d'autres facteurs éventuels porteurs d'information manquent à cette étude statistique.

Dans cette optique, une dizaine de grottes de la base de données a fait l'objet de relevés topographiques au printemps 2017 dans le cadre du stage de Kévin Couzinet afin de permettre leur géoréférencement dans le SIG. Cela va permettre d'accéder à des données supplémentaires, sur lesquelles nous n'avons pas encore porté notre attention voire auxquelles nous n'avons pas encore pensé, qui pourront être intégrées dans la réflexion sur la présence des faciès. L'épaisseur de « toit » des cavités nous semble d'ores et déjà être un paramètre important, car on peut par exemple se questionner si avec l'augmentation de son épaisseur (et donc la profondeur de la grotte), il y a moins d'altérations. Ces questionnements pourront être vérifiés par de futures analyses statistiques.

Dorénavant, comme cela a été illustré au chapitre 5 II-1, l'une des directions à fort potentiel est l'analyse corrélative par ACCPS de nos données LIBS et Raman. En effet, la corrélation entre ces données élémentaires et structurales conduirait peut être à confirmer le lien entre la présence d'une phase d'aragonite et la présence de strontium, ou, à l'inverse, entre une phase de calcite et la présence de magnésium. L'analyse simultanée de ces deux techniques est tout particulièrement une voie pleine d'avenir puisque des données LIBS et Raman seront collectées dans le futur par l'instrument de mesure SuperCam au cours de la mission MARS 2020. Par ailleurs, l'exemple présenté au chapitre 5 a porté sur des données spectrales mais la méthode ACCPS est aussi adaptée à l'analyse d'images (Courcoux *et al.* 2002). L'étude simultanée d'images spectrales comme les cartographies LIBS réalisées dans le cadre de cette thèse avec des cartographies Raman est une perspective forte de ce travail pour étudier la corrélation sur des zones ciblées voire des échantillons entiers. En effet, de plus en plus d'images sont générées par les techniques d'analyses et la communauté scientifique oriente

fortement ses recherches dans cette direction. Le programme du dernier congrès de chimométrie « Chimométrie XVIII-2017 » qui s'est tenu en janvier 2017 en est la démonstration. À cette occasion par exemple, l'influence des éléments polluants sur les phases d'objets métalliques a été montrée par concaténation puis analyses en composantes principales de cartographies Raman et cartographies MEB, mettant en évidence la corrélation entre la présence du chlore et du minéral akaganéite (Le Penglau 2017).

Enfin, il va maintenant falloir exploiter l'outil de géoréférencement 3D (cf. chapitre 5 II-2) car il est possible qu'à l'avenir, la corrélation croisée des données permette l'émergence de paramètres qui n'auraient pu être mis en exergue autrement.

Conclusion

Cette thèse a été dédiée à la caractérisation physico-chimique de deux faciès calcitiques, présents sur les parois de nombreuses cavités, ce qui nous a permis d'en acquérir une meilleure connaissance. Cette étape, nécessaire pour investiguer leurs mécanismes de formation, s'inscrit dans une démarche sur le long terme qui vise à accompagner les conservateurs pour remédier aux altérations qui menacent les œuvres pariétales dans les grottes ornées.

L'étude de ces revêtements de paroi a été abordée de façon multitechniques et multiscalaires dans la grotte laboratoire de Leye, permettant d'approcher la complexité des échantillons.

Les analyses menées ont permis de discuter les hypothèses de formation formulées pour chacun des deux faciès. Pour le mondmilch, l'hypothèse biogénique demande à être étudiée de manière plus approfondie, bien qu'il soit déjà possible d'affirmer que les fonges ne jouent aucun rôle dans sa formation dans la grotte de Leye.

Pour les coralloïdes, nous soutenons l'importance de l'action de l'eau dans leur genèse, le scénario le plus probable faisant intervenir le suintement de l'eau d'infiltration au travers de la paroi.

La notion de temps associée à la croissance cristalline de ces faciès a été abordée pour les coralloïdes, dont le développement a pu démarrer bien avant l'Holocène, ce qui est en accord avec la formation de spéléothèmes dans d'autres contextes. La détermination d'un ordre de grandeur sur la vitesse de croissance est à établir afin d'exploiter au mieux les données physico-chimiques à l'avenir.

La question de la représentativité des analyses menées s'est posée en permanence. En effet, les résultats obtenus sur 40 échantillons de mondmilch et 20 coralloïdes ont montré une grande variabilité, mettant en évidence que l'échantillonnage reste une question complexe. Comment être représentatif de ce qui est microscopique ? La vigilance est de rigueur concernant les conclusions apportées par les études qui concernent peu d'échantillons.

La représentativité des analyses qui ont été conduites dans la grotte de Leye demande maintenant à être vérifiée à l'échelle d'une même région géographique, qui est le bassin versant de la Vézère en Dordogne. Fort de la base de données des grottes constituée, différentes actions sont à prévoir pour procéder à ces vérifications dans les cavités identifiées. L'étude d'une grotte sans altération est nécessaire pour valider ou infirmer certains résultats, c'est pourquoi les caractéristiques de la grotte du Queylou V sont à examiner car elle ne présente ni mondmilch, ni coralloïdes. La base de données des grottes constituée présente un important potentiel, et nombreuses sont les pistes à explorer qui s'ouvrent aujourd'hui, comme cela a été évoqué tout au long du manuscrit.

La méthodologie d'analyse mise en place présente des points faibles et des points forts. Un des points forts réside dans l'instrumentation conséquente de la grotte de Leye, enregistrant des données sur des années. Au niveau de l'apport des méthodes employées en laboratoire, nous soulignons l'intérêt du couplage de la pétrographie avec des analyses par spectrométrie Raman. La spectroscopie sur plasma induit par laser s'est avérée particulièrement efficace dans la détection des éléments d'intérêt Mg, Sr et Si, et se prête tout à fait à l'étude des spéléothèmes.

Le point faible concerne l'absence de suivi régulier de l'eau par des analyses géochimiques et isotopiques, qu'il s'agisse de l'eau d'infiltration, de condensation ou des précipitations à proximité de la grotte. À l'issue de cette étude, ce point apparaît comme la priorité

absolue pour améliorer la compréhension des mécanismes de genèse du mondmilch et des coralloïdes.

Du point de vue de l'instrumentation, rappelons que les conclusions extraites des cartographies LIBS sont très dépendantes de l'équipement utilisé. Le changement de matériel, ne serait-ce que par exemple au niveau du spectromètre et du capteur, peut conduire à améliorer les performances.

Un travail particulier a été réalisé sur l'évaluation d'instruments LIBS et XRF portables. Des difficultés, inhérentes au travail en milieu souterrain sont à prendre en considération et impliquent des précautions nécessaires pour réaliser des mesures. L'humidité relative proche de 100% est par exemple responsable de l'absorption du rayonnement laser pour la LIBS et gêne la collecte d'un signal optimal. Par ailleurs, la nécessité de réaliser des mesures sans contact sur le terrain dans la perspective de proposer un protocole aux conservateurs des grottes ornées, a permis de valider l'utilisation de l'équipement portable de X-Sort XHH02 dans ces conditions. Le développement d'une instrumentation automatisée, capable de gérer l'autofocus dans le cas de la LIBS, ou de garantir une distance identique pour chaque mesure dans le cas de la XRF, est une direction vers laquelle aller pour surmonter les difficultés liées au travail de terrain.

Les résultats des mesures XRF et LIBS *in situ*, identiques aux mesures de surfaces qui ont été menées en laboratoire avec les instruments portables, apportent des informations intermédiaires sur les matériaux. Sur le terrain, ces informations peuvent être collectées à grande échelle, au niveau d'une paroi ou d'une salle, de façon rapide et à bas coût. Le déploiement de ces techniques d'analyses dans la grotte de Leye n'a pas été une forte valeur ajoutée de ce travail d'un point de vue de la géologie, mais trouve son intérêt dans l'aide à l'échantillonnage. Rappelons que la XRF portable évaluée n'a pas permis de détecter le magnésium, ce qui présente un inconvénient majeur dans le cadre de notre

problématique. La qualité des données collectées est, ici encore, dépendante de l'instrumentation utilisée.

Au cours de ce travail, un nombre important de données a été généré et l'approche multivariée au niveau de leur traitement est recommandée. L'intérêt de cette approche a été illustré dans le cadre de la LIBS avec des données spectrales, et a pour vocation à être généralisée. Nous avons vu que l'utilisation des méthodes multiblocs peut s'avérer être très utile pour mettre en place une stratégie analytique. Des critères basés sur l'instrumentation en tant que telle, comme le diamètre d'analyse ou encore le type de spectromètre, contribuent aussi à la mise en place d'une stratégie analytique adaptée aux besoins formulés. Dans le cadre de l'application aux grottes ornées, la nature non invasive de l'analyse est à prendre en compte. Rappelons que selon l'instrumentation, la LIBS peut être considérée comme quasi non invasive, dans la mesure où les cratères d'ablation ne sont pas visibles sur la paroi.

Concluons sur l'apport de ce travail pour la conservation des grottes ornées. À l'issue de ce travail, il est d'ores et déjà possible de proposer aux conservateurs un protocole qui permet de reconnaître ces faciès calcitiques. En effet, si l'on considère qu'une cavité reste en grande partie un milieu inconnu, la stratégie peut consister dans un premier temps à identifier et à diagnostiquer. Par exemple, dans le cas où les observations visuelles ne permettent pas de distinguer si une zone blanche recouvrant la paroi correspond à du mondmilch ou à des moisissures, des mesures directes avec des techniques portables sont susceptibles d'apporter des éléments de réponse et ainsi améliorer la connaissance directement *in situ*. Ainsi, l'utilisation du microscope de terrain est la première étape préconisée, avant même la mise en œuvre de méthodes d'identification élémentaire comme la LIBS. Dans le cas où l'incertitude n'est pas levée à l'issue de ces deux étapes,

il faudra alors avoir recours, si possible, à un prélèvement pour des observations au microscope électronique à balayage.

Plus généralement, les techniques LIBS et XRF sont également adéquates pour confirmer des observations visuelles en validant la présence de certains éléments, comme par exemple le phosphore sur des coulées brunes, fréquentes dans les grottes car dues à la présence des chauves-souris. Finalement, l'apport de la mise en œuvre de mesures *in situ* est directement lié aux questions formulées en amont.

Pour autant, au-delà de l'identification des faciès, la cartographie de la paroi d'un point de vue géochimique permet d'accroître les connaissances, mais n'empêche pas, *in fine*, le développement des concrétions.

Maîtriser la compréhension de la genèse des concrétions, pour la transposer en terme de conservation des grottes ornées, nécessite au préalable d'établir un référentiel complet au niveau du bassin versant de la Vézère.

Annexes

Annexe 1. Légende associée à la fiche de terrain pour la description détaillée des faciès (réalisée par Mathieu Bosq).

LEGENDE DE LA FICHE DE TERRAIN

LEGENDE SUR LA TOPOGRAPHIE

	Encaissant (calcaire)		
	Sédiments d'origine gravitaire (blocs d'effondrement, éboulis)		Cône d'éboulis
	Alluvions karstiques s.l. (argiles, limons, sables, graviers, galets)		
	Spéléothèmes s.l. (plancher stalagmitique, coulée, draperie, fistuleuse, stalagmite, excentrique, disque, etc)		
	Stalagmite, piliers		Circulation hydrologique temporaire
	Gours et microgours		Circulation hydrologique permanente
	Voile de calcite		Soutirage
	F8 - Microorganismes (bactérien ou fongique)		
	F9 - Recouvrements organiques (mousse, tuf, lichen, algue)		Racines
	Coralloïde s.l.		
	Mondmilch s.l. hydraté (mou) ou sec (dur)		
	Vermiculatons		
	Corrosion		

A ————— A'

Coupe de profil (A-A')

↙ Pente (r) ↘ ↙ Pente (r) ↘

Vers le bas Vers le haut

Déclivité (en progressant depuis l'entrée)

CARACTERISATION DES FACIÈS DE PAROI

1) Types de coralloïdes

«Bouton»	«Chou-fleur»	«Botryoïde» ou autres
Indépendants	F1	F3
Coalescents	F2	F4
		F5
		F6

2) Types de supports

Encaissant	Sédiment	Voile de calcite	Concrétion
E	S	V	CR

3) Informations complémentaires (si besoin)

=	Alignement subhorizontal
F	2 ou plusieurs générations

4) Notation sur fiche de terrain

N°Faciès Alignement (optionnel)

1 (=) E

2 (=) S

3 (=) V

4 (=) CR

5 (=) CR

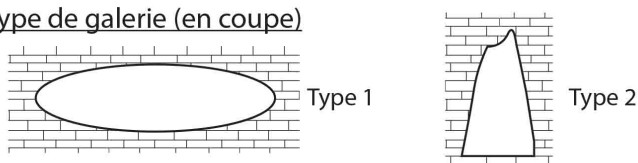
6 (=) CR

(F)F 2 ou plus générations (optionnel) Type de support

Autres faciès rencontrés

	F0 (Mondmilch)		F7 (vermiculations)
--	----------------	--	---------------------

Type de galerie (en coupe)

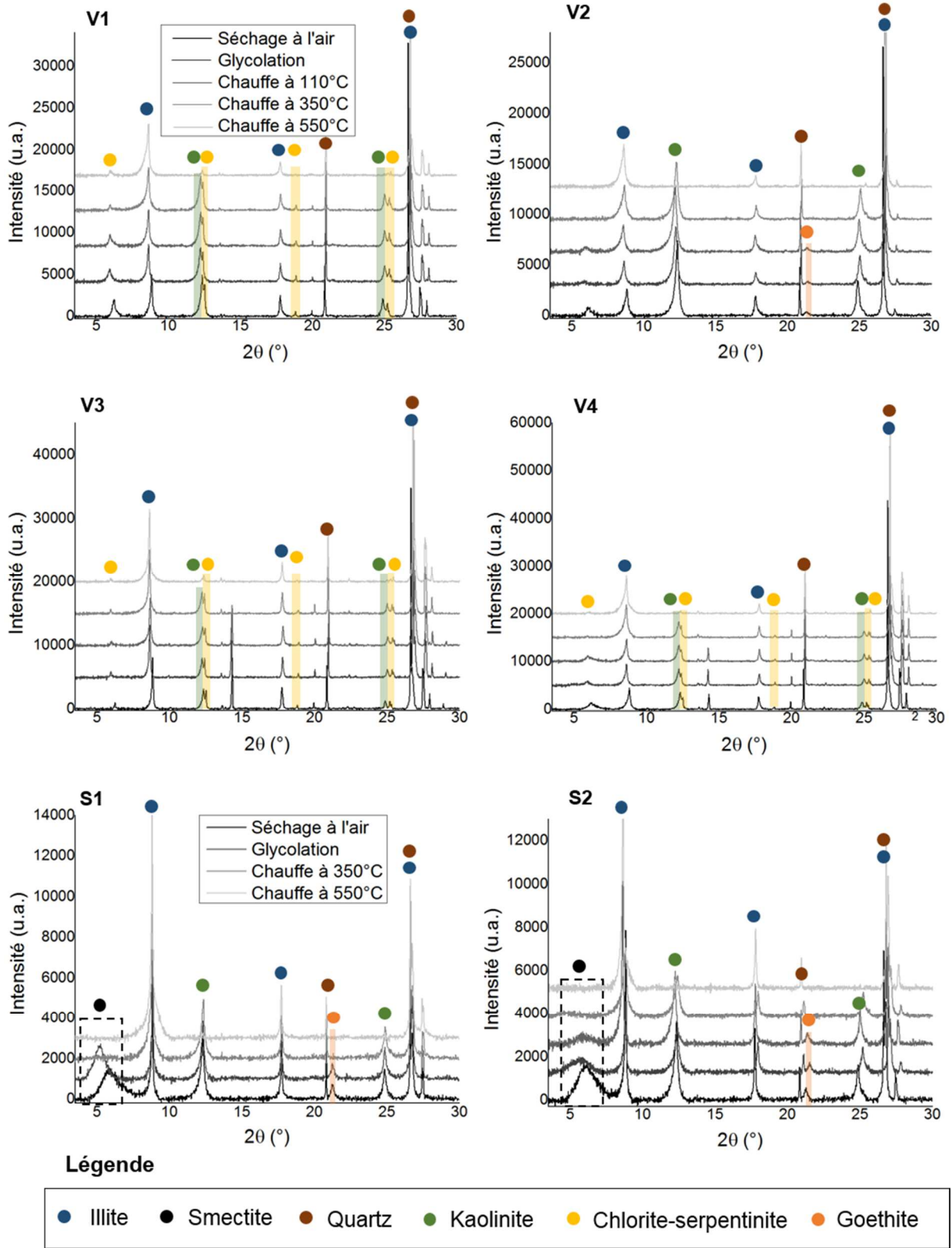


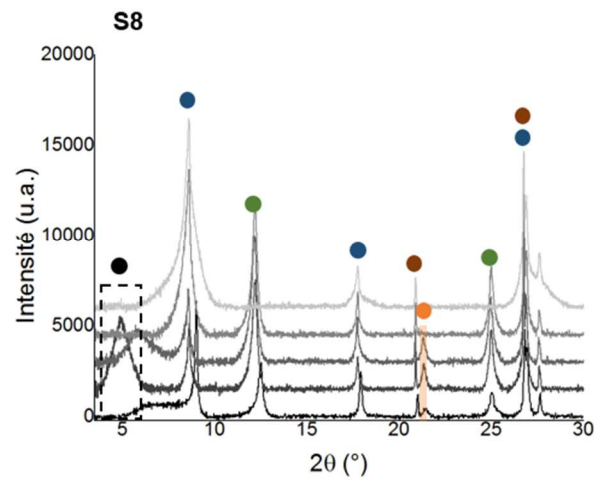
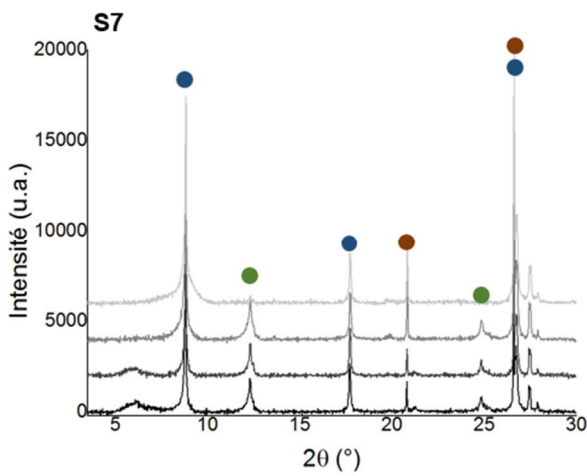
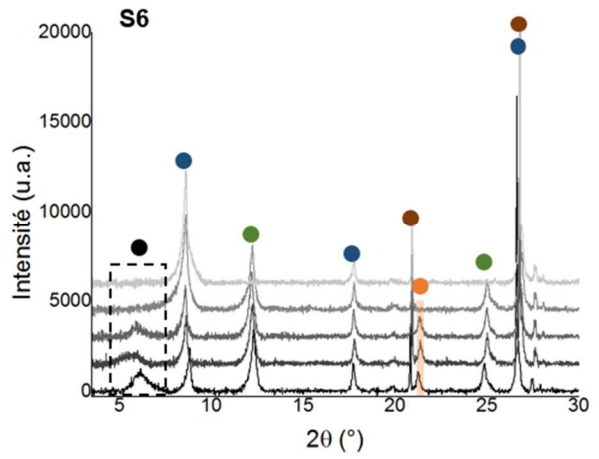
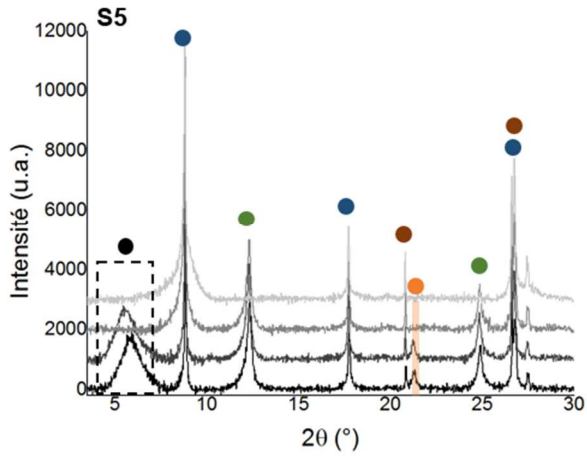
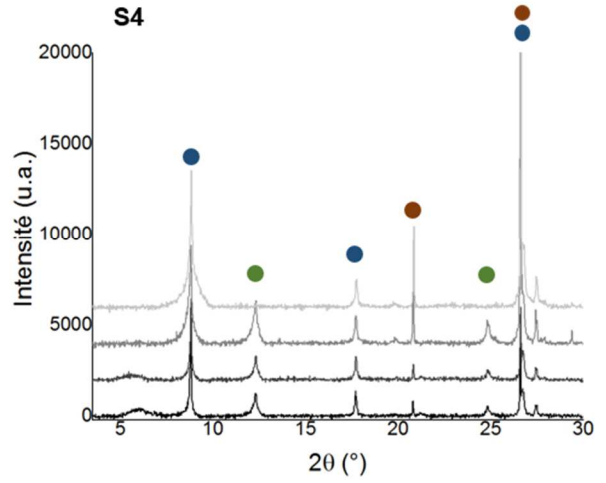
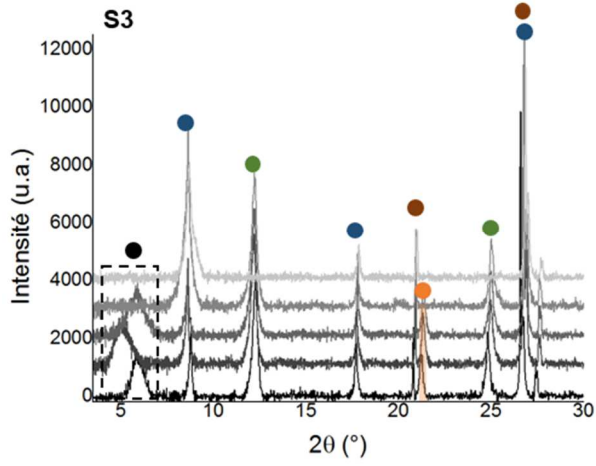
Annexe 2. Description des sédiments analysés.

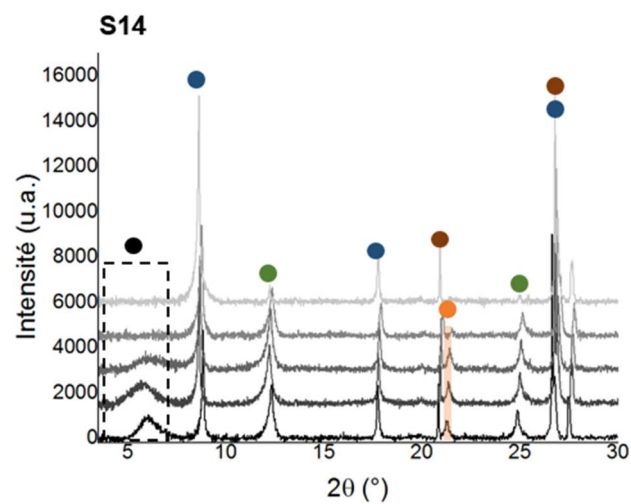
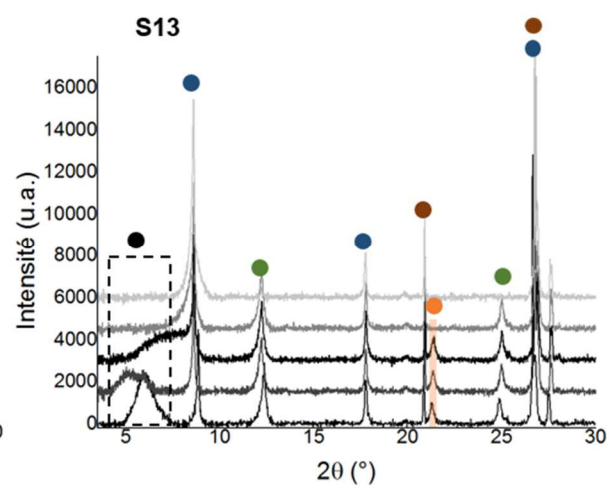
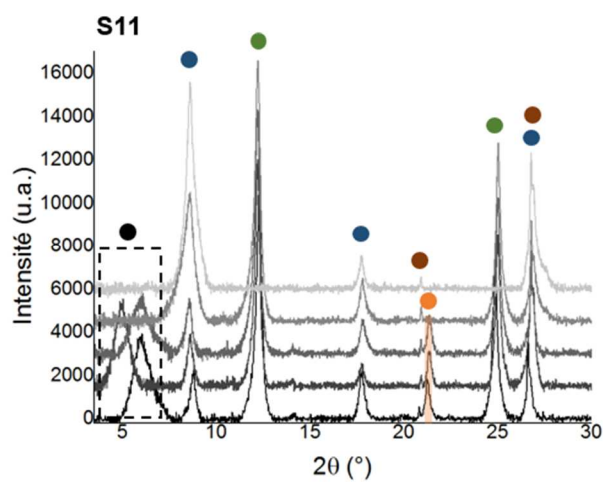
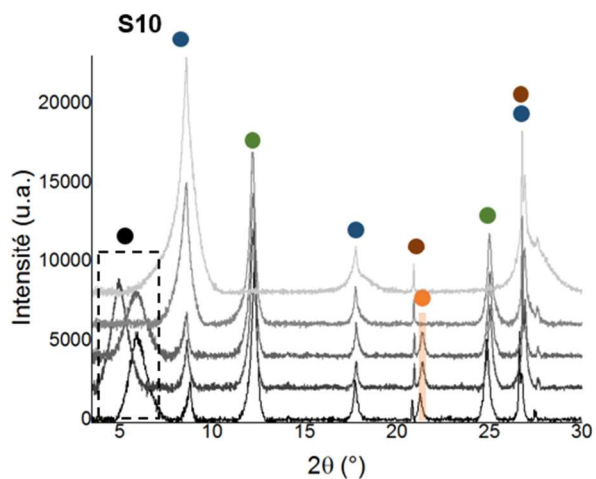
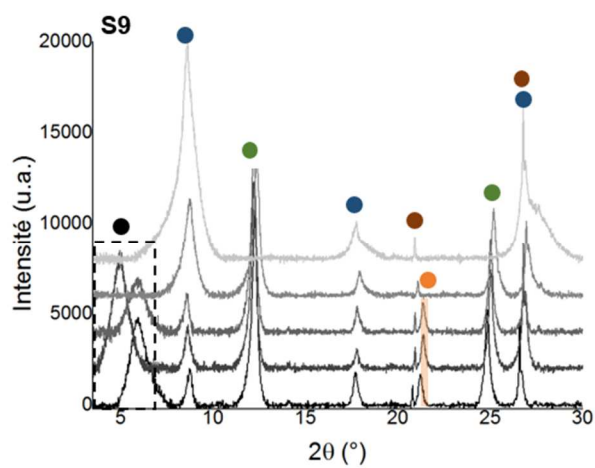
Échantillon	Localisation	Description terrain (M. Bosq)	
Sédiments prélevés dans la grotte de Leye			
S1	Leye, salle du Trône (paroi nord)	Argiles limoneuses ocre	
S2	Leye, salle du Trône (paroi sud)	Remplissage sablo-limoneux	
S3	Leye, salle du Trône (paroi sud)	Argile de remplissage	
S4	Leye, salle du Trône (paroi nord)	Argiles limoneuses ocre	
S5	Leye, salle du Trône (paroi nord)	Sables limoneux	
S6	Leye, salle du Trône (paroi nord)	Alternance de lits sablo-limoneux et limono-argileux beige à ocre	
S7	Leye, salle du Trône (paroi sud)	Argile de remplissage sous calcite	
S8	Leye, grande diaclase	Lit limoneux-sableux	
S9	Leye, grande diaclase	Argiles limoneuses brunes	
S10	Leye, grande diaclase	Argiles limoneuses brunes	
S11	Leye, grande diaclase	Sables moyens à fins à stratifications entrecroisées	
S12	Leye, grande diaclase	Remplissage sablo-limoneux à graviers et galets	
S13	Leye, galerie froide	Argile de remplissage	
S14	Leye, Palier (à la sortie du méandre)	Argiles limoneuses	
Blocs calcaires prélevés dans la grotte de Leye			
B6	Leye, Cathédrale, bloc basculé	Ecaille prélevée au niveau d'un interbanc marneux	
B7	Leye, Cathédrale, grand bloc basculé	Bloc calcaire	
B8	Leye, Galerie Froide	Banc de calcaire jaunâtre très altéré	
B9	Leye, Galerie Froide	Banc situé juste en dessous de B8	
Echantillon	Localisation	Type de dépôt (d'après la carte géologique)	Description (M. Bosq)
Sédiments prélevés à l'extérieur			
V1	Au-dessus de la grotte, prélevés lors du creusement de la tranchée	Sables de plateau	Sables brun-jaune compacts
V2		Altérites de plateau	Argiles rouges compactes

V3	Au-dessus de la grotte, prélevés lors du creusement de la tranchée	Eolien	Sables brun-jaune compacts Limons gris-beige
V4		Eolien	Limons gris brun
M1	Manaurie	Sables éocènes	Sables ocre à gravillons
M2	Manaurie	Sables éocènes	Sables argileux blanchâtres à gravillons
M3	Manaurie	Sables éocènes	Sables ocre à gravillons
M4	Manaurie	Sables éocènes	Sables argileux blanchâtres à gravillons
T1	Les Eyzies de Tayac	Terrasse alluviale de la Vézère	Sables-argileux roses
C1	Calais	Sables éocènes	Limons argileux ocres à silex
Ba1	Bardenat	Sables de plateau	Sables rouges
Ba2	Bardenat	Sables de plateau	Sables rouges
Ba3	Bardenat	Colluvions	Remplissage karstique de sables rouges à gélifracfs calcaire
Ba4	Bardenat	Colluvions	Remplissage karstique de sables rouges à gélifracfs calcaires
Ci3	Cimetière d'Allas	Colluvions	Remplissage karstique rouge
B1	Beune	Alluvions actuelles de la Beune	Ruisseau Petite Beune
B2	Beune	Alluvions actuelles de la Beune	Ruisseau Puymartin
B3	Beune	Alluvions actuelles de la Beune	Affluent Grande Beune
B4	Beune	Alluvions actuelles de la Beune	Affluent Grande Beune
Vd1	Verdier	Terrasse de la Beune	Lentille sableuse
Vd2	Verdier	Terrasse de la Beune	Lentille sableuse
Vd3	Verdier	Terrasse de la Beune	Diamicton à support clastique
Vd4	Verdier	Terrasse de la Beune	Diamicton à support clastique
Calcaires prélevés à l'extérieur			
Ba5	Bardenat	Calcaire coniacien supérieur	Bloc calcaire
Ci1	Cimetière d'Allas	Calcaire fantômisé coniacien supérieur	-
Ci2	Cimetière d'Allas	Calcaire fantômisé coniacien supérieur	-

Annexe 3. Diffractogrammes sur lames orientées des sédiments analysés. La position des pics caractéristiques permet l'identification des différentes familles d'argiles d'après Moore et Reynolds (1989).





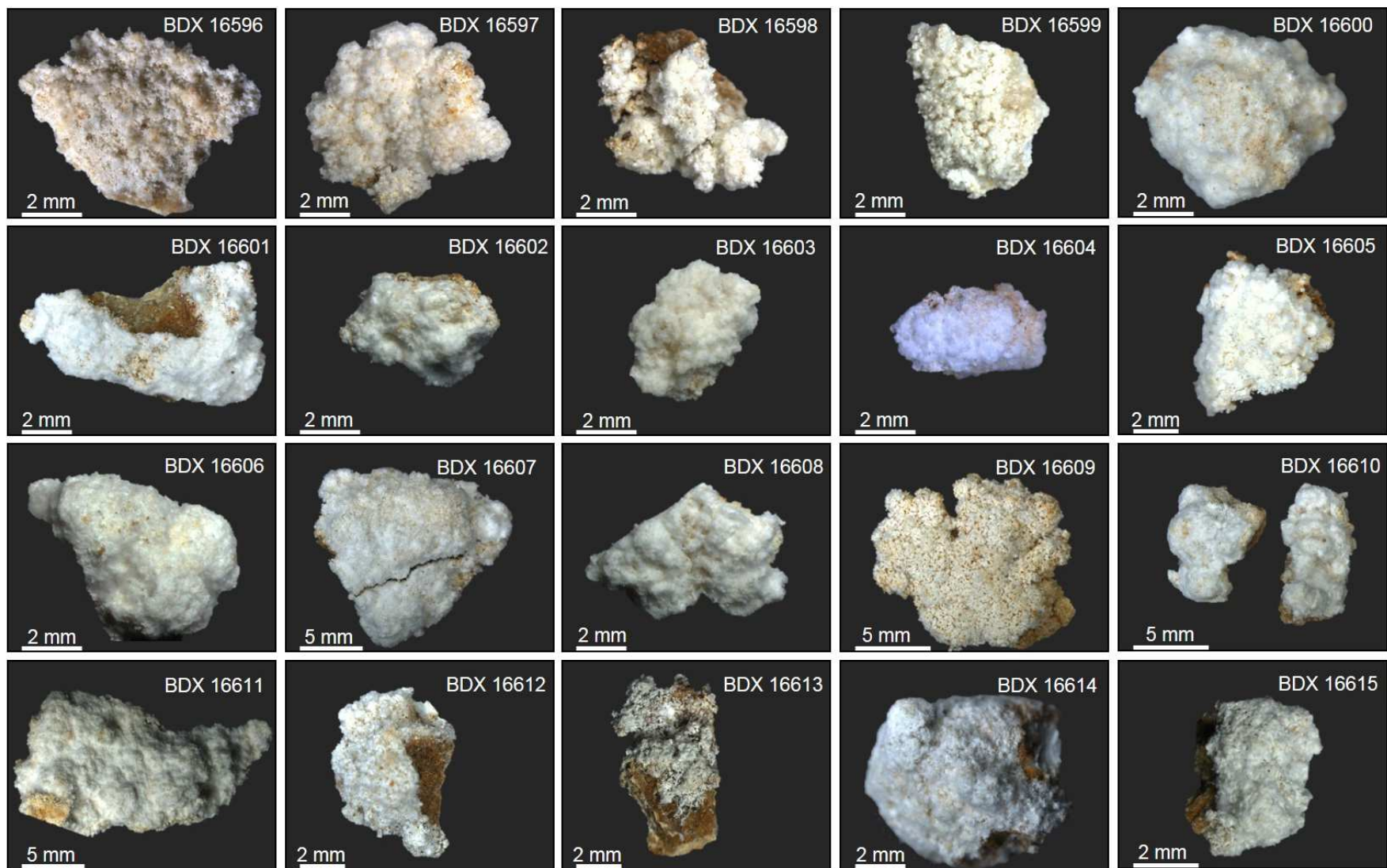


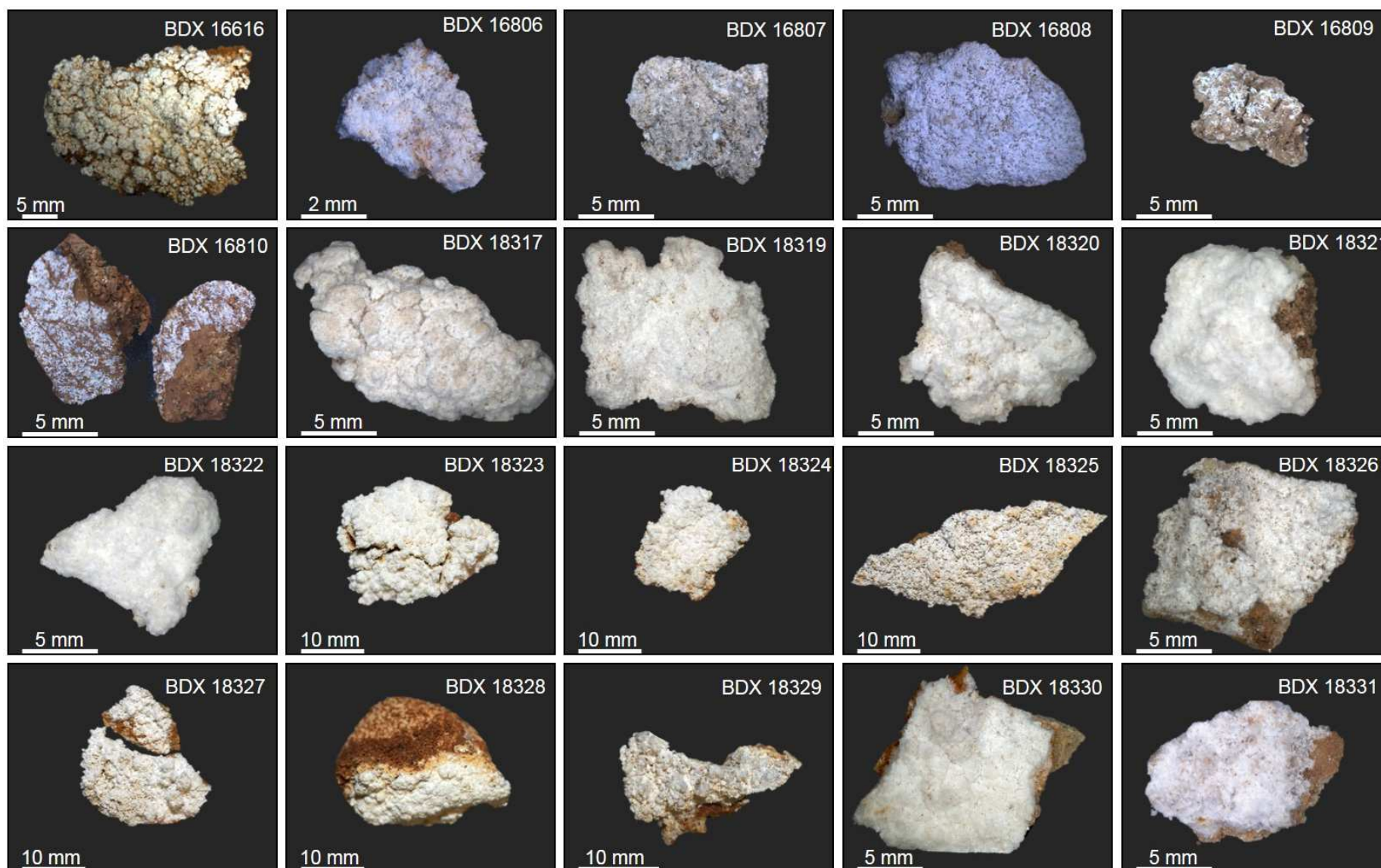
Annexe 4. Variabilité macroscopique du mondmilch de la Salle du Trône.

Echantillon	Support	Description macroscopique	Epaisseur (mm)
BDX 16596	Calcaire avec revêtement de calcite brun	Très petits bourgeons	1
BDX 16597	Calcite	Faciès en bourgeons de 1 à 3 mm	2
BDX 16598	Calcaire avec revêtement de calcite brun	Bourgeons coalescents	1.5
BDX 16599	Calcite	Petits bourgeons	<1
BDX 16600	Galets de remplissage	Bourgeons coalescents et lisses	<1
BDX 16601	Calcaire avec revêtement de calcite brun	Petits bourgeons	<1
BDX 16602	Calcaire avec revêtement de calcite brun	Bourgeons	2
BDX 16603	Argile	Petits bourgeons	>5
BDX 16604	Argile	Bourgeons coalescents	<1
BDX 16605	Argile	Bourgeons coalescents et lisses	<1
BDX 16606	Calcaire et film argileux	Gros bourgeons	5
BDX 16607	Calcaire et film argileux	Bourgeons coalescents	1
BDX 16608	Argile	Bourgeons coalescents	2
BDX 16609	Calcaire et film argileux	Petits bourgeons coalescents	2
BDX 16610	Calcaire et film argileux	Petits bourgeons coalescents	2.5
BDX 16611	Calcaire et film argileux	Bourgeons coalescents et lisses	<1
BDX 16612	Calcite	Petits bourgeons	<1
BDX 16613	Calcaire avec revêtement de calcite brun	Petits bourgeons	<1
BDX 16614	Calcite	Petits bourgeons	<1

BDX 16615	Calcaire avec revêtement de calcite brun	Bourgeons coalescents et lisses	<1
BDX 16616	Argile	Très gros bourgeons	<1
BDX 16806	Argile	Petits bourgeons	1
BDX 16807	Argile	Petits bourgeons	<1
BDX 16808	Calcaire et film argileux	Petits bourgeons	<1
BDX 16809	Calcaire et film argileux	Petite colonie de bourgeons	<1
BDX 16810	Argile	Revêtement gris pelliculaire	<1
BDX 18317	Calcaire et film argileux	Gros bourgeons	2
BDX 18319	Argile	Petits bourgeons coalescents et lisses	<1
BDX 18320	Calcaire et film argileux	Gros bourgeons	3
BDX 18321	Argile	Petits bourgeons coalescents et lisses	2
BDX 18322	Calcaire avec revêtement de calcite brun	Petits bourgeons coalescents et lisses	1
BDX 18323	Calcaire et film argileux	Gros bourgeons	1
BDX 18324	Argile	Petits bourgeons	2
BDX 18325	Calcaire et film argileux	Très petits bourgeons	<1
BDX 18326	Calcaire et film argileux	Très petits bourgeons	<1
BDX 18327	Calcaire avec revêtement de calcite brun	Très petits bourgeons	<1
BDX 18328	Galets de remplissage	Petits bourgeons	1
BDX 18329	Calcaire et film argileux	Petits bourgeons	2
BDX 18330	Calcaire et film argileux	Gros bourgeons	1
BDX 18331	Calcaire avec revêtement de calcite brun	Calcaire avec revêtement de calcite brun	1

Annexe 5. Prélèvements de mondmilch. (Planche 1 : prélèvements BDX 16596 à BDX 16615 ; planche 2 : prélèvements BDX 16616 ; BDX 16806 à BDX 16810 ; BDX 18317 à BDX 18331) Clichés P. Thuliez et L. Bassel.





Annexe 6. Microbiologie.

Les prélèvements ont été réalisés dans des conditions stériles à l'aide de scalpels jetables et de spatules nettoyées à l'éthanol pour éviter toute contamination (environ 5mL de matière par échantillon). La localisation des prélèvements de mondmilch sur la paroi Nord de la Salle du Trône est présentée figure 69.

Les prélèvements ont tous été stockés dans des tubes stériles de 15 mL fournis par l'IRNAS puis envoyés dans les 3h suivant les prélèvements afin d'y être réceptionné dès lendemain. À l'IRNAS, entre la réception et le démarrage des analyses, les prélèvements ont été conservés à -80°C.

Le tableau 19 décrit chacun des échantillons.

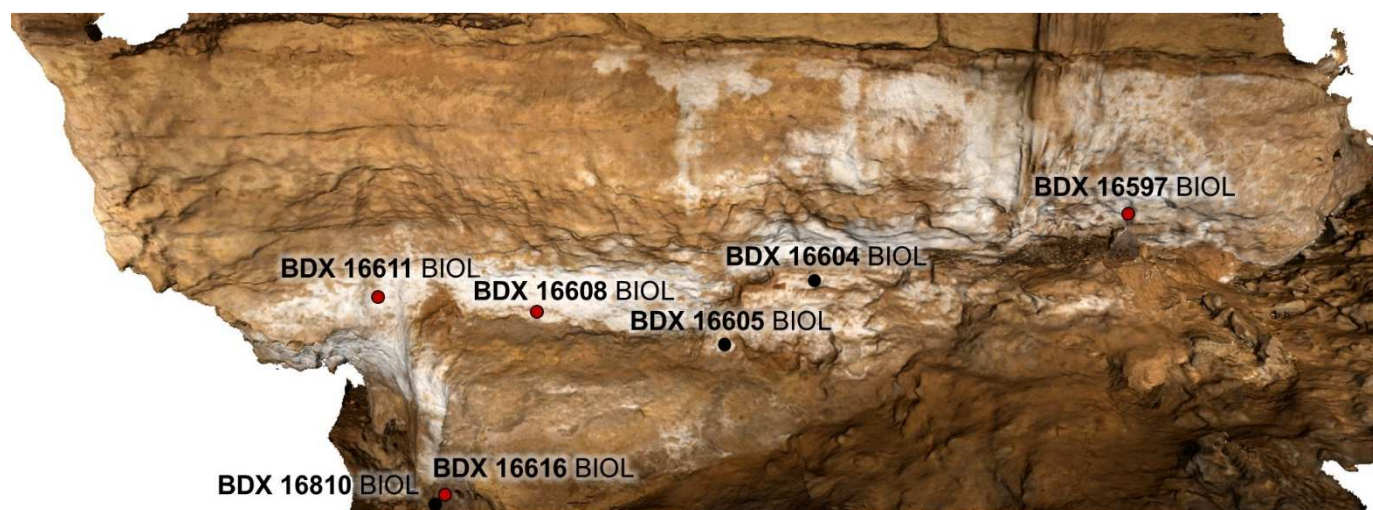


Figure 69. Grotte de Leye. Paroi Nord de la Salle du Trône. Localisation des prélèvements de mondmilch effectués le 5 février 2015 (en rouge, les échantillons pour lesquels l'ARN ribosomique 16S a été observé).

















Nom échantillon	Description	Photos	
		Avant	Après
BDX 16597 BIOL	Revêtement blanc meringué. Faciès en bourgeons coalescents. Epaisseur revêtement biomin: 1.5 mm Support: calcaire et revêtement de calcite brune.		
BDX 16604 BIOL	Revêtement blanc meringué. Faciès en bourgeons coalescents. Epaisseur du revêtement: jusqu'à 2 mm. Support: argile et revêtement jaune.		
BDX 16605 BIOL	Revêtement blanc meringué. Faciès en bourgeons coalescents. Epaisseur du revêtement inframillimétrique. Support: argile et revêtement jaune discontinu.		
BDX 16608 BIOL	Revêtement blanc meringué. Faciès en bourgeons coalescents. Epaisseur du revêtement: 2mm Support: argile et revêtement jaune.		
BDX 16611 BIOL	Revêtement blanc meringué. Faciès en bourgeons coalescents assez lisses. Epaisseur du revêtement inframillimétrique. Support: calcaire et film argileux.		
BDX 16616 BIOL	Revêtement blanc meringué. Faciès en très petits bourgeons discontinus. Epaisseur revêtement: biominéralisation pelliculaire. Support: argile.		
BDX 16810 BIOL	Revêtement gris. Epaisseur: inframillimétrique. Support: argile.		
BDX 15278 BIOL	Coralloïde. Support: encaissant calcaire recouvert d'un voile de calcite.		

Tableau 19. Prélèvements destinés aux analyses microbiologiques.

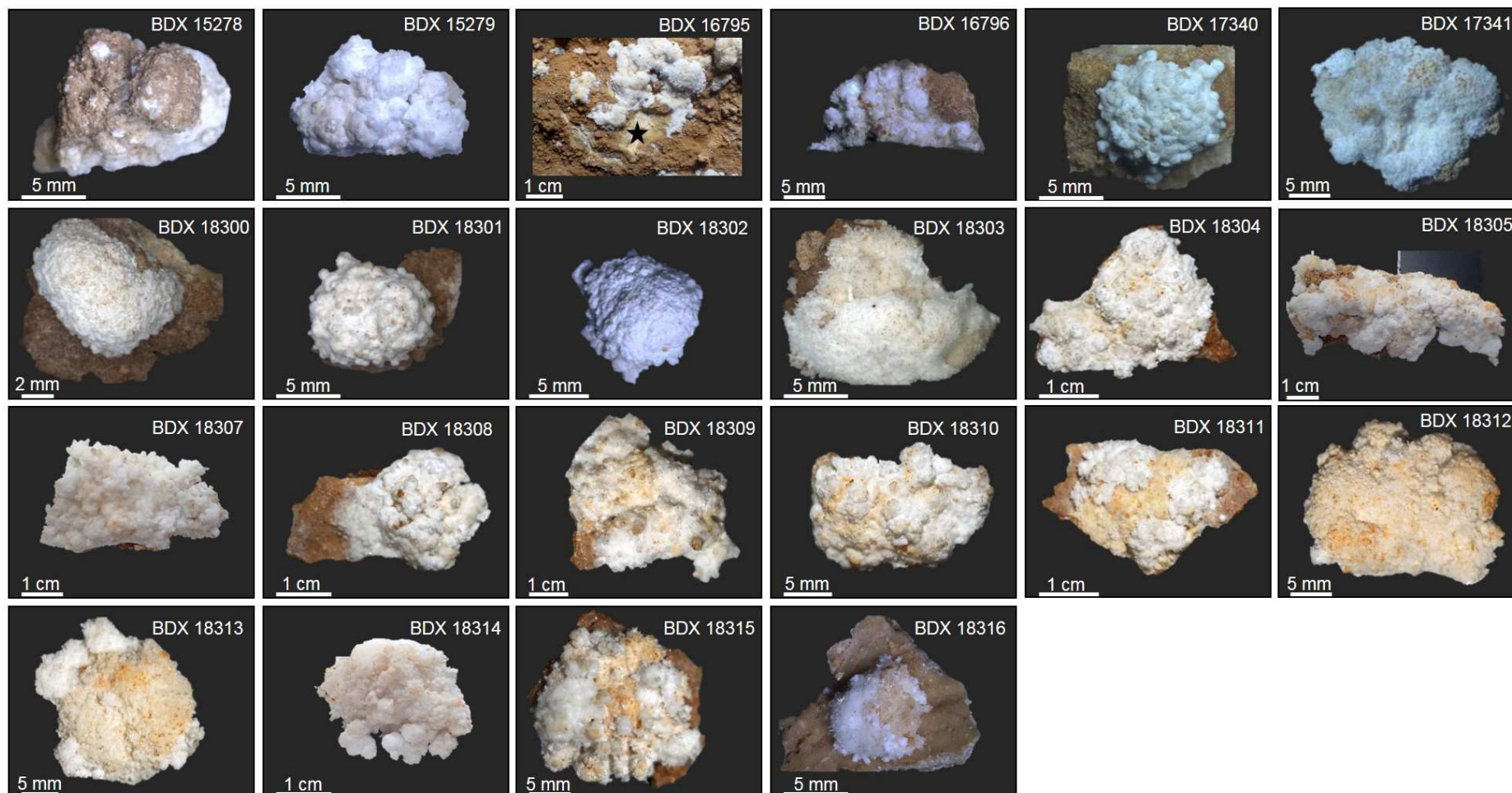
Annexe 7. Variabilité macroscopique des coralloïdes de la Salle du Trône de Leye.

Dans le tableau, les micro-faciès de surface sont renseignés de la façon suivante : F pour les structures en feuillets, L pour le micro-faciès d'aspect lisse, M pour celui qualifié de mamelonné et C pour les cristaux de calcite de petite taille.

Echantillon	Support	Description macroscopique	Epaisseur (mm)	Deux générations	Faciès de surface
BDX 15278	Calcaire avec voile de calcite discontinu	Type chou-fleur à surface régulière. Jaune-orange et blanc	11	Oui	F ; L
BDX 15279	Calcaire avec voile de calcite	Type chou-fleur à surface régulière. Crème et blanc	8	Oui	C ; L ; M
BDX 16795	Calcaire avec voile de calcite	Type chou-fleur à surface régulière. Crème et blanc	6	Pas d'échantillon brut	
BDX 16796	Calcaire avec voile de calcite	Type chou-fleur à surface régulière. Crème et blanc	14	Oui	C ; F ; M
BDX 17340	Calcaire	Type bouton. Crème et blanc	5	Oui	C ; L ; M
BDX 17341	Calcaire avec voile de calcite discontinu	Type chou-fleur à surface aciculaire. Jaune et blanc	6	Oui	F ; M
BDX 18300	Calcaire et film argileux	Type bouton. Blanc	5	Oui	C ; L ; M
BDX 18301	Calcaire	Type bouton. Blanc	4	Non	C ; M
BDX 18302	Calcaire	Type bouton. Blanc	5	Pas d'échantillon brut	
BDX 18303	Calcaire et film argileux	Type chou-fleur à surface aciculaire. Jaune et blanc	4	Oui	F ; L
BDX 18304	Calcaire avec film argileux et voile de calcite	Type chou-fleur à surface régulière. Crème et blanc	7	Oui	C ; M
BDX 18305	Calcaire avec film argileux et voile de calcite	Type chou-fleur à surface régulière. Blanc	6	Oui	C ; L ; M
BDX 18307	Calcaire avec voile de calcite	Type chou-fleur à surface régulière. Crème et blanc	10	Non	C ; M
BDX 18308	Calcaire avec film argileux et voile de calcite	Type chou-fleur à surface régulière. Crème et blanc	10	Non	C ; M
BDX 18309	Calcaire avec voile de calcite	Type chou-fleur à surface régulière. Jaune et blanc	5	Oui	C ; L ; M
BDX 18310	Calcaire avec voile de calcite	Type chou-fleur à surface régulière. Jaune-orange et blanc	6	Oui	C ; M

BDX 18311	Calcaire avec film argileux et voile de calcite	Type chou-fleur à surface régulière. Jaune et blanc	8	Oui	F
BDX 18312	Calcaire avec voile de calcite	Type chou-fleur à surface régulière. Jaune et blanc	4	Oui	C ; F
BDX 18313	Calcaire avec voile de calcite	Type chou-fleur à surface régulière. Jaune et blanc	5	Oui	C ; F
BDX 18314	Calcaire avec voile de calcite	Type chou-fleur à surface régulière. Crème et blanc	6	Non	C ; F ; M
BDX 18315	Calcaire avec film argileux et voile de calcite	Type chou-fleur à surface régulière. Jaune et blanc	7	Oui	C ; F
BDX 18316	Calcaire avec voile de calcite	Type bouton. Jaune-orange et blanc	3	Oui	C ; M

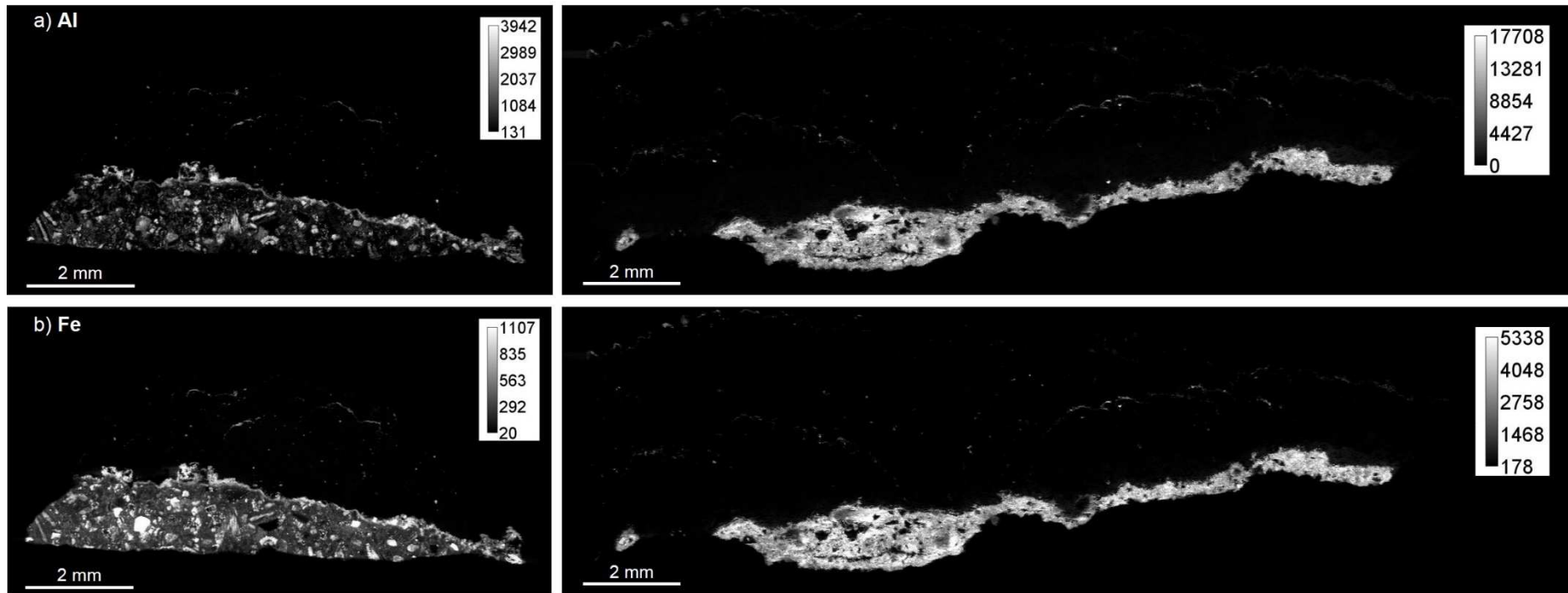
Annexe 8. Prélèvements de coralloïdes (prélèvements BDX 15278 ; BDX 15279 ; BDX 16795 ; BDX 16796, BDX 17340, BDX 17341, BDX 18300 à BDX 18316). Clichés P. Thuliez et L. Bassel.

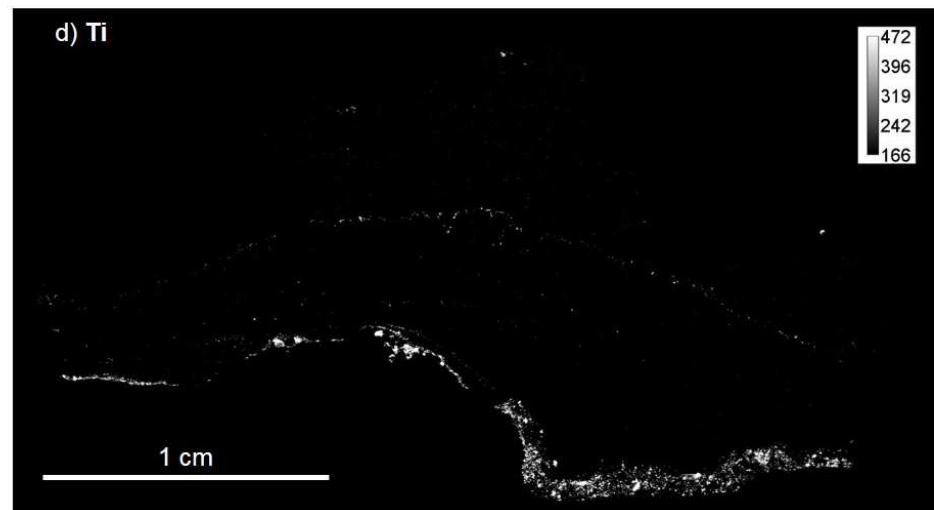
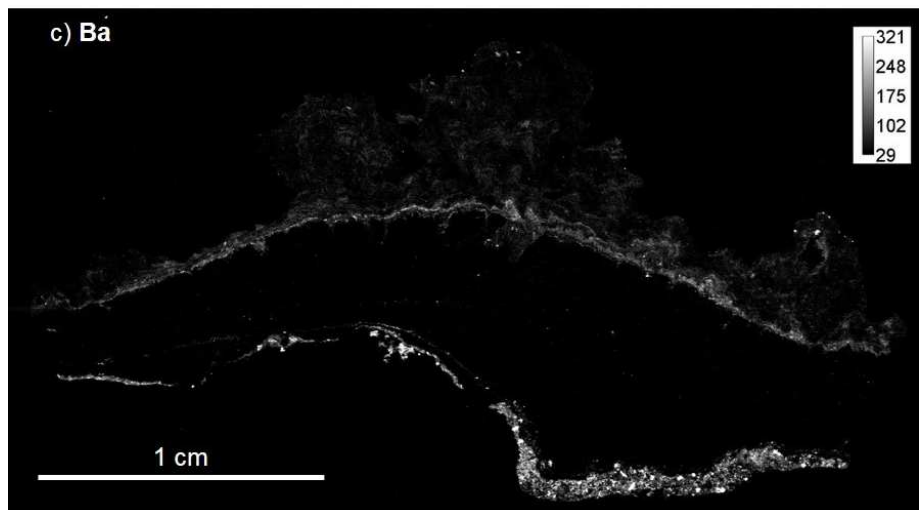
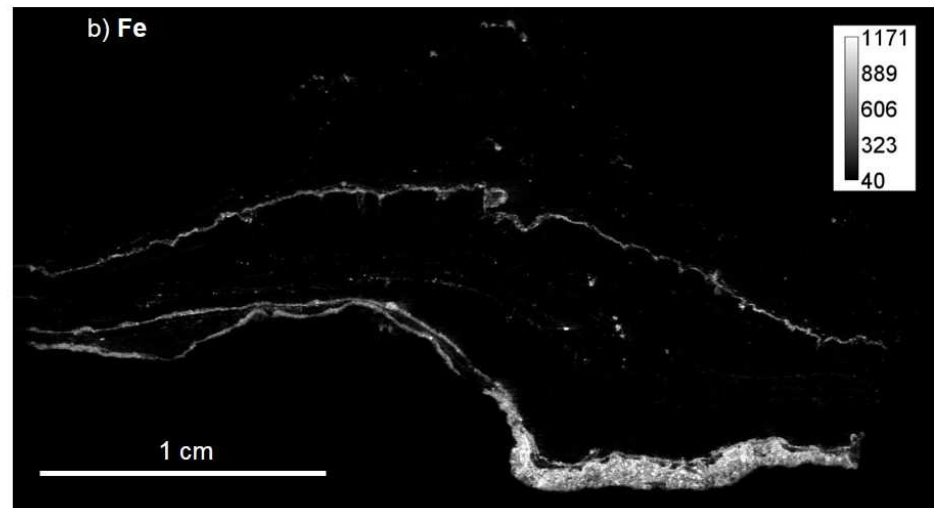
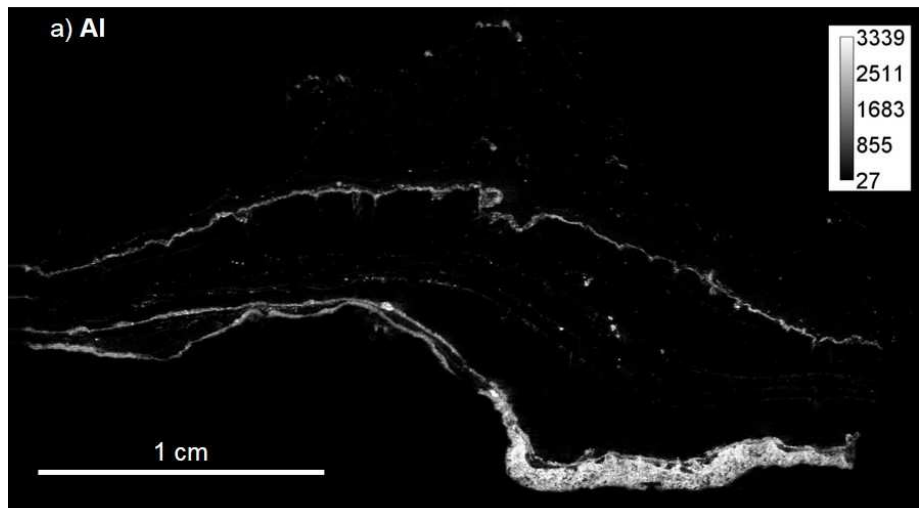


Annexe 9. Cartographies élémentaires en coupe obtenues par LIBS.

Première page, échantillons type « bouton » BDX 17340 (à gauche) et type « chou-fleur » à surface aciculaire BDX 17341 (à droite).
Seconde page, échantillon type « chou-fleur » BDX 16796.

a) Cartographie de l'aluminium (Al I à 309,27 nm) ; b) Cartographie du fer (Fe I à 302,06 nm) ; c) Cartographie du baryum (Ba II à 455,40 nm) ; d) Cartographie du titane (Ti I à 453,32 nm). Pour chaque élément, le signal représenté en nuances de gris est l'intensité nette, c'est-à-dire après soustraction de la ligne de base. Les échelles de couleur représentent la valeur minimum en noir, correspondant au bruit de fond, et la valeur maximale en blanc.





Listes des figures

Figure 1. Ancrage des différents programmes de recherche mentionnés dont l'objectif commun à long terme est de comprendre l'écosystème souterrain afin d'obtenir un système expert au service de l'archéologie pariétale et de la conservation des grottes ornées (d'après Ferrier <i>et al.</i> 2016).....	9
Figure 2. Classification des différentes morphologies d'aiguilles de calcite proposée par Verrechia et Verrechia (1994).	32
Figure 3. Modèle de formation du mondmilch proposé par Cañaveras <i>et al.</i> 2006 : a) première étape de colonisation microbienne ; b) étape intermédiaire d'effondrement de la structure ; c) dernière étape d'encroûtement.	36
Figure 4. Fabriques cristallines : a) colonnaire allongée ; b) colonnaire aciculaire ; c) colonnaire microcristalline ; d) dendritique ; e) mosaïque. D'après Couchoud 2006.....	40
Figure 5. Localisation des cavités prospectées au sein des cavités karstiques du bassin versant de la Vézère (d'après Aujoulat, 2002).	55
Figure 6. a) Arbre de décision pour l'abondance du mondmilch ; b) Détermination du critère de coupure optimal.....	63
Figure 7. Représentation de la répartition géographique de l'abondance du mondmilch en fonction de la nature de l'encaissant.	65
Figure 8. Importance des variables en % pour l'arbre de décision avec comme variable à expliquer la présence de mondmilch.	66
Figure 9. Arbre optimal de décision pour la présence des coralloïdes avec 4 feuilles terminales.	67

Figure 10. Représentation de la répartition géographique de la présence des coralloïdes. a) Sur l'ensemble des cavités en fonction du profil longitudinal ; b) Sur le sous-groupe des cavités dont le profil longitudinal n'est pas descendant, en fonction du concrétionnement actif.	68
Figure 11. Importance des variables en %. a) Arbre expliquant la présence des coralloïdes ; b) Arbre expliquant l'abondance des coralloïdes.	69
Figure 12. Arbre de décision pour l'abondance des coralloïdes.	70
Figure 13. Projection sur les dimensions 1-2 des 20 modalités les plus contributives (données centrées).	75
Figure 14. Répartition des cavités karstiques du bassin versant de la Vézère ainsi que des grottes ornées et localisation de la grotte de Leye (d'après Aujoulat, 2002).....	84
Figure 15. Topographie de la grotte de Leye.	85
Figure 16. Répartition des faciès coralloïdes et mondmilch dans la grotte de Leye et localisation de la Salle du Trône (encadré noir), lieu d'étude privilégié.	86
Figure 17. Variabilité des supports du mondmilch à l'échelle de la grotte. a) et b) Sur sédiments dans la grande Diaclase (point 21 fig.16) ; c) et d) Sur voile de calcite dans la grande Diaclase (point 30 fig.16) ; e) et f) Sur concrétions au niveau des gours (point 15 fig.16) ; g) et h) Sur encaissant et voile de calcite dans la Galerie froide (point 9 fig.16). Clichés L. Bassel.....	88
Figure 18. Les deux types de coralloïdes présents dans la grotte de Leye, au niveau de l'alcôve de la Salle du Trône (point 40 de la figure 16). a) Type « bouton » ; b) Type « chou-fleur » coalescent à surface aciculaire. Clichés L. Bassel.....	89
Figure 19. Variabilité du faciès coralloïdes à l'échelle de la grotte. a) et b) Coralloïdes de type « chou-fleur » coalescents sur voile de calcite dans la grande Diaclase (point 29 fig.16) ; c) et d) Coralloïdes de type « chou-fleur » indépendants sur voile de calcite dans la grande Diaclase (point 19 fig.16) ; e) et f) Coralloïdes de type « chou-fleur »	

coalescents sur voile de calcite dans la Galerie froide (point 7 fig.16). Clichés L. Bassel.	90
Figure 20. Photographie de la salle du trône avec le mondmilch présent sur la paroi nord (à gauche) et les coralloïdes présents sur la paroi sud (à droite). Cliché et montage S. Konik.	91
Figure 21. Position en juin 2017 de l'ensemble des capteurs de température et de CO ₂ répartis dans la grotte de Leye. (Lacanette 2016).....	96
Figure 22. Évolution de la température et du taux de CO ₂ entre septembre 2011 et juillet 2015. (Lacanette 2016).	96
Figure 23. Comparaison de l'évolution de la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur avec celle du taux de CO ₂ entre le 20 et le 30 septembre 2014. (Lacanette 2016).....	98
Figure 24. Localisation des prélèvements d'eau dans la grotte de Leye. Les chiffres correspondent aux emplacements des prélèvements : 1 fait référence aux Gours 1 ; 2 aux Gours 2 et 3 à la station n°2.	101
Figure 25. Représentation graphique du faciès chimique des eaux d'infiltration de la grotte de Leye. a) Diagramme de Schoeller Berkloff (concentrations en échelle logarithmique) ; b) Diagramme de Piper (les triangles à gauche et à droite représentent respectivement les cations et les anions, le losange synthétise le faciès global).	104
Figure 26. Représentation des analyses de l'eau d'infiltration de la grotte de Leye dans le repère (-log (PCO ₂ eq ; ISc)). Les données de la source de Farfal, exutoire principal du système hydrogéologique de la grotte de Cussac, sont indiquées à titre de comparaison (données issues de Peyraube 2011).....	105
Figure 27. Images en coupe des coralloïdes échantillonnés pour les datations et localisation des prélèvements. a) et b) Coralloïdes de la grotte de Leye ; c) Coralloïde de la grotte des Endrevies ; d) Coralloïde de la grotte Kléber.....	108

Figure 28. Évolution au cours du temps du $\delta^{18}\text{O}$ de la carotte glaciaire NGRIP (trait noir) et du niveau moyen des mers (trait bleu) avec les âges U/Th obtenus sur les coralloïdes. Les chiffres correspondent aux stades isotopiques, les bornes sont données d'après Martinson *et al.* (1987). La mention SMOV signifie que la valeur de référence utilisée pour le calcul des rapports isotopiques est le Vienna Standard Mean Ocean Water. a) Ensemble des âges U/Th obtenus sur les coralloïdes ; b) Zoom sur la fenêtre délimitée par les pointillés en a).....116

Figure 29. Localisation des prélèvements des échantillons destinés aux analyses isotopiques le long de la coupe du coralloïde BDX 16796. Cliché E. Régnier.124

Figure 30. Localisation des verres de montre dans la grotte de Leye et photographies des verres de montre après 1 an de dépôt. Clichés L. Bassel.124

Figure 31. Evolution temporelle des rapports isotopiques en fonction de la distance par rapport à la base de l'échantillon. a) et b) respectivement les coralloïdes BDX 16796 et 18306 de la grotte de Leye ; c) de la grotte des Endrevies ; d) de la grotte Kléber.....126

Figure 32. $\delta^{13}\text{C}$ en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ pour chacun des coralloïdes. a) et b) respectivement les coralloïdes BDX 16796 et 18306 de la grotte de Leye ; c) de la grotte des Endrevies ; d) de la grotte Kléber. Les droites en pointillés correspondent à des régressions linéaires.127

Figure 33. Comparaison des rapports isotopiques mesurés sur les coralloïdes par rapport à des données publiées et en accès libre (Genty *et al.* 2006, Caddeo *et al.* 2015).....128

Figure 34. Analyses isotopiques sur les verres de montre. a) Evolution spatiale des rapports isotopiques en fonction de la distance au centre du verre de montre ; b) $\delta^{18}\text{O}$ en fonction du $\delta^{13}\text{C}$ pour chacun des verres de montre.129

Figure 35. Mesures isotopiques δD en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau d'infiltration de la grotte de Leye comparée à la droite météorique locale actuelle correspondant au site du Mas en Dordogne (Genty *et al.* 2014, données D. Genty non publiées).131

Figure 36. Modèle de formation des coralloïdes subaériens à partir des données isotopiques sur différents types de spéléothèmes (d'après Caddeo *et al.* 2015, avec l'autorisation des auteurs).136

Figure 37. Principe de l'analyse LIBS basée sur l'interaction laser matière avec quatre étapes distinctes : focalisation du laser sur l'échantillon, vaporisation de l'échantillon, formation du plasma, désexcitation des ions suivie d'une émission d'un rayonnement UV-VIS caractéristique.	153
Figure 38. Cratères d'ablations réalisés avec l'instrument portable EasyLIBS sur un échantillon d'acier. Clichés A. Queffelec et L. Bassel.....	154
Figure 39. Analyses ComDim sur la matrice de 41 observations et 4506 variables. a) Première composante ; b) Deuxième composante. Les scores représentent les échantillons et les loadings les variables.....	160
Figure 40. Interface du plug-in de géoréférencement 3D dans Meshlab. La partie commandes (à gauche), permet de réaliser les requêtes simples ou multiples qui s'affichent sur le modèle 3D de la paroi (à droite).	162
Figure 41. Délimitation des quatre bancs observés dans la Salle du Trône au niveau de la paroi nord et localisation des prélèvements de l'encaissant.	165
Figure 42. Localisation des prélèvements de sédiments et de roche encaissante analysés. a) Dans la grotte de Leye ; b) Prélèvements extérieurs sur fond géologique simplifié. Le code couleur différencie les types de dépôt selon les dénominations et les conventions des cartes géologiques du Bugue et de Sarlat-La-Canéda (Karnay <i>et al.</i> 1999, Capdeville et Rigaud, 1987).	170
Figure 43. Diagramme des textures (construit avec la nomenclature de l'USDA (Collectif, 1951)) des 13 échantillons analysés. Les cercles correspondent aux échantillons prélevés à l'extérieur, les carrés aux échantillons prélevés dans la Salle du Trône et les losanges aux autres emplacements à l'intérieur de la grotte de Leye.....	173
Figure 44. Représentation des scores de l'ACP sur les dimensions 1-2 de la composition élémentaire déterminée par XRF des échantillons de la grotte de Leye et de ceux prélevés à l'extérieur. a) Fraction limono-argileuse ; b) Fraction sableuse. (Guibaud 2016). Précisons que le code couleur choisi pour les échantillons n'est pas identique à celui de la figure 42 afin de privilégier la lisibilité.	177

Figure 45. Grotte de Leye. Localisation des prélèvements de mondmilch étudiés sur la paroi nord de la Salle du Trône.....	182
Figure 46. Échantillons de mondmilch prélevés dans la Salle du Trône observés à la loupe binoculaire. Clichés P. Thuliez et L. Bassel.	183
Figure 47. Enchevêtrement d'aiguilles de calcite constituant le mondmilch pour les échantillons BDX 16596 et BDX 16608 (images en électrons rétrodiffusés, grossissement X100 en haut et X1000 en bas). Clichés G. Mauran.....	184
Figure 48. Différents types de NFC (échantillon BDX 16611, images en électrons secondaires, grossissement X5 000 (a et c) et X10000 (b et d)). a) Au centre, NFC de type MA d'après la classification de Verrechia et Verrechia (1994) avec quatre aiguilles qui forment une croix ; b) NFC de type MA avec deux aiguilles accolées (flèche en trait plein) et trois aiguilles accolées (flèche en pointillés) ; c) Aiguille avec croissance épitaxiale ; d) NFC de type MB avec les bords des aiguilles dentelés. Clichés G. Mauran.	186
Figure 49. Constituants du mondmilch (à gauche, images en électrons rétrodiffusés, à droite images en électrons secondaires). a) et b) Cristaux de calcite ; c) Aiguilles polycristallines de type P d'après la classification de Verrechia et Verrechia (1994) formées par empilement de lamelles rhomboédriques ; d) Nanofilaments de calcite ; e) Sphéroïdes et efflorescences ; f) Efflorescences. Clichés G. Mauran.	188
Figure 50. Microstructure du mondmilch, observation de l'échantillon BDX 16806 en coupe. a) Photographie de l'échantillon en coupe ; b) Vue au MEB avec les zones A B et C observées à plus fort grossissement. A montre les NFC, B la zone de transition entre le support et la partie supérieure, C le support argileux. Clichés G. Mauran.....	191
Figure 51. Microstructure du mondmilch, lame mince de l'échantillon BDX 16605. a) Observation au microscope optique polarisant (lumière polarisée analysée) avec détail ; b) Cartographies élémentaires semi-quantitatives par rayons X de la zone correspondant au détail en pourcentages massiques d'oxydes pour l'aluminium, le calcium, le fer et le silicium. Clichés L. Bassel.	192
Figure 52. Phase terminale de la formation du mondmilch d'après le modèle proposé par Cañaveras <i>et al.</i> (2006).....	193

Figure 53. Structures organiques observées dans le mondmilch. a) et b) Nuages de bactéries dans une substance polymérisée extracellulaire (images en électrons rétrodiffusés) ; c) Spores bactériennes (image en électrons secondaires) ; d) Bactéries (image en électrons secondaires). Clichés G. Mauran.194

Figure 54. Localisation des coralloïdes étudiés sur la paroi sud de la Salle du Trône. L'échantillon BDX 18304 se trouve sur le plafond de l'alcôve et n'est donc pas reporté sur la figure. Les coralloïdes de type « bouton » sont en vert, les coralloïdes de type « chou-fleur » en noir. L'alcôve est délimitée par les pointillés rouges.199

Figure 55. Coralloïdes prélevés dans la Salle du Trône observés à la loupe binoculaire. Clichés P. Thuliez et L. Bassel.200

Figure 56. Les micro-faciès observés au MEB sur les coralloïdes de la grotte de Leye (images en électrons secondaires. a) Faciès mamelonné, coralloïde de type « bouton » (BDX 17340); b) Faciès « lisse » (délimité par les pointillés), coralloïde de type « chou-fleur » à surface aciculaire (BDX 18303) ; c) Faciès en cristaux et faciès « lisse » (délimité par les pointillés), coralloïde de type « bouton » (BDX 17340) ; d) Faciès aciculaire, coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 18311) ; e) Faciès en cristaux corrodé, coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 15279) ; f) Faciès aciculaire corrodé, coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 18315). Clichés C. Peyronnel, M. Bosq et L. Bassel.202

Figure 57. Deux générations de faciès observés. Clichés à la loupe binoculaire (a) et d)) et au MEB (b), c), e) et f), images en électrons secondaires. Les pointillés délimitent les deux générations (la génération blanche est en haut, la génération jaune en bas). a) Coralloïde de type « chou-fleur » à surface aciculaire (BDX 17341) ; d) Coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 18311). Clichés M. Bosq et L. Bassel.206

Figure 58. Différentes structures de croissance observées sur les lames minces des coralloïdes, délimitées par les pointillés rouges. La limite supérieure de l'encaissant calcaire est délimitée par les pointillés verts et la limite supérieure du voile de calcite par les pointillés jaunes. Les pointillés blancs détournent certaines structures nodulaires. Clichés au microscope optique polarisant en lumière polarisée non analysée (LPNA). Coralloïdes de type « chou-fleur » à surface aciculaire a) Echantillon BDX 17341 ; b) Echantillon BDX 15278 ; c) Coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 16796) ; d) Coralloïde de type « bouton » (BDX 17340). Clichés L. Bassel.209

Figure 59. Deux types de fabrique observés sur les lames minces des coralloïdes. a), b) et c) correspondent à la fabrique colonnaire aciculaire observée au sommet de l'échantillon ; d), e) et f) à la fabrique colonnaire microcristalline, observée à la base de l'échantillon, d'après la typologie définie par Frisia (2015). Sur l'image d), la limite supérieure de l'encaissant calcaire est délimitée par les pointillés verts et les différentes structures de croissance par les pointillés rouges de la même façon que sur la figure 58. Clichés au microscope optique polarisant en lumière polarisée non analysée (LPNA). Coralloïde de type « chou-fleur » à surface aciculaire (BDX 15278). Clichés L. Bassel.210

Figure 60. Modèle de formation des coralloïdes de type botryoïdes de la grotte de Lamalunga en Italie (d'après Vanghi *et al.* 2017, avec l'autorisation des auteurs). Les coralloïdes sont alimentés en eau depuis le sommet.212

Figure 61. Coralloïdes analysés par LIBS en mode imagerie. a) Coralloïde type « chou-fleur » (BDX 16796) ; b) Coralloïde type « chou-fleur » à surface aciculaire (BDX 17341) ; c) Coralloïde type « bouton » (BDX 17340). Clichés F. Pelascini et L. Bassel.213

Figure 62. Cartographies élémentaires en coupe obtenues par LIBS pour l'échantillon de type « chou-fleur » BDX 16796. a) cartographie du calcium (Ca I à 300,69 nm) ; b) Cartographie du magnésium (Mg I à 285,21 nm) ; c) Cartographie du silicium (Si I à 288,16 nm) ; d) Cartographie du strontium (Sr I à 407,77 nm). Pour chaque élément, le signal représenté en nuances de gris est l'intensité nette, c'est-à-dire après soustraction de la ligne de base. Les échelles de couleur représentent la valeur minimum en noir, correspondant au bruit de fond, et la valeur maximale en blanc.215

Figure 63. Cartographies élémentaires en coupe obtenues par LIBS pour les échantillons type « bouton » BDX 17340 (à gauche) et type « chou-fleur » à surface aciculaire BDX 17341 (à droite). a) Cartographie du calcium (Ca I à 300,69 nm) ; b) Cartographie du magnésium (Mg I à 285,21 nm) ; c) Cartographie du silicium (Si I à 288,16 nm). Pour chaque élément, le signal représenté en nuances de gris est l'intensité nette, c'est-à-dire après soustraction de la ligne de base.216

Figure 64. Évolution du signal LIBS du Mg et du Sr le long du profil dont la localisation est présentée à droite de la figure pour l'échantillon BDX 16796. Afin de faciliter la lecture, un décalage vertical a été introduit pour la série du Mg. Les lignes en pointillés montrent quelques correspondances entre les variations de Sr et Mg.226

Figure 65. Signal LIBS du Mg (en jaune) et du Si (en bleu). a) Coralloïde BDX 16796 ; b) Coralloïde BDX 17341. Les lamines de Si ne sont pas corrélées avec la répartition du Mg.227

Figure 66. a) Carte lithologique simplifiée de la France représentant les roches dominantes du sous-sol à l'échelle du millionième (BRGM) ; b) Répartition de la concentration en strontium (extrait de la carte 11.53.5 à l'échelle de l'Europe issue du projet GEMAS, Reimann *et al.* 2014). Le cercle noir reporte le secteur étudié au sein du département de la Dordogne.232

Figure 67. Analyses Raman sur lames minces avec détail des zones analysées. a) Coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 16796) ; b) Coralloïde de type « chou-fleur » à surface aciculaire (BDX 17341). Les lettres C et A désignent respectivement les phases calcitiques et aragonitiques. Clichés L. Bassel.....235

Figure 68. Acquisitions microtomodensitométriques avec une résolution de 8 μm . a) Coralloïde de type « bouton » (BDX 17340) ; d) Coralloïde de type « chou-fleur » (BDX 15278) ; b) et e) correspondent respectivement aux régions d'intérêt désignées par les encadrés rouges en a) et d) ; c) et f) présentent la reconstruction 3D des porosités identifiées sur les régions d'intérêt.244

Figure 69. Grotte de Leye. Paroi Nord de la Salle du Trône. Localisation des prélèvements de mondmilch effectués le 5 février 2015 (en rouge, les échantillons pour lesquels l'ARN ribosomique 16S a été observé).282

Liste des tableaux

Tableau 1. Bilan des techniques utilisées lors de l'étude du mondmilch et des coralloïdes d'après la bibliographie avec la fréquence d'utilisation et la nature de l'information apportée.....	51
Tableau 2. Encodage des champs d'intérêt de la base de données pour analyses statistiques et effectifs associés à chaque modalité.....	60
Tableau 3. Contribution en pourcentage de chaque variable du jeu de données en fonction de la dimension. Surlignées en rouge, les contributions significatives sur les deux premières dimensions.....	73
Tableau 4. Contribution des modalités correspondantes aux variables les plus contributives. a) Sur la composante n°1 ; b) Sur la composante n°2. En gras, les contributions supérieures au poids des modalités, surlignées en rouge celles très largement supérieures au poids.....	74
Tableau 5. Caractéristiques physico-chimiques des prélèvements d'eau.	104
Tableau 6. Résultats des datations $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ obtenues sur les quatre coralloïdes : $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ est un rapport d'activité (sans unité) et les âges sont exprimés en années avant le présent (BP : Before Present), le présent étant défini par convention à l'année 1950.	110
Tableau 7. Résultats des analyses ^{14}C obtenues sur les quatre coralloïdes. Le rapport isotopique est exprimé en ‰ (la mention PDB signifie que la valeur de référence utilisée pour le calcul des rapports isotopiques est le standard Pee Dee Belemnite, un calcaire du Crétacé de Caroline du Nord). La mesure de l'activité ^{14}C est exprimée en pourcentage de carbone moderne par rapport à un standard international, le carbone mort est donné en pourcents et les âges sont exprimés en années avant le présent.....	112

Tableau 8. Observation des lames minces de chaque banc au microscope optique polarisant. Les clichés sont pris en lumière polarisée non analysée (LPNA), la barre d'échelle noire fait 1 mm.	167
Tableau 9. Bilan des analyses de porosimétrie au mercure.	168
Tableau 10. Modes des distributions granulométriques et pourcentages de grains associés à chaque mode pour l'ensemble des 13 échantillons analysés. Les échantillons annotés d'une étoile proviennent de la Salle du Trône.	172
Tableau 11. Récapitulatif des minéraux argileux identifiés par DRX sur les lames orientées.	175
Tableau 12. Pourcentages massiques d'oxydes des éléments majeurs et mineurs des différents types d'aiguilles de calcite (MA, MB et épitaxiales) et d'une plus large zone comprenant de nombreuses aiguilles (zone NFC). L'incertitude sur les mesures est calculée comme l'écart type à la moyenne sur le nombre de mesures réalisées sur l'ensemble des échantillons.	187
Tableau 13. Pourcentages massiques d'oxydes des éléments majeurs et mineurs des autres structures identifiées dans le mondmilch. L'incertitude sur les mesures est calculée comme l'écart type à la moyenne sur le nombre de mesures réalisées sur l'ensemble des échantillons.	189
Tableau 14. Pourcentages massiques d'oxydes des éléments majeurs et mineurs des nuages organiques identifiés dans le mondmilch. L'incertitude sur les mesures est calculée comme l'écart type à la moyenne sur le nombre de mesures réalisées sur l'ensemble des échantillons.	194
Tableau 15. Pourcentages massiques d'oxydes des éléments majeurs et mineurs des faciès identifiés dans les coralloïdes. L'incertitude sur les mesures est calculée comme l'écart type à la moyenne sur le nombre de mesures réalisées sur l'ensemble des échantillons.	203
Tableau 16. Pourcentages massiques d'oxydes des éléments majeurs et mineurs des faciès assimilés à une génération de faciès plus ancienne dans les coralloïdes. L'incertitude sur les mesures est calculée comme l'écart type à la moyenne sur le nombre de mesures	

réalisées sur l'ensemble des échantillons. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux données relatives à la 1^{ère} génération issues du tableau 15.205

Tableau 17. Ensemble des paramètres qui influencent la présence de Mg, Sr et Si dans les stalagmites d'après la bibliographie.229

Tableau 18. Ensemble des paramètres qui influencent la cristallisation en aragonite ou en calcite dans les stalagmites d'après la bibliographie.....241

Tableau 19. Prélèvements destinés aux analyses microbiologiques.283

Références bibliographiques

- Aitchison, J. (1986).** The statistical analysis of compositional data. Monographs on Statistics and Applied Probability. London: Chapman and Hall.
- Allison, V. C. (1926).** The antiquity of the deposits in Jacob's cavern. *Anthropological papers of the American Museum of Natural History*, 19, 297-335.
- Ammari, F., Bassel, L., Ferrier, C., Lacanette, D., Chapoulie, R., & Bousquet, B. (2016).** Multi-block analysis coupled to laser-induced breakdown spectroscopy for sorting geological materials from caves. *Talanta*, 159, 287-291.
- Andersen, K. K., Azuma, N., Barnola, J., & Bigler, M. (2004).** High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. *Nature*, 431(7005), 147-151.
- Andrieux, C. (1977).** Étude du climat des cavités naturelles dans les roches calcaires (Grotte de Niaux, Ariège). *Gallia Préhistoire*, 20(1), 301-322.
- Aubert, M. (2017).** Further comment on: “Uranium–thorium dating method and Palaeolithic rock art” by Sauvet et al. *Quaternary International* (432), 98-99.
- Aubert, M., Brumm, A., Ramli, M., Sutikna, T., Saptomo, E. W., Hakim, B., . . . Dosseto, A. (2014).** Pleistocene cave art from Sulawesi, Indonesia. *Nature*, 514(7521), 223-227.
- Aujoulat, N. (2002).** Lascaux, le rôle du déterminisme naturel: des modalités d'élection du site aux protocoles de construction des édifices graphiques pariétaux. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1.
- Bahadorinia, S., Hejazi, S. H., Nadimi, A., Ford, D. C., & Wainer, K. (2016).** The morphology and development of Kalahrud Cave, Iran. *International Journal of Speleology*, 45(3), 243-257.
- Bajnóczi, B., & Kovács-Kis, V. (2006).** Origin of pedogenic needle-fiber calcite revealed by micromorphology and stable isotope composition—a case study of a

Quaternary paleosol from Hungary. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 66(3), 203-212.

Bajo, P., Hellstrom, J., Frisia, S., Drysdale, R., Black, J., Woodhead, J., . . . Regattieri, E. (2016). “Cryptic” diagenesis and its implications for speleothem geochronologies. *Quaternary Science Reviews*, 148, 17-28.

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 Discussions*, 4(3), 439-449.

Baker, A., Smart, P. L., Edwards, R. L., & Richards, D. A. (1993). Annual growth banding in a cave stalagmite. *Nature*, 364(6437), 518-520.

Baker, A., Smith, C. L., Jex, C., Fairchild, I. J., Genty, D., & Fuller, L. (2008). Annually laminated speleothems: a review. *International Journal of Speleology*, 37(3), 193-206.

Banks, E. D., Taylor, N. M., Gulley, J., Lubbers, B. R., Giarrizzo, J. G., Bullen, H. A., . . . Barton, H. A. (2010). Bacterial calcium carbonate precipitation in cave environments: a function of calcium homeostasis. *Geomicrobiology Journal*, 27(5), 444-454.

Barabesi, C., Galizzi, A., Mastromei, G., Rossi, M., Tamburini, E., & Perito, B. (2007). Bacillus subtilis gene cluster involved in calcium carbonate biomineralization. *Journal of bacteriology*, 189(1), 228-235.

Barton, H. A., & Northup, D. E. (2007). Geomicrobiology in cave environments: past, current and future perspectives. *Journal of Cave and Karst Studies*, 69(1), 163-178.

Baskar, S., Baskar, R., & Routh, J. (2011). Biogenic Evidences of Moonmilk Deposition in the Mawmluh Cave, Meghalaya, India. *Geomicrobiology Journal*, 28(3), 252-265.

Bassel, L., Tauzin, X., Queffelec, A., Ferrier, C., Lacanette, D., Chapoulie, R., & Bousquet, B. (2016). Fluorescence-based knife-edge beam diameter measurement to characterize X-ray beam profiles in reflection geometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 118, 98-101.

- Bastian, F., & Alabouvette, C. (2009).** Lights and shadows on the conservation of a rock art cave: the case of Lascaux Cave. *International Journal of Speleology*, 38(1), 55-60.
- Bégouën, R., Fritz, C., Tosello, G., Fosse, P., Langlais, M., Clottes, J., . . . Lacombe, S. (2009).** Le sanctuaire secret des Bisons. Il y a 14 000 ans dans la caverne du Tuc d'Audoubert. Paris : Somogy, Editions d'art.
- Belleforest, F. d. (1575).** La Cosmographie universelle de tout le monde...Michel Sonnius, Paris.
- Berrouet, F. (2009).** Les altérations d'origine biologique dans l'art pariétal: exemple des relations structurales et conceptuelles entre le mondmilch et les représentations paléolithiques: cas particulier de la grotte de Lascaux et enjeux conservatoires. Thèse de doctorat, Bordeaux 1.
- Bertouille, H. (1972).** Le mondmilch, repère climatique ? *Annales de Spéléologie*, 27(4), 609-623.
- Bertran, P. (2014).** Une séquence de dépôts de versant et de tourbes du Weichsélien à Montignac. Rapport de fouilles, Montignac : ministère de la Culture (Inrap Grand Sud-Ouest).
- Bertran, P., Allenet, G., Brenet, M., Chadelle, J.-P., Dietsch-Sellami, M.-F., Hébrard, J.-P., . . . Ponel, P. (2016).** Last Glacial palaeoenvironments at Lascaux, southwest France, with special emphasis on MIS 4 (Ognon II interstadial). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 449, 149-165.
- Bindschedler, S., Cailleau, G., Braissant, O., Millière, L., Job, D., & Verrecchia, E. (2014).** Unravelling the enigmatic origin of calcitic nanofibres in soils and caves: purely physicochemical or biogenic processes? *Biogeosciences*, 11(10), 2809-2825.
- Bindschedler, S., Cailleau, G., & Verrecchia, E. (2016).** Role of Fungi in the Biomineralization of Calcite. *Minerals*, 6(2), 41.
- Bindschedler, S., Millière, L., Cailleau, G., Job, D., & Verrecchia, E. (2010).** Calcitic nanofibres in soils and caves: a putative fungal contribution to carbonatogenesis. *Geological Society, London, Special Publications*, 336(1), 225-238.

- Bindschedler, S., Milliere, L., Cailleau, G., Job, D., & Verrecchia, E. P. (2012).** An ultrastructural approach to analogies between fungal structures and needle fiber calcite. *Geomicrobiology Journal*, 29(4), 301-313.
- Bischoff, J. L. (1968).** Kinetics of calcite nucleation: magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis. *Journal of Geophysical Research*, 73(10), 3315-3322.
- Bischoff, W. D., Sharma, S. K., & MacKenzie, F. T. (1985).** Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: a Raman spectral study. *American Mineralogist*, 70(5-6), 581-589.
- Blanc, J.-J. (2005).** La croissance des spéléothèmes: un enregistrement climatique à haute résolution, analyses d'images, périodes passées et futures, essais d'interprétation. *L'Anthropologie*, 109(2), 215-248.
- Boquet, E., Boronat, A., & Ramos-Cormenzana, A. (1973).** Production of calcite (calcium carbonate) crystals by soil bacteria is a general phenomenon. *Nature*, 246(5434), 527-529.
- Borromeo, L., Zimmermann, U., Andò, S., Coletti, G., Bersani, D., Basso, D., . . . Garzanti, E. (2017).** Raman spectroscopy as a tool for magnesium estimation in Mg-calcite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 48(7), 983-992.
- 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.
- Borsato, A., Frisia, S., Jones, B., & Van der Borg, K. (2000).** Calcite moonmilk: Crystal morphology and environment of formation in caves in the Italian Alps. *Journal of Sedimentary Research*, 70(5), 12.
- Boucher de Perthes, J. (1847).** Antiquités celtiques et antédiluviennes. Mémoire sur l'industrie primitive et les arts à leur origine (T. e. Wurtz Ed.). Paris.
- Bourdin, C. (2012).** Enregistrement des variations climatiques par les éléments traces dans les spéléothèmes. Thèse de doctorat, Université Paris Sud-Paris XI.
- Bourdin, C., Douville, E., & 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), 1-11.
- Bourges, F., Genthon, P., Mangin, A., & d'Hulst, D. (2006).** Microclimates of l'Aven d'Orgnac and other French limestone caves (Chauvet, Esparros, Marsoulas). *International Journal of Climatology*, 26(12), 1651-1670.
- Bourges, F., Mauduit, E., & Begouën, R. (2010).** Développement durable et patrimoine souterrain: le cas des grottes ornées paléolithiques [en ligne], url : http://www.geconseil.com/publications/2010_3.pdf [Consulté le 04/10/2017].
- Braissant, O., Bindschedler, S., Daniels, A. U., Verrecchia, E. P., & Cailleau, G. (2012).** Microbiological activities in moonmilk monitored using isothermal microcalorimetry (cave of Vers Chez le Brandt, Neuchatel, Switzerland). *Journal of Cave and Karst Studies*, 74(1), 116-126.
- Brand, U., & Veizer, J. (1983).** Origin of coated grains: trace element constraints Coated Grains (pp. 9-26). Berlin: Springer.
- Breuil, H. (1912).** L'Âge des cavernes et roches ornées de France et d'Espagne. *Revue archéologique*, 19, 193-234.
- Brunet, J., & Vidal, P. (1980).** Les oeuvres rupestres préhistoriques: étude des problèmes de conservation. *Studies in Conservation*, 25(3), 97-107.
- Brunet, J., & Vouvé, J. (1996).** La conservation des grottes ornées. Collection « Conservation du Patrimoine », CNRS Editions, Paris.
- Brunet, J. (2006).** La conservation des grottes et des abris préhistoriques. Monumental, Vol. Dossier grottes ornées, 22-29.
- Burns, S. J., Fleitmann, D., Mudelsee, M., Neff, U., Matter, A., & Mangini, A. (2002).** A 780-year annually resolved record of Indian Ocean monsoon precipitation from a speleothem from south Oman. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D20).
- Butel, P., & Ducloux, J. (1984).** Accumulations carbonatées dans une taposéquence de sols de l'ouest de la France: organisation et distribution dans le paysage. *Bulletin de l'Association française pour l'étude du sol*(1), 63-74.

- Cacchio, P., Ferrini, G., Ercole, C., Del Gallo, M., & Lepidi, A. (2014).** Biogenicity and characterization of moonmilk in the Grotta Nera (Majella National Park, Abruzzi, Central Italy). *Journal of Cave and Karst Studies*, 76(2), 88-103.
- Cáceres, J., Pelascini, F., Motto-Ros, V., Moncayo, S., Trichard, F., Panczer, G., . . . Martín-Chivelet, J. (2017).** Megapixel multi-elemental imaging by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, a technology with considerable potential for paleoclimate studies. *Scientific reports*, 7.
- Caddeo, G. A., Railsback, L. B., De Waele, J., & Frau, F. (2015).** Stable isotope data as constraints on models for the origin of coralloid and massive speleothems: the interplay of substrate, water supply, degassing, and evaporation. *Sedimentary Geology*, 318, 130-141.
- Cai, Y., Warren, B., Peng, Z., & Zhang, Z. (2005).** Effect of dead carbon on the ^{14}C dating of the speleothem. *Chinese Science Bulletin*, 50(8), 817-821.
- Cailleau, G., Dadras, M., Abolhassani-Dadras, S., Braissant, O., & Verrecchia, E. P. (2009).** Evidence for an organic origin of pedogenic calcitic nanofibres. *Journal of Crystal Growth*, 311(8), 2490-2495.
- Cailleau, G., Verrecchia, E. P., Braissant, O., & Emmanuel, L. (2009).** The biogenic origin of needle fibre calcite. *Sedimentology*, 56(6), 1858-1875.
- Cañaveras, J. C., Cuezva, S., Sanchez-Moral, S., Lario, J., Laiz, L., Gonzalez, J. M., & Saiz-Jimenez, C. (2006).** On the origin of fiber calcite crystals in moonmilk deposits. *Naturwissenschaften*, 93(1), 27-32.
- Cañaveras, J. C., Hoyos, M., Sanchez-Moral, S., Sanz-Rubio, E., Bedoya, J., Soler, V., . . . Gonzalez, I. (1999).** Microbial communities associated with hydromagnesite and needle-fiber aragonite deposits in a karstic cave (Altamira, Northern Spain). *Geomicrobiology Journal*, 16(1), 9-25.
- Cañaveras, J. C., Sanchez-Moral, S., Soler, V., & Saiz-Jimenez, C. (2001).** Microorganisms and microbially induced fabrics in cave walls. *Geomicrobiology Journal*, 18(3), 223-240.
- Capdeville, J., & Rigaud, J. (1987).** Carte géologique de la France au 1/50 000, Notice explicative, Feuille Sarlat-la-Canéda (808). Orléans: BRGM.

- Carrasco, F., Andreo, B., Liñán, C., & Mudry, J. (2006).** Contribution of stable isotopes to the understanding of the unsaturated zone of a carbonate aquifer (Nerja Cave, southern Spain). *Comptes Rendus Geoscience*, 338(16), 1203-1212.
- Cartailhac, É. (1902).** Les cavernes ornées de dessins. La grotte d'Altamira, Espagne. Mea culpa d'un sceptique. *L'anthropologie*, 13(1).
- Chalmin, E., d'Orlyé, F., Zinger, L., Charlet, L., Geremia, R., Oriol, G., . . . Reiche, I. (2007).** Biotic versus abiotic calcite formation on prehistoric cave paintings: the Arcy-sur-Cure 'Grande Grotte' (Yonne, France) case. *Geological Society*, London, Special Publications, 279(1), 185-197.
- Chalmin, E., Sansot, E., Oriol, G., Bousta, F., & Reiche, I. (2008).** Microanalysis and synthesis of calcite. Growth mechanisms on prehistoric paintings in the Large Cave, Arcy-sur-Cure (Yonne, France). *X-Ray Spectrometry*, 37(4), 424-434.
- Chavent, M. (2014).** L'Analyse des Correspondances Multiples (ACM). [en ligne], url : <http://www.math.u-bordeaux.fr/~machaven/> [Consulté le 04/10/2017].
- Chaykovskiy, I., Kadebskaya, O., & Žák, K. (2014).** Morphology, composition, age and origin of carbonate spherulites from caves of Western Urals. *Geochemistry International*, 52(4), 336-346.
- Chervyatsova, O. Y., Dublyansky, Y. V., Potapov, S. S., Pakhunov, A. S., Leonova, L. V., Glavatskikh, S. P., & Zhitenev, V. S. (2014).** Needle-fiber calcite in Kapova Cave (the Southern Urals, Russia): Influence on Upper Paleolithic wall paintings and genesis problems. In C. Saiz-Jimenez (Ed.), *The Conservation of Subterranean Cultural Heritage* (pp. 265-274): CRC Press.
- Chou, L., Garrels, R. M., & Wollast, R. (1989).** Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology*, 78(3-4), 269-282.
- Clottes, J. (1973).** Midi-Pyrénées. *Gallia préhistoire*, 16(2), 481-523.
- Clottes, J. (1993).** La conservation des sites L'art pariétal paléolithique: techniques et méthodes d'étude (pp. 389-401): Éd. du Comité des Travaux Historiques et Scientifiques.

- Collectif. (1951).** Soil survey manual, USDA Handbook: Washington DC Press, USA.
- Cordella, C. B., & Bertrand, D. (2014).** SAISIR: A new general chemometric toolbox. *Trends in Analytical Chemistry*, 54, 75-82.
- Couchoud, I. (2006).** Etude pétrographique et isotopique des spéléothèmes du sud-ouest de la France formés en contexte archéologique: Contribution à la connaissance des paléoclimats régionaux du stade isotopique 5. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I.
- Couchoud, I., Genty, D., Bourges, F., Drysdale, R. N., & Jaillet, S. (2012).** Les spéléothèmes de l'Aven d'Ornac: potentialités et études en cours. Journées 2012 de l'Association Française de Karstologie, Ardèche. Collection Edytem, Karst, Paysages et Préhistoire(13), 139-148.
- Courcoux, P., Devaux, M.-F., & Bouchet, B. (2002).** Simultaneous decomposition of multivariate images using three-way data analysis: Application to the comparison of cereal grains by confocal laser scanning microscopy. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 62(2), 103-113.
- Craig, K., Horton, P., & Reams, M. (1984).** Clastic and solutional boundaries as nucleation surfaces for aragonite in speleothems. *National Speleological Society Bulletin*, 46, 15-17.
- Cruz, J., Turrero, M., Cáceres, J., Marín-Roldán, A., Ortega, A., Garralón, A., . . . Edwards, R. (2015).** Long-term hydrological changes in northern Iberia (4.9–0.9 ky BP) from speleothem Mg/Ca ratios and cave monitoring (Ojo Guareña Karst Complex, Spain). *Environmental Earth Sciences*, 74(12), 7741-7753.
- Cuevas-González, J., Fernández-Cortés, A., Muñoz-Cervera, M., Benavente, D., del Cura, M. G., Andreu, J., & Cañaveras, J. (2010).** Mineral-Forming Processes at Canelobre Cave (Alicante, SE Spain) *Advances in Research in Karst Media* (pp. 503-508): Springer.
- Cuezva, S., Fernandez-Cortez, A., Porca, E., Pašić, L., Jurado, V., Hernandez-Marine, M., . . . Sanchez-Moral, S. (2012).** The biogeochemical role of actinobacteria in Altamira cave, Spain. *FEMS Microbiology Ecology*, 81(1), 281-290.

- Cuñat, J., Fortes, F., Cabalín, L., Carrasco, F., Simón, M., & Laserna, J. (2008).** Man-portable laser-induced breakdown spectroscopy system for in situ characterization of karstic formations. *Applied Spectroscopy*, 62(11), 1250-1255.
- Cuñat, J., Palanco, S., Carrasco, F., Simon, M., & Laserna, J. (2005).** Portable instrument and analytical method using laser-induced breakdown spectrometry for in situ characterization of speleothems in karstic caves. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(4), 295-300.
- Curry, M. D., Boston, P. J., Spilde, M. N., Baichtal, J. F., & Campbell, A. R. (2009).** Cottonballs, a unique subaqueous moonmilk, and abundant subaerial moonmilk in Cataract Cave, Tongass National Forest, Alaska. *International Journal of Speleology*, 38(2), 111-128.
- Daëron, M., Guo, W., Eiler, J., Genty, D., Blamart, D., Boch, R., . . . Zanchetta, G. (2011).** 13 C 18 O clumping in speleothems: Observations from natural caves and precipitation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(12), 3303-3317.
- Dansgaard, W. (1964).** Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4), 436-468.
- Daza, R., Gázquez, F., Miller, A.-Z., Sáiz-Jiménez, C., Calaforra, J.-M., Forti, P., . . . Martínez-Frías, J. (2016).** Insights into speleothems from lava tubes of the Galapagos Islands (Ecuador): Mineralogy and biogenicity. 17th International Vulcanspeleology Symposium, Hawaii, 6-12 février 2016. [en ligne], url : <http://www.cavepics.com/IVS17/CALAFORA.pdf> [Consulté le 04/10/2017].
- De Choudens-Sanchez, V., & Gonzalez, L. A. (2009).** Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: elucidating the role of CaCO₃ saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism. *Journal of Sedimentary Research*, 79(6), 363-376.
- De Sautuola, M. S. (1880).** Breves apuntes sobre algunos objetos historicos de la provincia de Santander (T. Martinez Ed. Blanca 40 ed.). Santander.
- Deininger, M., Fohlmeister, J., Scholz, D., & Mangini, A. (2012).** Isotope disequilibrium effects: The influence of evaporation and ventilation effects on the carbon and oxygen isotope composition of speleothems—A model approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96, 57-79.

- Denniston, R. F., González, L. A., Asmerom, Y., Sharma, R. H., & Reagan, M. K. (2000). Speleothem evidence for changes in Indian summer monsoon precipitation over the last ~ 2300 years. *Quaternary Research*, 53(2), 196-202.
- Deubelbeiss, B. (1991). Beschreibung des Möns Fractus durch Konrad Gessner. *Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Luzern*, 32, 34-51.
- Devès, G., Perroux, A.-S., Bacquart, T., Plaisir, C., Rose, J., Jaillet, S., . . . Maire, R. (2012). Chemical element imaging for speleothem geochemistry: Application to a uranium-bearing corallite with aragonite diagenesis to opal (Eastern Siberia, Russia). *Chemical Geology*, 294, 190-202.
- Dörr, H., & Münnich, K. (1986). Annual variations of the 14 C content of soil CO₂. *Radiocarbon*, 28(2A), 338-345.
- Dredge, J., Fairchild, I. J., Harrison, R. M., Fernandez-Cortes, A., Sanchez-Moral, S., Jurado, V., . . . Matthey, D. (2013). Cave aerosols: distribution and contribution to speleothem geochemistry. *Quaternary Science Reviews*, 63, 23-41.
- Dreybrodt, W. (2004). Dissolution: Carbonate Rocks. In J. Gunn (Ed.), *Encyclopedia of caves and karst science* (pp. 608-615). New York: Taylor & Francis.
- Dublyansky, Y. V., & Pashenko, S. E. (1997). Cave popcorn: an aerosol speleothem. 12th International Congress of Speleology, Suisse. *Speleological Society*(1), 271-274.
- Faimon, J., Troppová, D., Baldík, V., & Novotný, R. (2012). Air circulation and its impact on microclimatic variables in the Císařská Cave (Moravian Karst, Czech Republic). *International Journal of Climatology*, 32(4), 599-623.
- Fairchild, I. J., Baker, A., Borsato, A., Frisia, S., Hinton, R. W., McDermott, F., & Tooth, A. F. (2001). Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems. *Journal of the Geological Society*, 158(5), 831-841.
- Fairchild, I. J., Borsato, A., Tooth, A. F., Frisia, S., Hawkesworth, C. J., Huang, Y., . . . Spiro, B. (2000). Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology*, 166(3), 255-269.

- Fairchild, I. J., Frisia, S., Borsato, A., & Tooth, A. F. (2007).** Speleothems. In D. J. Nash & S. J. McLaren (Eds.), *Geochemical Sediments and Landscapes* (pp. 200-245): Blackwells, Oxford.
- Fairchild, I. J., Smith, C. L., Baker, A., Fuller, L., Spötl, C., Matthey, D., & McDermott, F. (2006).** Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Reviews*, 75(1), 105-153.
- Fairchild, I. J., & Treble, P. C. (2009).** Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quaternary Science Reviews*, 28(5), 449-468.
- Féau, E., & Le Dantec, N. (2011).** Vade-mecum de la conservation préventive. Centre de recherche et de restauration des musées de France, 1-46.
- Fernandez-Diaz, L., Putnis, A., Prieto, M., & Putnis, C. V. (1996).** The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium. *Journal of Sedimentary Research*, 66(3), 482-491.
- Ferrier, C., Debard, E., Kervazo, B., Aujoulat, N., Baffier, D., Feruglio, V., . . . Konik, S. (2012).** Approche taphonomique des parois des grottes ornées. Clottes J. (dir.), *L'art pléistocène dans le monde*, Actes du Congrès IFRAO, Tarascon-sur-Ariège, septembre 2010, Symposium « Art pléistocène en Europe ». N° spécial de Préhistoire, Art et Sociétés, Bulletin de la Société Préhistorique Ariège-Pyrénées, 1071-1093.
- Ferrier, C., Feruglio, V., Kervazo, B., Konik, S., Lacanette, D., & Malaurent, P. (2016).** La grotte laboratoire de Leye (Marquay, Dordogne, France) : naissance d'un projet et actualité de la recherche. *PALEO*, numéro spécial Hommage à Norbert Aujoulat, 157-169.
- Ferrier, C., Konik, S., Ballade, M., Bourdier, C., Chapoulie, R., Feruglio, V., . . . Jaubert, J. (2017).** Cussac Cave (Dordogne, France): The role of the rock support in the parietal art distribution, technical choices, and intentional and unintentional marks on the cave walls. *Quaternary International*, 430, 30-41.
- Ferrier, C., Konik, S., Bassel, L., Bosq, M., Dutailly, B., Guimbretière, G., . . . Ronda, T. (2015).** Etude Géoarchéologique de la grotte de Cussac: modalité de fermeture de l'entrée, taphonomie des sols et des parois (section 3.4). Jaubert J. (dir.) Rapport d'activités Grotte de Cussac (SRA).

- Ferrier, C., Konik, S., Bassel, L., Bourdier, C., Bousquet, B., Chapoulie, R., . . . Ronda, T. (2014).** Etude Géoarchéologique de la grotte de Cussac: modalité de fermeture de l'entrée, taphonomie des sols et des parois (section 2.5). Jaubert J. (dir.) Rapport d'activités Grotte de Cussac (SRA).
- Feruglio, V., Dutailly, B., Ballade, M., Bourdier, C., Ferrier, C., Konik, S., . . . Jaubert, J. (2015).** Un outil de relevés 3D partagé en ligne: premières applications pour l'art et la taphonomie des parois ornées de la grotte de Cussac (ArTaPOC/programme LaScArBx). Virtual Retrospect 2013, Pessac, France. Vergnien R. et Delevoie C., éd. (2015), *Archéovision 6*, Editions Ausonius, Bordeaux.
- Finch, A. A., Shaw, P. A., Weedon, G. P., & Holmgren, K. (2001).** Trace element variation in speleothem aragonite: potential for palaeoenvironmental reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, 186(2), 255-267.
- Fortes, F., Vadillo, I., Stoll, H., Jiménez-Sánchez, M., Moreno, A., & Laserna, J. (2012).** Spatial distribution of paleoclimatic proxies in stalagmite slabs using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(5), 868-873.
- Fourment, N., Barraud, D., Kazmierczak, M., & Rieu, A. (2012, 2012).** La grotte de Cussac (Le Buisson-de-Cadouin, Dordogne, France): applications des principes de conservation préventive au cas d'une découverte récente. Clottes J. (dir.), *L'art pléistocène dans le monde*, Actes du Congrès IFRAO, Tarascon-sur-Ariège, septembre 2010, Symposium « Art pléistocène en Europe ». N° spécial de Préhistoire, Art et Sociétés, Bulletin de la Société Préhistorique Ariège-Pyrénées, 343-354.
- Frèrebeau, N. (2015).** Choix et trajectoires techniques dans le domaine ibérique à la fin de l'Âge du Fer: la cuisson des matériaux céramiques dans la vallée de l'Èbre (IIIe-Ier s. av. J.-C.). Thèse de doctorat, Université Bordeaux Montaigne.
- Frisia, S. (2015).** Microstratigraphic logging of calcite fabrics in speleothems as tool for palaeoclimate studies. *International Journal of Speleology*, 44(1), 16.
- Frisia, S., & Borsato, A. (2010).** Karst. In A. M. Alonso-Zarza & L. H. Tanner (Eds.), *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes* (Vol. 61, pp. 269-318): Elsevier.

- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I. J., & 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., McDermott, F., & Selmo, E. M. (2002).** Aragonite-calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): environment, fabrics, and carbonate geochemistry. *Journal of Sedimentary Research*, 72(5), 687-699.
- Frisia, S., Borsato, A., Preto, N., & McDermott, F. (2003).** Late Holocene annual growth in three Alpine stalagmites records the influence of solar activity and the North Atlantic Oscillation on winter climate. *Earth and Planetary Science Letters*, 216(3), 411-424.
- Galbács, G., Kevei-Bárány, I., Szőke, E., Jedlinszki, N., Gornushkin, I., & Galbács, M. (2011).** A study of stalagmite samples from Baradla Cave (Hungary) by laser induced plasma spectrometry with automatic signal correction. *Microchemical Journal*, 99(2), 406-414.
- Gázquez, F., Rull, F., Sanz-Arranz, A., Medina, J., Calaforra, J., de Las Heras, C., & Lasheras, J. (2016).** In situ Raman characterization of minerals and degradation processes in a variety of cultural and geological heritage sites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 172, 48-57.
- Geneste, J.-M. (2009).** Les grandes étapes de la conservation des grottes de Lascaux 1940-2009. Symposium Lascaux, février 2009. Pré-actes [en ligne], url : <http://louxorsarl.free.fr/LIST/Geneste.pdf> [Consulté le 04/10/2017].
- Geneste, J.-M., & Mauriac, M. (2014).** The Conservation of Lascaux Cave, France. In C. Saiz-Jimenez (Ed.), *The Conservation of Subterranean Cultural Heritage*, 165-172. London: CRC Press.
- Genty, D. (1992).** Les spéléothèmes du tunnel de Godarville (Belgique). Un exemple exceptionnel de concrétionnement moderne—Intérêt pour l'étude de la cinétique de la précipitation de la calcite et de sa relation avec les variations d'environnement. *Speleochronos*, 4, 3-29.
- Genty, D. (2008).** Palaeoclimate research in Villars Cave (Dordogne, SW-France). *International Journal of Speleology*, 37(3), 173-191.

- Genty, D., Baker, A., & Vokal, B. (2001).** Intra-and inter-annual growth rate of modern stalagmites. *Chemical Geology*, 176(1), 191-212.
- Genty, D., Blamart, D., Ghaleb, B., Plagnes, V., Causse, C., Bakalowicz, M., . . . Wainer, K. (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), 2118-2142.
- Genty, D., Ghaleb, B., Plagnes, V., Causse, C., Valladas, H., Blamart, D., . . . Clottes, J. (2004).** Datations U/Th (TIMS) et ^{14}C (AMS) des stalagmites de la grotte Chauvet (Ardèche, France): intérêt pour la chronologie des événements naturels et anthropiques de la grotte. *Comptes Rendus Palevol*, 3(8), 629-642.
- Genty, D., Labuhn, I., Hoffmann, G., Danis, P., Mestre, O., Bourges, F., . . . Régnier, E. (2014).** Rainfall and cave water isotopic relationships in two South-France sites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, 323-343.
- Genty, D., & Massault, M. (1997).** Bomb ^{14}C recorded in laminated speleothems: calculation of dead carbon proportion. *Radiocarbon*, 39(1), 33-48.
- Genty, D., & Massault, M. (1999).** Carbon transfer dynamics from bomb- ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ time series of a laminated stalagmite from SW France—modelling and comparison with other stalagmite records. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10), 1537-1548.
- Genty, D., Massault, M., Gilmour, M., Baker, A., Verheyden, S., & Kepens, E. (1999).** Calculation of past dead carbon proportion and variability by the comparison of AMS ^{14}C and TIMS U/Th ages on two Holocene stalagmites. *Radiocarbon*, 41(3), 251-270.
- Genuer, R., & Poggi, J.-M. (2016).** Arbres CART et Forêts aléatoires, Importance et sélection de variables. [hal-01387654v2].
- Gessner, C. (1555).** Ejumdem descriptio montis fracti sive montis Pilati juxta Lucernam in Helvetia. AF Gefnerum and I. Gefnerum, Zurich, Suisse.

- Gonzalez, J. M., & Saiz-Jimenez, C. (2004).** Microbial diversity in biodeteriorated monuments as studied by denaturing gradient gel electrophoresis. *Journal of separation science*, 27(3), 174-180.
- Guibaud, A. (2016).** Etude de la composition géochimique et des sources du remplissage karstique de la grotte laboratoire de Leye (Marquay, Dordogne). Rapport d'activité, Université de Bordeaux.
- Hahn, D. W., & Omenetto, N. (2012).** Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Applied Spectroscopy*, 66(4), 347-419.
- Hanafi, M., & Qannari, E. (2008).** Nouvelles propriétés de l'analyse en composantes communes et poids spécifiques. *Journal de la Société Française de Statistique*, 149(2), 75-97.
- Hartland, A., Lead, J. R., Slaveykova, V., O'Carroll, D., & Valsami-Jones, E. (2013).** The environmental significance of natural nanoparticles. *Nature education knowledge*, 4(8), 7-21.
- 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(8), 801-824.
- Hill, C. A. (1976).** Cave minerals: National Speleological Society.
- Hill, C. A. (1987).** Geology of Carlsbad cavern and other caves in the Guadalupe Mountains, New Mexico and Texas (Vol. 117): New Mexico Bureau of Mines & Mineral Resources.
- Hill, C. A., & Forti, P. (1995).** The classification of cave minerals and speleothems. *International Journal of Speleology*, 24(1), 77-82.
- Hill, C. A., & Forti, P. (1997).** Cave minerals of the world (Vol. 2): National speleological society.
- Holmgren, K., Karlén, W., & Shaw, P. A. (1995).** Paleoclimatic significance of the stable isotopic composition and petrology of a Late Pleistocene stalagmite from Botswana. *Quaternary Research*, 43(3), 320-328.

- Holmgren, K., Lauritzen, S.-E., & Possnert, G. (1994).** $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ and ^{14}C dating of a late Pleistocene stalagmite in Lobatse II Cave, Botswana. *Quaternary Science Reviews*, 13(2), 111-119.
- Houillon, N. (2016).** La dynamique du carbone inorganique dans le continuum sol-épikarst-cavité du site de la Grotte de Lascaux (Dordogne, France): apports des monitorings hydrogéochimique et microclimatique continus pour l'étude de l'aérogologie et le développement d'une méthode de simulation des processus calco-carboniques aux parois. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux.
- Hu, C., Huang, J., Fang, N., Xie, S., Henderson, G. M., & Cai, Y. (2005).** Adsorbed silica in stalagmite carbonate and its relationship to past rainfall. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(9), 2285-2292.
- Huang, Y., & Fairchild, I. J. (2001).** Partitioning of Sr^{2+} and Mg^{2+} into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(1), 47-62.
- Huang, Y., Fairchild, I. J., Borsato, A., Frisia, S., Cassidy, N. J., McDermott, F., & Hawkesworth, C. J. (2001).** Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chemical Geology*, 175(3), 429-448.
- Husson, F., & Josse, J. (2017).** Package R “missMDA”: Handling missing values with multivariate data analysis. Version 1.11 [en ligne], url: <https://cran.r-project.org/web/packages/missMDA/index.html> [Consulté le 04/10/2017].
- Husson, F., Josse, J., Le, S., & Mazet, J. (2016).** Package R “FactoMineR”: Multivariate Exploratory Data Analysis and Data Mining with R. Version 1.34 [en ligne], url: <https://cran.r-project.org/web/packages/FactoMineR/index.html> [Consulté le 04/10/2017].
- Ifandi, E., Tsikouras, B., & Hatzipanagiotou, K. (2016).** Contribution to the evolution of the Perama Cave (Ioannina, NW Greece). *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 47(1), 255-263.
- James, N. P. (1972).** Holocene and Pleistocene calcareous crust (caliche) profiles: criteria for subaerial exposure. *Journal of Sedimentary Research*, 42(4), 817-836.

- Jansson, C., & Northen, T. (2010).** Calcifying cyanobacteria—the potential of biomineralization for carbon capture and storage. *Current Opinion in Biotechnology*, 21(3), 365-371.
- Jaubert, J., & l'équipe du PCR (2010).** La grotte de Cussac. Mise en place d'un projet scientifique De Néandertal à l'Homme Moderne. L'Aquitaine préhistorique, vingt ans de découvertes (1990-2010) (Confluences ed., pp. 112-115).
- Jaubert, J., Aujoulat, N., Courtaud, P., Deguilloux, M., Delluc, M., Denis, A., . . . Feruglio, V. (2012).** Le projet collectif de recherche 'Grotte de Cussac' (Dordogne, France): étude d'une cavité ornée à vestiges humains du Gravettien. Clottes J. (dir.), *L'art pléistocène dans le monde*, Actes du Congrès IFRAO, Tarascon-sur-Ariège, septembre 2010, Symposium « Art pléistocène en Europe ». N° spécial de Préhistoire, Art et Sociétés, Bulletin de la Société Préhistorique Ariège-Pyrénées, 343-354.
- Jaubert, J., Genty, D., Valladas, H., Camus, H., Courtaud, P., Ferrier, C., . . . Villotte, S. (2016).** The chronology of human and animal presence in the decorated and sepulchral cave of Cussac (France). *Quaternary International*, 432, 20.
- Jones, B., & Kahle, C. F. (1993).** Morphology, relationship, and origin of fiber and dendrite calcite crystals. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63(6), 1018-1031.
- Jones, B., & Peng, X. (2014).** Abiogenic Growth of Needle-Fiber Calcite In Spring Towers At Shiqiang, Yunnan Province, China. *Journal of Sedimentary Research*, 84(11), 1021-1040.
- Karnay, G., Aujoulat, N., Konik, S., Mauroux, B., Pluchery, E., & Turq, A. (1999).** Notice explicative, Carte géol. France (1/50 000). Notice explicative, Feuille Le Bugue (807). Orléans : BRGM.
- Kashima, N., Irie, T., & Kinoshita, N. (1987).** Diatom, contributors of coralloid speleothems, from Togawa-Sakaidani-do cave in Miyazaki Prefecture, Central Kyushu, Japan. *International Journal of Speleology*, 16(3), 95-100.
- Kervazo, B., Feruglio, V., Baffier, D., Debard, É., Ferrier, C., Perroux, A., . . . Perrette, Y. (2010).** Parois et art pariétal: approche taphonomique. L'exemple de la grotte Chauvet-Pont d'Arc. XVème congrès International de

- l'UISPP, Lisbonne, septembre 2006. PALEO, Mise en commun des approches en taphonomie, 3, 43-52.
- Kim, S.-T., & O'Neil, J. R. (1997).** Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16), 3461-3475.
- Klein, R. T., & Walter, L. M. (1995).** Interactions between dissolved silica and carbonate minerals: An experimental study at 25–50°C. *Chemical Geology*, 125(1-2), 29-43.
- Klimchouck, A., Nasedkin, V. M., & Cunningham, K. I. (1995).** Speleothems of aerosol origin. *National Speleological Society Bulletin*, 57, 31-42.
- Lacanette, D. (2016).** La simulation numérique en mécanique des fluides comme approche nouvelle pour l'étude des processus climatiques dans les grottes ornées. Habilitation à Diriger les Recherches, Université de Bordeaux.
- Lacanette, D., Large, D., Ferrier, C., Aujoulat, N., Bastian, F., Denis, A., . . . Lastennet, R. (2013).** A laboratory cave for the study of wall degradation in rock art caves: an implementation in the Vézère area. *Journal of Archaeological Science*, 40(2), 894-903.
- Lacanette, D., & Malaurent, P. (2011).** L'apport de la modélisation à la connaissance et à la gestion du climat des grottes: l'exemple de Lascaux. Symposium "Lascaux et la conservation en milieu souterrain", Collection Documents d'archéologie française de la fondation Maison des sciences de l'homme, Chapitre 6, Paris.
- Lacanette, D., Malaurent, P., Caltagirone, J.-P., & Brunet, J. (2007).** Étude des transferts de masse et de chaleur dans la grotte de Lascaux: le suivi climatique et le simulateur. *Karstologia*(50), 19-30.
- Lacelle, D., Lauriol, B., & Clark, I. D. (2004).** Seasonal isotopic imprint in moonmilk from Caverne de l'Ours (Quebec, Canada): implications for climatic reconstruction. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 41(12), 1411-1423.
- Lafuente, B., Downs, R. T., Yang, H., & Stone, N. (2015).** The power of databases: the RRUFF project. In T. Armbruster & R. M. Danisi (Eds.), *Highlights in mineralogical crystallography* (pp. 1-29). Berlin: Walter de Gruyter GmbH.

- Laiz, L., Gonzalez, J., & Saiz-Jimenez, C. (2003).** Microbial communities in caves: Ecology, physiology, and effects on paleolithic paintings. In R. J. Koestler, V. H. Koestler, A. E. Charola, & F. E. Nieto-Fernandez (Eds.), *Art, biology, and conservation: Biodeterioration of works of art* (pp. 210-225). New York: The Metropolitan Museum of Art.
- Lang, C. N. (1708).** Caroli Nicolai Langii... *Historia lapidum figuratorum Helvetiae: ejusque viciniae, in quã non solùm enarrantur omnia eorum genera, species et vires aeneisque tabulis repraesentantur: sumptibus authoris, typis Jacobi Tomasini.* ETH-Bibliothek Zürich, Rar 5680, [http://dx.doi.org/10.3931/e-rara-10398 /](http://dx.doi.org/10.3931/e-rara-10398/)
- Lari, M., Di Vincenzo, F., Borsato, A., Ghirotto, S., Micheli, M., Balsamo, C., . . . Giacobini, G. (2015).** The Neanderthal in the karst: first dating, morphometric, and paleogenetic data on the fossil skeleton from Altamura (Italy). *Journal of human evolution*, 82, 88-94.
- Lasheras, J. A., de las Heras, C., & Prada, A. (2014).** Altamira and its Future. In C. Saiz-Jimenez (Ed.). *The Conservation of Subterranean Cultural Heritage* (pp. 145-164). London: CRC Press.
- Le Lan, R. (2005).** Les conditions de travail des professionnels des établissements de santé. *Études et Résultats*, 335, 1-12. Direction de la Recherche, des Etudes, de l'Evaluation et des Statistiques.
- Le Penglau, R. (2017).** Analyses multivariées et multiblocs d'images hyperspectrales pour la prédiction de la corrosion sur le long terme : application à la corrosion atmosphérique d'alliages ferreux historiques. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
- Lebart, L., Morineau, A., & Piron, M. (2006).** *Statistique exploratoire multidimensionnelle.* Paris: Dunod.
- Leng, M. J., & Marshall, J. D. (2004).** Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. *Quaternary Science Reviews*, 23(7), 811-831.
- Lismonde, B. (2002).** *Climatologie du monde souterrain: Édition du Comité Départemental de Spéléologie de l'Isère,* Grenoble.

- Lorblanchet, M., Delpech, F., Renault, P., & Andrieux, C. (1973). La grotte de Sainte-Eulalie à Espagnac (Lot). *Gallia Préhistoire*, 16(1), 3-62.
- Lukas-Tooth, H., & Price, B. (1961). A mathematical method for the investigation of interelement effects in X-Ray fluorescence analysis. *Metallurgica*, 64, 149-152.
- Lundberg, J. E., Ivarsson, M., Sallstedt, T., Sjöberg, R., & Vidal Roman, J. (2013). Calcite speleothems in pseudokarst Tjuv-Antes grotta, Northern Sweden. International Congress of Speleology Proceedings, 461-464.
- Ma, Q., Motto-Ros, V., Lei, W., Boueri, M., Zheng, L., Zeng, H., . . . Yu, J. (2010). Multi-elemental mapping of a speleothem using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(8), 707-714.
- Malaurent, P., Lacanette, D., Brunet, J., & Riss, J. (2011). Climatologie du milieu souterrain à Lascaux: d'une étude globale à la microclimatologie des parois. *Documents d'archéologie française*(105), 121-142.
- Maltsev, V. A. (1997). Speleothems of Aerosol Origin: Discussion. *Journal of Caves and Karst Studies*, 59(1), 43-44.
- Mangin, A., Bourges, F., & d'Hulst, D. (1999). La conservation des grottes ornées: un problème de stabilité d'un système naturel (l'exemple de la grotte préhistorique de Gargas, Pyrénées françaises). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 328(5), 295-301.
- Margari, V., Skinner, L., Tzedakis, P., Ganopolski, A., Vautravers, M., & Shackleton, N. (2010). The nature of millennial-scale climate variability during the past two glacial periods. *Nature Geoscience*, 3(2), 127-131.
- Marín-Roldán, A., Cruz, J., Martín-Chivelet, J., Turrero, M., Ortega, A., & Caceres, J. (2014). Evaluation of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for detection of trace element variation through stalagmites: potential for paleoclimate series reconstruction. *Journal of Applied and Laser Spectroscopy* 1(1), 7-12.
- Martinez-Arkarazo, I., Angulo, M., Zuloaga, O., Usobiaga, A., & Madariaga, J. (2007). Spectroscopic characterisation of moonmilk deposits in Pozalagua tourist cave (Karrantza, Basque Country, North of Spain).

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 68(4), 1058-1064.

Martini, J. E., & Grimes, K. G. (2012). Epikarstic Maze Cave Development: Bullita Cave System, Judbarra/Gregory Karst, Tropical Australia. *Helictite*, 41, 37-66.

Martinson, D. G., Pias, N. G., Hays, J. D., Imbrie, J., Moore, T. C., & Shackleton, N. J. (1987). Age dating and the orbital theory of the ice ages: development of a high-resolution 0 to 300,000-year chronostratigraphy. *Quaternary Research*, 27(1), 1-29.

Mauran, G. (2014). Caractérisation et classification des altérations des parois de grottes. Mémoire de master, Université Bordeaux Montaigne.

Mazerolles, G., Hanafi, M., Dufour, E., Bertrand, D., & Qannari, E. (2006). Common components and specific weights analysis: a chemometric method for dealing with complexity of food products. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 81(1), 41-49

McMillan, E. A., Fairchild, I. J., Frisia, S., Borsato, A., & 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. (1984). The influence of impurities on the growth rate of calcite. *Journal of Crystal Growth*, 66(3), 639-646.

Meyer, K. W., Feng, W., Breecker, D. O., Banner, J. L., & Guilfoyle, A. (2014). Interpretation of speleothem calcite $\delta^{13}\text{C}$ variations: evidence from monitoring soil CO_2 , drip water, and modern speleothem calcite in central Texas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142, 281-298.

Mickler, P. J., Ketcham, R. A., Colbert, M. W., & Banner, J. L. (2004). Application of high-resolution X-ray computed tomography in determining the suitability of speleothems for use in paleoclimatic, paleohydrologic reconstructions. *Journal of Cave and Karst Studies*, 66(1), 4-8.

Mickler, P. J., Stern, L. A., & Banner, J. L. (2006). Large kinetic isotope effects in modern speleothems. *Geological Society of America Bulletin*, 118(1-2), 65-81.

- Miller, A. Z., Dionísio, A., Jurado, V., Cuezva, S., Sanchez-Moral, S., Cañaveras, J., & Saiz-Jimenez, C. (2013). Biomineralization by cave dwelling microorganisms. In S. S. J (Ed.), *Advances in Geochemistry Research* (pp. 77-105): Nova Science.
- Miller, A. Z., José, M., Jiménez-Morillo, N. T., Pereira, M. F., González-Pérez, J. A., Calaforra, J. M., & Saiz-Jimenez, C. (2016). Analytical pyrolysis and stable isotope analyses reveal past environmental changes in coralloid speleothems from Easter Island (Chile). *Journal of Chromatography A*, 1461, 144-152.
- Miller, A. Z., Pereira, M., Calaforra, J. M., Forti, P., Dionísio, A., & Sáiz-Jiménez, C. (2015). Ana Heva lava tube (Easter Island, Chile): Preliminary characterization of the internal layers of coralloid-type speleothems. *Microscopy and Microanalysis*, 21(S6), 68-69.
- Miller, A. Z., Pereira, M. F., Calaforra, J. M., Forti, P., Dionísio, A., & Saiz-Jimenez, C. (2014). Siliceous speleothems and associated microbe-mineral interactions from Ana Heva Lava Tube in Easter Island (Chile). *Geomicrobiology Journal*, 31(3), 236-245.
- Milliere, L., Spangenberg, J. E., Bindschedler, S., Cailleau, G., & Verrecchia, E. P. (2011). Reliability of stable carbon and oxygen isotope compositions of pedogenic needle fibre calcite as environmental indicators: examples from Western Europe. *Isotopes Environ Health Studies*, 47(3), 341-358.
- Moore, D. M., & Reynolds, R. C. (1989). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals (Vol. 378): Oxford university press Oxford.
- Morse, J. W., & 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, 265-277.
- Morse, J. W., & Mackenzie, F. T. (1990). Coprecipitation of "foreign" ions in carbonate minerals (p 98-101) *Geochemistry of sedimentary carbonates* (Vol. Developments in Sedimentology 48, pp. 708). Amsterdam: Elsevier.
- Motto-Ros, V., Negre, E., Pelascini, F., Panczer, G., & Yu, J. (2014). Precise alignment of the collection fiber assisted by real-time plasma imaging in laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 92, 60-69.

- Motto-Ros, V., Sancey, L., Wang, X. C., Ma, Q. L., Lux, F., Bai, X. S., . . . Yu, J. (2013).** Mapping nanoparticles injected into a biological tissue using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 87, 168-174.
- Mucci, A. (1987).** Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(7), 1977-1984.
- Mucci, A., & Morse, J. W. (1983).** The incorporation of Mg²⁺ and Sr²⁺ into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(2), 217-233.
- Negre, E., Motto-Ros, V., Pelascini, F., Lauper, S., Denis, D., & Yu, J. (2015).** On the performance of laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative analysis of minor and trace elements in glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(2), 417-425.
- Northup, E. D., & Lavoie, H. K. (2001).** Geomicrobiology of caves: a review. *Geomicrobiology Journal*, 18(3), 199-222.
- Onac, B. P. (1995).** Mineralogical data concerning moonmilk speleothems in few caves from Northern Norway. *Acta Carsologica*, 24, 429-437.
- Onac, B. P., & Forti, P. (2011).** Minerogenetic mechanisms occurring in the cave environment: an overview. *International Journal of Speleology*, 40(2), 79-98.
- Ortega, R., Maire, R., Devès, G., & 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), 911-923.
- Pashenko, S. E., & Dublyansky, Y. V. (1997).** Generation of cave aerosols by alpha particles: critical evaluation of the hypothesis. *Journal of Caves and Karst Studies*, 59(3), 103-105.
- Pazdur, A., Pazdur, M. F., Pawlyta, J., Górny, A., & Olszewski, M. (1995).** Paleoclimatic implications of radiocarbon dating of speleothems from the Cracow-Wieluń Upland, Southern Poland. *Radiocarbon*, 37(2), 103-110.

- Perrin, J., Jeannin, P.-Y., & Zwahlen, F. (2003).** Epikarst storage in a karst aquifer: a conceptual model based on isotopic data, Milandre test site, Switzerland. *Journal of Hydrology*, 279(1), 106-124.
- Peyraube, N. (2011).** Apports des équilibres calco-carboniques et du carbone 13 pour l'étude de l'air et des écoulements d'eau dans la zone non saturée du karst: application au système karstique perché de la grotte de Cussac (Dordogne, France). Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1.
- Peyraube, N., Lastennet, R., & Denis, A. (2012).** Geochemical evolution of groundwater in the unsaturated zone of a karstic massif, using the PCO₂-SiC relationship. *Journal of hydrology*, 430, 13-24.
- Peyraube, N., Lastennet, R., Villanueva, J. D., Houillon, N., Malaurent, P., & Denis, A. (2016).** Effect of diurnal and seasonal temperature variation on Cussac cave ventilation using CO₂ assessment. *Theoretical and Applied Climatology*, 1-14.
- Pike, A. W., Hoffmann, D. L., Garcia-Diez, M., Pettitt, P. B., Alcolea, J., De Balbin, R., . . . Montes, R. (2012).** U-series dating of Paleolithic art in 11 caves in Spain. *Science*, 336(6087), 1409-1413.
- Pike, A. W., Hoffmann, D. L., Pettitt, P. B., García-Diez, M., & Zilhao, J. (2017).** Dating Palaeolithic cave art: Why U-Th is the way to go. *Quaternary International*, 432, 41-49.
- Plagnes, V., Causse, C., Fontugne, M., Valladas, H., Chazine, J.-M., & Fage, L.-H. (2003).** Cross dating (Th/U-14 C) of calcite covering prehistoric paintings in Borneo. *Quaternary Research*, 60(2), 172-179.
- Plagnes, V., Causse, C., Genty, D., Paterne, M., & Blamart, D. (2002).** A discontinuous climatic record from 187 to 74 ka from a speleothem of the Clamouse Cave (south of France). *Earth and Planetary Science Letters*, 201(1), 87-103.
- Pons-Branchu, E., Bourrillon, R., Conkey, M., Fontugne, M., Fritz, C., Gárate, D., . . . White, R. (2014).** Uranium-series dating of carbonate formations overlying Paleolithic art: interest and limitations. *Bulletin de la Société préhistorique française*, 111(2), 211-224.

- Porca, E., Jurado, V., Žgur-Bertok, D., Saiz-Jimenez, C., & Pašić, L. (2012).** Comparative analysis of yellow microbial communities growing on the walls of geographically distinct caves indicates a common core of microorganisms involved in their formation. *FEMS Microbiology Ecology*, 81(1), 255-266.
- Portillo, M. C., & Gonzalez, J. M. (2011).** Moonmilk deposits originate from specific bacterial communities in Altamira Cave (Spain). *Microbiology Ecology*, 61(1), 182-189.
- Portillo, M. C., Porca, E., Cuezva, S., Cañaveras, J., Sanchez-Moral, S., & Gonzalez, J. (2009).** Is the availability of different nutrients a critical factor for the impact of bacteria on subterranean carbon budgets? *Naturwissenschaften*, 96(9), 1035-1042.
- Qannari, E. M., Wakeling, I., Courcoux, P., & MacFie, H. J. (2000).** Defining the underlying sensory dimensions. *Food Quality and Preference*, 11(1), 151-154.
- Qannari, E. M., Courcoux, P., & Vigneau, E. (2001).** Common components and specific weights analysis performed on preference data. *Food Quality and Preference*, 12(5), 365-368.
- Railsback, L. B., Brook, G. A., Chen, J., Kalin, R., & Fleisher, C. J. (1994).** Environmental controls on the petrology of a late Holocene speleothem from Botswana with annual layers of aragonite and calcite. *Journal of Sedimentary Research*, 64(1), 147-155.
- Reimann, C., Demetriades, A., Birke, M., Filzmoser P., O'Connor, P., Halamic, J., Ladenberger, A. & the GEMAS Project Team (2014).** Distribution of elements/parameters in agricultural and grazing land soil of Europe. Chapter 11 In: C. Reimann, M. Birke, A. Demetriades, P. Filzmoser & P. O'Connor (Editors), *Chemistry of Europe's agricultural soils – Part A : Methodology and interpretation of the GEMAS data set*. Geologisches Jahrbuch (Reihe B 102), Schweizerbarth, 101-472.
- Reimer, P. J., Baillie, M. G., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J. W., Blackwell, P. G., . . . Edwards, R. L. (2009).** IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000 years cal BP. *Radiocarbon*, 51(4), 1111-1150.

- Renault, P. (1984, 1989).** L'étude micromorphologique des parois décorées. Art pariétal paléolithique, recherche et conservation, 1984, Périgueux - Le Thot, 203-205.
- Riche, G., Rambaud, D., & Riera, M. (1982).** Etude morphologique d'un encroûtement calcaire, Région d'Irecê, Bahia, Brésil. *Cahiers Orstom. Série Pédologie*, 19(3), 257-270.
- Richter, D., Neuser, R., & Voigt, S. (2008).** Kryogene Calcitpartikel aus der Heilenbecker Höhle in Ennepetal (NE Bergisches Land/Nordrhein-Westfalen). *Die Höhle*, 59(1-4), 37-47.
- Richter, D. K., Immenhauser, A., & Neuser, R. D. (2008).** Electron backscatter diffraction documents randomly orientated c-axes in moonmilk calcite fibres: evidence for biologically induced precipitation. *Sedimentology*, 55(3), 487-497.
- Riechelmann, S., Schröder-Ritzrau, A., Wassenburg, J. A., Schreuer, J., Richter, D. K., Riechelmann, D. F., . . . Immenhauser, A. (2014).** Physicochemical characteristics of drip waters: influence on mineralogy and crystal morphology of recent cave carbonate precipitates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 145, 13-29.
- Rivadeneira, M., Delgado, G., Ramos-Cormenzana, A., & Delgado, R. (1998).** Biomineralization of carbonates by *Halomonas eurihalina* in solid and liquid media with different salinities: crystal formation sequence. *Research in Microbiology*, 149(4), 277-287.
- Roberts, M. S., Smart, P. L., & Baker, A. (1998).** Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 154(1), 237-246.
- Rossi, C., & Lozano, R. P. (2016).** Hydrochemical controls on aragonite versus calcite precipitation in cave dripwaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 192, 70-96.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., & Gonfiantini, R. (1993).** Isotopic patterns in modern global precipitation. In P. K. Swart, K. C. Lohmann, J. McKenzie, & S. Savin (Eds.), *Climate change in continental isotopic records* (Vol. 78, pp. 1-36): American Geophysical Union.

- Sallstedt, T., Ivarsson, M., Lundberg, J., Sjöberg, R., & Romani, J. R. V. (2014). Speleothem and biofilm formation in a granite/dolerite cave, Northern Sweden. *International Journal of Speleology*, 43(3), 305-313.
- Sanchez-Moral, S., Canaveras, J., Laiz, L., Saiz-Jimenez, C., Bedoya, J., & Luque, L. (2003). Biomediated precipitation of calcium carbonate metastable phases in hypogean environments: a short review. *Geomicrobiology Journal*, 20(5), 491-500.
- Sanchez-Moral, S., Cuezva, S., García-Antón, E., Fernandez-Cortes, A., Elez, J., Benavente, D., . . . Sáiz-Jiménez, C. (2014). Microclimatic monitoring in Altamira Cave: Two decades of scientific projects for its conservation. In C. Saiz-Jimenez (Ed.), *The Conservation of Subterranean Cultural Heritage* (pp. 139-144). London: CRC Press.
- Sanchez-Moral, S., Portillo, M., Janices, I., Cuezva, S., Fernández-Cortés, A., Cañaveras, J. C., & Gonzalez, J. (2012). The role of microorganisms in the formation of calcitic moonmilk deposits and speleothems in Altamira Cave. *Geomorphology*, 139, 285-292.
- Sanchez-Moral, S., Soler, V., Cañaveras, J., Sanz-Rubio, E., Van Grieken, R., & Gysels, K. (1999). Inorganic deterioration affecting the Altamira Cave, N Spain: quantitative approach to wall-corrosion (solutional etching) processes induced by visitors. *Science of the Total Environment*, 243, 67-84.
- Saporta, G. (2011). Probabilités, analyse des données et statistique: Editions TECHNIP.
- Sauvet, G., Bourrillon, R., Conkey, M., Fritz, C., Garate-Maidagan, D., Vila, O. R., . . . White, R. (2015). Uranium-thorium dating method and Palaeolithic rock art. *Quaternary International*, 30, 1-7.
- Self, C. A., & Hill, C. A. (2003). How speleothems grow: an introduction to the ontogeny of cave minerals. *Journal of Cave and Karst Studies*, 65(2), 130-151.
- Shao, Q.-F., Pons-Branchu, E., Zhu, Q.-P., Wang, W., Valladas, H., & Fontugne, M. (2017). High precision U/Th dating of the rock paintings at Mt. Huashan, Guangxi, southern China. *Quaternary Research*, 1-13.

- Shen, C.-C., Lin, K., Duan, W., Jiang, X., Partin, J. W., Edwards, R. L., . . . Tan, M. (2013).** Testing the annual nature of speleothem banding. *Scientific Reports*, 3.
- Spötl, C., Fohlmeister, J., Cheng, H., & Boch, R. (2016).** Modern aragonite formation at near-freezing conditions in an alpine cave, Carnic Alps, Austria. *Chemical Geology*, 435, 60-70.
- Spratt, R. M., & Lisiecki, L. E. (2016).** A Late Pleistocene sea level stack. *Climate of the Past*, 12(4), 1079-1092.
- Stoops, G. (1976).** On the nature of “lublinite” from Hollanta (Turkey). *American Mineralogist*, 61, 1.
- Surić, M., Lončarić, R., Lončar, N., Buzjak, N., Bajo, P., & Drysdale, R. N. (2017).** Isotopic characterization of cave environments at varying altitudes on the eastern Adriatic coast (Croatia)–Implications for future speleothem-based studies. *Journal of hydrology*, 545, 367-380.
- Sweeting, M. M. (1973).** Karst landforms: Columbia University Press.
- Tan, M., Liu, T., Hou, J., Qin, X., Zhang, H., & Li, T. (2003).** Cyclic rapid warming on centennial-scale revealed by a 2650-year stalagmite record of warm season temperature. *Geophysical Research Letters*, 30(12).
- Teghidet, H. (2012).** Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Therneau, T., Atkinson, B., Ripley, B., & Ripley, M. B. (2015).** Package “rpart”: Recursive partitioning for classification, regression and survival trees. Version 4.1-10 [en ligne], url : <https://cran.rproject.org/web/packages/rpart/index.html> [Consulté le 04/10/2017].
- Therneau, T., & Atkinson, E. (2015).** An Introduction to Recursive Partitioning Using the RPART Routines. [en ligne], url : <https://cran.r-project.org/web/packages/rpart/vignettes/longintro.pdf> [Consulté le 04/10/2017].
- Thrailkill, J. (1965).** Origin of cave popcorn. *Bulletin of the National Speleological Society*, 27(2), 59.

- Treble, P., Shelley, J., & 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), 141-153.
- Urbani, F. (1996).** Venezuelan cave minerals : a review. *Boletín de la Sociedad Venezolana de Espeleología*(30), 1-13.
- Vadillo, J. M., Vadillo, I., Carrasco, F., & Laserna, J. (1998).** Spatial distribution profiles of magnesium and strontium in speleothems using laser-induced breakdown spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 361(2), 119-123.
- Vanghi, V., Frisia, S., & Borsato, A. (2017).** Genesis and microstratigraphy of calcite coralloids analysed by high resolution imaging and petrography. *Sedimentary Geology*, 359, 16-28.
- Vanghi, V., Iriarte, E., & Aranburu, A. (2015).** High resolution X-ray computed tomography for petrological characterization of speleothems. *Journal of Cave and Karst Studies*, 77(1), 75-82.
- 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), 131-144.
- Verrecchia, E. P. V. K. E. (1994).** Needle-fiber calcite: a critical review and a proposed classification. *Journal of Sedimentary Research*, 64(3), 650-664.
- Vouvé, J., Malaurent, P., & Brunet, J. (1996).** Caractérisation physique et environnementale d'un sanctuaire préhistorique sous-marin, semi-noyé et orné préalablement à l'élaboration d'une démarche conservatoire. Cas de la grotte Cosquer, France. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes*, 322(11), 935-942.
- Walczak, I. W., Baldini, J. U., Baldini, L. M., McDermott, F., Marsden, S., Standish, C. D., . . . Slater, J. (2015).** Reconstructing high-resolution climate using CT scanning of unsectioned stalagmites: A case study identifying the mid-Holocene onset of the Mediterranean climate in southern Iberia. *Quaternary Science Reviews*, 127, 117-128.

- Wassenburg, J. A., Scholz, D., Jochum, K. P., Cheng, H., Oster, J., Immenhauser, A., . . . Breitenbach, S. F. (2016).** Determination of aragonite trace element partition coefficients from speleothem calcite-aragonite transitions. EGU General Assembly, 2016, Vienne. *Geophysical Research Abstracts*(18).
- White, W. B. (1997).** Thermodynamic equilibrium, kinetics, activation barriers, and reaction mechanisms for chemical reactions in karst terrains. *Environmental Geology*, 30(1-2), 46-58.
- White, W. B. (2012).** Speleothem microstructure/speleothem ontogeny: a review of Western contributions. *International Journal of Speleology*, 41(2), 18.
- Willems, L., & Ek, C. (2011).** Le système karstique de la Lomme. Quelques points d'observation remarquables. *Geological Survey of Belgium Professional Paper*(309), 11-26.
- Zisu, N. S., Schwarcz, H. P., Konyer, N., Chow, T., & Noseworthy, M. D. (2012).** Macroholes in stalagmites and the search for lost water. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 117(F3).

Genèse de faciès calcitiques : mondmilch et coralloïdes.

Etude multiphysique des concrétions de la grotte laboratoire de Leye (Dordogne)

La conservation du patrimoine constitué par les grottes ornées paléolithiques, fragile car très ancien, est un enjeu capital. Dans ce cadre, une approche taphonomique de l'état de surface des parois est envisagée à travers l'étude des concrétions qui recouvrent les parois de grottes. Ceci est primordial pour la compréhension de leurs mécanismes de genèse et de développement qui s'opèrent à l'échelle d'une grotte, d'une salle, d'une paroi ou d'un panneau orné. En effet, ces concrétions peuvent recouvrir de manière partielle ou totale des peintures ou gravures sous-jacentes. L'étude réalisée ici porte sur la caractérisation multiphysique et la variabilité spatiale de deux types de concrétions calcitiques, le mondmilch et les coralloïdes, qui sont fréquemment retrouvés dans les grottes ornées. Elle a été menée principalement dans une grotte laboratoire, la grotte de Leye, à Marquay (Dordogne, France), dépourvue d'intérêt archéologique et située dans la vallée de la Vézère, l'une des régions les plus riches en grottes ornées de France. La composition chimique et la structure des revêtements calcitiques ont été déterminées par l'utilisation conjointe de méthodes de caractérisation physico-chimique comme la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS) et la spectroscopie Raman, couplées à des observations morphologiques en microscopies optique et électronique. Les coralloïdes, qui ont été très peu étudiés jusqu'à aujourd'hui, ont fait l'objet d'une attention particulière. La mise en perspective des résultats des analyses physico-chimiques portant sur les concrétions, avec d'une part des données concernant l'environnement souterrain telles que le comportement climatique et hydrologique de la cavité, la présence de micro-organismes, et d'autre part des données relatives à l'isotopie et à la datation de la calcite, permet de discuter les hypothèses de formation des faciès. Enfin, l'analyse statistique d'une base de données de cavités constituée à l'échelle de la vallée de la Vézère contribue à alimenter la réflexion sur les paramètres corrélés à la présence des concrétions.

Mots-clés : archéométrie, LIBS, chimiométrie, mondmilch, coralloïdes, grottes ornées, vallée de la Vézère, conservation, taphonomie, préhistoire.

Formation process of some calcitic facies: moonmilk and coralloids.

Multiphysical study of concretions from the Leye laboratory cave (Dordogne)

Paleolithic ornated cave conservation is an issue of major interest for curators who are facing several kinds of alterations. The study of speleothems covering cave walls is crucial to have a better understanding of their formation processes at the scale of a cave, a wall, or a panel. They can indeed, partially or totally, cover paintings and engravings. The present work focuses on the physicochemical characterization and spatial variability of two calcitic concretions, moonmilk and coralloids, that are frequently found in prehistoric caves. This study was conducted in a laboratory-cave called the Leye cave (Marquay, France), a cavity affected by these two types of concretions, but without archeological art and located in the Vézère valley (Dordogne, France), a region with a high density of prehistoric caves. Chemical composition and internal structure of these concretions were obtained by combining physicochemical characterization methods like Raman spectroscopy and Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) coupled with morphological observations. We pay particular attention to coralloids, which were far less studied than moonmilk up to now. Environmental conditions such as climatology and hydrology of the cave, as well as the presence of microbial activity are taken into account in order to interpret the results. Putting these results in perspective with dating and isotopic data allows to discuss different assumptions regarding the formation scenario of these concretions. Finally, a statistical analysis on a database of caves established at the scale of the Vézère valley provides information regarding the correlation between some particular parameters and the presence of the concretions.

Keywords: archaeometry, LIBS, chemometrics, moonmilk, coralloids, ornated caves, Vézère valley, conservation, taphonomy, prehistory.