



HAL
open science

Géochimie des spéléothèmes du sud-ouest de l'Europe (chronologie U-Th et ^{14}C , éléments traces, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) appliquée aux reconstitutions climatiques et environnementales à l'Holocène

Laurine Drugat

► **To cite this version:**

Laurine Drugat. Géochimie des spéléothèmes du sud-ouest de l'Europe (chronologie U-Th et ^{14}C , éléments traces, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) appliquée aux reconstitutions climatiques et environnementales à l'Holocène. Géochimie. Université Paris-Saclay, 2018. Français. NNT : 2018SACLV066 . tel-02495354v1

HAL Id: tel-02495354

<https://theses.hal.science/tel-02495354v1>

Submitted on 2 Mar 2020 (v1), last revised 15 May 2020 (v2)

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.

Géochimie des spéléothèmes du sud-ouest de l'Europe (chronologie U-Th et ^{14}C , éléments traces, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) appliquée aux reconstitutions climatiques et environnementales à l'Holocène

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

École doctorale n°129 (Sciences de l'Environnement d'Île-de-France)
Spécialité de doctorat: océan, atmosphère, climat et observations spatiales

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 17 Décembre, par

Laurine DRUGAT

Composition du Jury :

Mme Sophie VERHEYDEN Chargé de recherche, Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique	Rapporteur
Giovanni ZANCHETTA Directeur de recherche, Université de Pise-Italie Département des Sciences de la Terre,	Rapporteur
Jean-Luc MICHELOT Directeur de recherche, Laboratoire GEOPS, Université Paris-Sud	Président
Russell DRYSDALE Directeur de recherche, Université de Melbourne, Australie	Examineur
Paolo MONTAGNA Chargé de recherche, Institut des sciences marines (ISMAR), U.O.S, CNR- Bologne, Italie	Examineur
Edwige PONS-BRANCHU Maître de conférence, LSCE, CNRS/CEA, IPSL, UVSQ, Paris-Saclay	Directrice de thèse
Hélène VALLADAS Directeur de recherche, LSCE, CNRS/CEA, IPSL, UVSQ, Paris-Saclay	Co-Directeur de thèse
Eric DOUVILLE Chargé de recherche, LSCE, CNRS/CEA, IPSL, UVSQ, Paris-Saclay	Invité

Remerciements

Je souhaite d'abord remercier mes deux directrices de thèse Edwige Pons-Branchu et Hélène Valladas qui m'ont offert l'opportunité de réaliser cette thèse. Merci à Edwige auprès de qui j'ai découvert le plaisir de travailler sur les spéléothèmes et la géochimie pendant mon stage de master et qui m'a permis de continuer cette aventure pendant 3 ans.

Je remercie les membres de mon jury d'avoir pris le temps de considérer et juger mon travail, et pour la discussion enrichissante que j'ai pu avoir avec eux par la suite (Sophie Verheyden, Giovanni Zanchetta, Russell Drysdale, Jean-Luc Michelot, Paolo Montagna).

Je voudrais également remercier l'ensemble de mon équipe Geotrac puisqu'au cours de ma thèse j'ai pu échanger et travailler avec bon nombre d'entre eux. Un remerciement particulier pour Louise Bordier et Lorna Foliot qui m'ont guidé sur les différentes manip que j'ai réalisées. Je suis reconnaissante envers Éric Douville de s'être rendu disponible, malgré ses nombreuses responsabilités au sein de l'équipe, pour échanger sur les interprétations de mes données géochimiques et auprès de qui j'ai beaucoup appris dans ce domaine. Merci également à lui, de m'avoir offert l'opportunité de participer à cette expérience unique qu'est une mission océanographique scientifique. Je remercie aussi d'autres personnes du laboratoire avec qui j'ai pu échanger, Matthieu Roy-Barman pour m'avoir permis de m'enrichir de ses connaissances en géochimie et Dominique Blamart pour m'avoir écouté et conseillé au moment où j'en avais le plus besoin.

J'aimerais remercier les personnes impliquées dans les projets qui ont constitué ma thèse à savoir le projet de l'aven de la Salamandre (Daniel Lelievre, Pierre Bevenuto), l'étude de la grotte de Candamo (Soledad Corchon, Diego Garate), l'équipe de la grotte de Nerjà (José-Luis Sanchidrian, Concha Jimenez de Cisneros, Maria Angeles Medina) ainsi que Paolo Montagna et Luigi Ferranti pour m'avoir permis d'étudier une stalagmite de la grotte de San Paolo en Italie.

Je souhaite remercier mes amis doctorants qui m'ont accompagné pendant ces 3 années. Nous vivons l'aventure ensemble, nous connaissons les moments de joie et de réussite mais aussi de doute et de stress ensemble ce qui crée des liens uniques entre nous. La thèse est une expérience

intense, tout passe très vite mais il est parfois aussi difficile de tenir la distance et sans vous cet objectif aurait été difficile à atteindre.

A tous mes amis qui ont su être patient et qui ont continué à me proposer des soirées malgré mes nombreux refus surtout les derniers mois.

Enfin merci à ma famille présente à Paris qui m'a soutenu, à ma grand-mère qui m'a chouchouté pour que je travaille dans les meilleures conditions. Un immense merci à ma maman qui malgré les 16 000 km qui nous séparaient et les 12h de décalage a su être disponible pour moi, qui a suivi chaque étape, chaque événement de ce travail, qui m'a remotivé, redonné confiance et conseillé à chaque fois que j'en avais besoin. Merci aussi à mon frère qui m'a encouragé également et qui m'a motivé à aller au bout pour qu'il soit fier de moi. Merci à ma Clem qui a toujours été là pour moi.

A mon papa.

- Table des matières

INTRODUCTION	- 1 -
CHAPITRE I.....	- 5 -
ETAT DES CONNAISSANCES.....	- 5 -
I.1. Présentation du contexte géographique	- 5 -
I.1.1. Le contexte Méditerranéen	- 5 -
I.2. Présentation des périodes climatiques	- 8 -
I.2.1. La Terminaison 1	- 9 -
I.2.2. La période Holocène	- 12 -
I.2. Présentation des spéléothèmes.....	- 16 -
I.2.1. Formation des spéléothèmes	- 16 -
I.2.2. Méthodes de datation	- 17 -
I.2.3. Proxies géochimiques applicables à l'étude des spéléothèmes	- 21 -
L'utilisation des isotopes stables du carbone et de l'oxygène :	- 22 -
L'utilisation des éléments traces dans l'étude des spéléothèmes.....	- 25 -
Les isotopes du strontium et de l'uranium :	- 30 -
I.2.4. Autres proxies applicables à l'étude des spéléothèmes	- 32 -
La pétrographie des stalagmites : morphologie, taux de croissance, cristallographie.....	- 32 -
CHAPITRE II.....	- 37 -
METHODES	- 37 -
II.1. Méthodes de datation	- 37 -
II.1.1 Uranium-Thorium	- 37 -
II.1.2. Le carbone 14 - ¹⁴ C.....	- 39 -
II.2. Analyses géochimiques	- 41 -
II.2.1. Analyse quantitative des éléments traces et terres rares.....	- 41 -
Préparation des échantillons carbonatés (stalagmites et roches mères).....	- 41 -
Mesures par spectrométrie de masse quadripolaire avec source plasma à couplage inductif	- 42 -
II.2.2. Analyses isotopiques : Les isotopes du strontium, de l'uranium, de l'oxygène et du carbone	- 44 -
II.3. Analyses pétrographiques : Diffraction des rayons X, lames minces : Infra-rouge et nitrates d'argent	- 49 -
II.3.1. La diffraction des rayons X.....	- 49 -
II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier - FT-IR Frontier (Perkin Elmer)	- 51 -

- Table des matières

II.3.3. Le test aux nitrates d'argent	- 51 -
CHAPITRE III.....	- 53 -
<i>Les terres rares et éléments alcalins comme marqueurs des changements environnementaux en Méditerranée pendant la Terminaison 1.....</i>	- 53 -
Description des archives du site	- 54 -
Illustration des prélèvements effectués sur la stalagmite	- 55 -
Rare earth and alkali metal elements in stalagmite, as marker of Mediterranean environmental changes during Termination I.....	- 56 -
ABSTRACT	- 56 -
III.1. INTRODUCTION.....	- 57 -
III.2. Study context	- 58 -
III.2.1. Geological setting	- 58 -
III.2.2. Site characteristics	- 58 -
III.3. Material and Methods	- 59 -
III.3.1. U-Th analysis and dating.....	- 59 -
III.3.2. Trace element analysis.....	- 60 -
III.4. Results	- 61 -
III.4.1. Chronology.....	- 61 -
III.4.2. Trace elements.....	- 64 -
III.4.2.1 Alkali metals and Th.....	- 65 -
III.4.2.2 Rare earth elements	- 65 -
III.5. Discussion	- 68 -
III.5.1. Origin and incorporation of the trace elements	- 68 -
III.5.1.1. Sources of alkali metals	- 68 -
III.5.1.2. Sources and transportation of rare earth elements	- 70 -
III.5.1.3. Redox sensitive elements	- 71 -
III.5.2. REE and alkalis and climate contexts	- 74 -
III.5.2.1. Effect of climate on alkalis	- 76 -
III.5.2.2. Effect of climate on REE.....	- 76 -
III.6. Conclusion.....	- 77 -
CHAPITRE IV.....	- 81 -
<i>Cas d'étude de la Peña de Candamo, Cantabrie, Espagne</i>	- 81 -

- Table des matières

Contexte (géologie et climat) et description de la grotte	- 81 -
Description de la stalagmite étudiée (Can 1) prélèvements et analyses	- 83 -
IV. 1. Analyses	- 84 -
IV.2. Résultats.....	- 84 -
IV.2.1. Chronologie.....	- 84 -
IV.2.2. Les isotopes stables du strontium, de l'oxygène et du carbone	- 88 -
IV.2.3. Éléments en traces et terres rares	- 89 -
IV.3. Discussion.....	- 90 -
IV.3.1. La variation du Mg et du Sr comme traceur paléo-hydrologique	- 90 -
IV.3.2. Les éléments alcalins et les terres rares comme traceurs de changement environnemental	- 93 -
IV.3.3. Les isotopes du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) comme indicateur des paléo-environnements	- 98 -
IV.4.4. Liens avec le contexte climatique régional	- 99 -
IV.5. Conclusion	- 101 -
CHAPITRE V.....	- 103 -
<i>Variabilité climatique de l'Holocène tardif en Andalousie, dans le sud de l'Espagne déduit de l'étude de spéléothème de la grotte de Nerjà.....</i>	- 103 -
Descriptions des archives du site	- 104 -
Illustration des prélèvements pour les différentes analyses.....	- 105 -
Late Holocene climate variability in Southern Spain inferred by speleothems from Nerjà cave.....	- 106 -
ABSTRACT	- 106 -
V.1. INTRODUCTION	- 106 -
V.2. REGIONAL SETTING	- 107 -
V.3. MATERIAL AND METHODS.....	- 109 -
V.3.1. U/Th analysis.....	- 109 -
V.3.2. Trace elements analysis	- 110 -
V.3.3. Stable isotopes analysis	- 111 -
V.3.4. Strontium isotopes analysis	- 111 -
V.4. RESULTS.....	- 112 -
V.4.1. U/Th ages.....	- 112 -
V.4.2 Trace elements.....	- 114 -
V.4.3 Stable isotopes.....	- 117 -

- Table des matières

V.4.4 Strontium isotopes.....	- 118 -
V.5. DISCUSSION	- 120 -
V.5.1 Trace elements (Al, Li, Rb, Mn, Mg) and Sr isotopes: soil contribution/weathering	- 120 -
V.5.2. Paleo-rainfall, vegetation reconstruction.....	- 123 -
V.5.3. Climatic interpretations	- 126 -
V.6. CONCLUSION	- 130 -
CHAPITRE VI.	- 133 -
A. Conclusions sur les principaux traceurs géochimiques étudiés.....	- 133 -
VI.1. L'utilisation des éléments alcalins pour reconstituer des changements environnementaux ..	- 133 -
VI.2. L'utilisation des terres rares pour reconstituer des changements environnementaux...-	- 137 -
VI.2.1. Grotte de la Salamandre.....	- 137 -
VI.2.2. La Peña de Candamo	- 139 -
VI.2.3. Grotte de Nerjà.....	- 141 -
B. Conclusions sur les périodes climatiques.....	- 143 -
VI.3. Le climat à la Salamandre	- 144 -
VI.4. Candamo.....	- 144 -
VI.5. Nerjà.....	- 145 -
VI.6. Synthèse climatique.....	- 145 -
CHAPITRE VII.	- 151 -
Perspectives.....	- 151 -
VII.1. Perspectives analytiques.....	- 151 -
VII.1.1. Sur la connaissance des sites et de la source des éléments	- 151 -
VII.1.2. Sur le rôle de la matière organique	- 151 -
VII.1.3. Sur la source des éléments.....	- 152 -
VII.2. Sur les reconstructions climatiques à l'Holocène	- 152 -
BIBLIOGRAPHIE.....	- 155 -
LISTE DES FIGURES	- 195 -
LISTE DES TABLEAUX	- 201 -

- Table des matières

ANNEXES	- 202 -
Annexe 1 : Protocoles de préparation des échantillons sur résines échangeuses d'ions.....	- 203 -
Annexe 2 : Résultats des datations U-Th.....	- 204 -
Annexe 3 : Résultats des analyses de l'isotopie de l'uranium dans les sols.....	- 207 -
Annexe 4 : résultats des analyses ¹⁴ C.....	- 208 -
Annexe 5 : résultats des analyses de l'isotopie du strontium	- 209 -
Annexe 6 : Résultats des analyses $\delta^{18}\text{O} - \delta^{13}\text{C}$	- 211 -
Annexe 7 : Résultats des analyses des éléments en traces.....	- 215 -
Annexe 8 : Caractéristiques des phases minérales carbonatées au DRX	- 228 -
Annexe 9 : Annexes de l'article Salamandre.....	- 231 -
Annexe 10 : Article Pons-Branchu et al., 2018.....	- 232 -

INTRODUCTION

La compréhension du système climatique est un sujet de prime importance dans le contexte de changement climatique actuel (Burke et al., 2008). L'étude des climats passés est indispensable à la compréhension des mécanismes naturels le régissant afin d'améliorer les modèles de projections futures et d'anticiper les changements à venir (Stocker et al., 2013). Les climats passés peuvent être reconstruits par l'étude d'archives naturelles et des « proxies » c'est à dire d'indicateurs géochimiques ou sédimentaires qu'elles renferment et qui témoignent de conditions environnementales du passé.

Le travail présenté ici est centré sur la compréhension de proxies géochimiques dans des dépôts de carbonates secondaires de grottes, les spéléothèmes. Les spéléothèmes, outil choisi pour cette étude, ont l'avantage d'avoir comme environnement le domaine karstique, largement repart à la surface du globe ; de pouvoir être datées de manière absolue (Dorale et al., 2004) et d'enregistrer les variations climatiques et environnementales en domaine continental. De plus ces archives permettent d'enregistrer des événements à grande échelle de temps (comme les variations glaciaires/interglaciaires) (par exemple Winograd et al., 1992 ; Wang et al., 2001) mais aussi à court terme voire des événements ponctuels (Treble et al., 2007). Ainsi, leur étude peut permettre d'obtenir des informations locales et améliorer la compréhension des mécanismes régionaux, importants dans le fonctionnement des modèles climatiques et souvent difficiles à estimer. Si ces archives naturelles sont étudiées de manière abondante depuis près de 40 ans pour le travail sur la géomorphologie ou les paléoclimats, certains proxies demeurent peu étudiés du fait soit de difficultés analytiques soit de diversités d'interprétations possibles en fonction des sites ou des périodes temporelles. Nous avons ici mis l'accent sur le couplage de plusieurs proxies géochimiques (éléments en traces dont les terres rares peu documentées dans les spéléothèmes ; isotopes stables de l'oxygène, du carbone et du strontium ...) afin de mieux contraindre les paramètres environnementaux régissant leurs variations et de pouvoir les utiliser pour des reconstitutions des conditions du passé. De plus, si une attention toute particulière est apportée ici à la source des éléments en traces que l'on retrouve dans les spéléothèmes, nous nous sommes aussi intéressés aux mécanismes de leur transport et du lien avec les paramètres environnementaux (couvert végétal et quantités de précipitations par exemple).

Introduction -

Dans le cadre de ce travail, trois grottes ont été choisies entre l'Espagne et la France afin de reconstituer les variations climatiques et environnementales passées de ce secteur du sud-ouest de l'Europe. En effet, ce secteur situé entre les hautes et les basses latitudes, est soumis à la fois aux influences du climat européen des moyennes latitudes (influence atmosphérique et océanique de la région Nord Atlantique), mais aussi au climat des régions subtropicales (influence des moussons africaines et asiatiques).

Les stalagmites sélectionnées couvrent les 14 000 dernières années ce qui correspond à la dernière transition climatique entre la dernière période glaciaire, et l'interglaciaire actuel, l'Holocène (période chaude).

Dans le chapitre 1, un bilan des connaissances générales nécessaires à la compréhension de ce travail est établi. Une synthèse du cadre temporel et géographique correspondant à notre étude est présentée ainsi qu'un état des connaissances des différents outils géochimiques utilisés. L'intérêt du choix de l'archive sélectionnée, à savoir les spéléothèmes, est également présenté.

Dans le chapitre 2, les différentes méthodes utilisées (proxies géochimiques) dans cette thèse sont expliquées en détails ainsi que leur principe et les protocoles suivis pour les réaliser.

Les chapitres 3 à 5 sont consacrés à l'étude individuelle de chaque site : La Salamandre (sud-est de la France), la Peña de Candamo (nord-ouest de l'Espagne) et le site de Nerjà (Andalousie, sud de l'Espagne).

Le chapitre 6 donne la synthèse des connaissances acquises au cours de ma thèse : une comparaison des différents traceurs utilisés et des résultats qu'ils permettent de déduire, sont présentés.

Pour finir, le chapitre 7 est consacré aux perspectives que ce travail permet d'envisager.

CHAPITRE I.

ETAT DES CONNAISSANCES

I.1. Présentation du contexte géographique

I.1.1. Le contexte Méditerranéen

Dans le contexte actuel des préoccupations du réchauffement climatique, la Méditerranée est une région particulièrement adéquate pour comprendre et étudier les différents mécanismes climatiques et leurs effets en termes de variation de précipitation ou de température comme cela va être présenté dans la suite de ce paragraphe (Lionello et al., 2006 ; 2012).

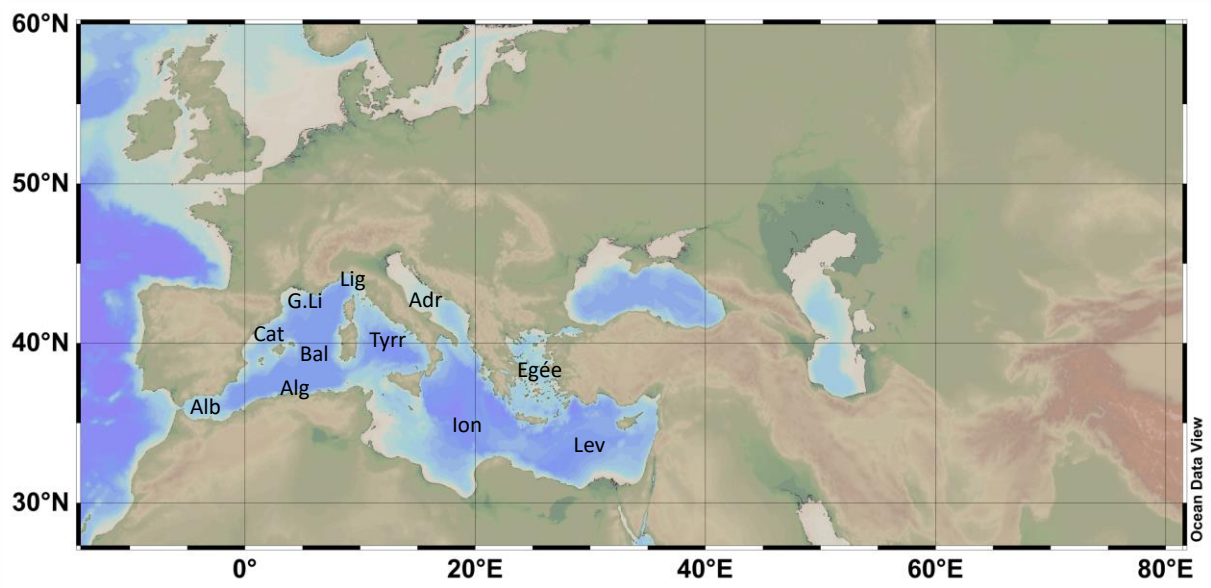


Figure I- 1: Carte créée à partir de «ocean data view » (Schlitzer, 2015). Sous-bassins de la mer Méditerranée : Alb ; Mer d'Alboran, Alg : Bassin Algérien, Cat : Bassin Catalan, Bal : Bassin des Baléares, G.Li : Golfe du Lion, Lig : Mer de Ligurie, Tyrr : Mer Tyrrhénienne, Ion : Mer Ionienne, Adr : Mer Adriatique, Egée : Mer Egée, Lev : Bassin Levantin

La mer Méditerranée est un bassin entouré de terres avec comme seul échange avec l'océan Atlantique, le détroit de Gibraltar. Ce contexte isolé en fait une région particulièrement sensible aux variations de précipitations et donc idéale pour étudier l'impact des différents mécanismes climatiques qui agissent sur les modifications de son environnement (Ana Moreno et al., 2002). Située à la confluence entre les hautes et les basses latitudes, elle est en effet, soumise à la fois

au climat européen des moyennes latitudes avec l'influence atmosphérique et océanique de la région Nord Atlantique (Niето et Rodríguez-Puebla, 2006 ; Beghin et al., 2016) mais aussi à l'influence des régions subtropicales via les moussons Africaines et Asiatiques dûes à la migration de la zone de convergence intertropicale (ITCZ) (Lionello et al., 2006; Fletcher et al., 2010; Rodrigo-gámiz et al. , 2011). Plusieurs études paléoclimatiques ont d'ailleurs déjà montré l'interaction entre ces influences Atlantique et Méditerranéenne sur les modifications du climat et de la végétation à travers des études de carottes marines, de pollens, de niveau de lac ou de spéléothèmes (e.g. Cacho et al., 1999; Combourieu-Nebout et al., 2009; Moreno et al., 2014; Jambri-na-Enríquez et al., 2014; Muñoz et al., 2015 ; Zielhofer et al., 2017; Ramos-Román et al., 2018).

Cependant, cette situation géographique particulière de bassin enclavé où les interactions continents-océan sont importantes est aussi une raison pour expliquer l'hétérogénéité spatiale du climat méditerranéen et la difficulté qu'il en résulte pour établir des modèles de simulations fiables (Corte-Real et al., 1995; Lionello, 2012; Margaritelli et al., 2016). Des études ont montré cette variabilité nord sud ou est-ouest au cours de différentes périodes climatiques comme par exemple Fletcher et al., 2012 ou Magny et al., 2013 (voir détails dans la section I.1.3). Ainsi l'apport de nouveaux enregistrements à haute résolution temporelle est primordial pour aider à mieux contraindre les mécanismes et les effets qui en résultent.

Les principaux mécanismes jouant un rôle sur le climat Méditerranéen actuel seront présentés dans la suite de ce chapitre. Tout d'abord les paramètres orbitaux contrôlent le climat à grande échelle de temps. La méditerranée est soumise à une influence majeure de la précession, et il semble que le climat des régions situées au sud de la latitude 40°N soit soumis à une forte influence du rythme de la précession (Ruddiman et McIntyre, 1984). La précession a été invoquée pour expliquer les variations du cycle d'insolation saisonnière aux basses latitudes et le déplacement de la zone de convergence intertropicale (ITCZ) en lien avec la variabilité des moussons africaines (e.g. Toucanne et al., 2015; Sánchez Goñi et al., 2016; Cheng et al., 2016 ; Extier et al., 2018). A plus courte échelle de temps, l'oscillation nord atlantique (NAO) est un autre mécanisme exerçant une forte influence sur le climat des moyennes latitudes et particulièrement sur la Méditerranée à l'échelle interannuelle et décennale (Hurrell, 1995). Il s'agit de la différence de pression atmosphérique entre la dépression de l'Islande et l'anticyclone des Açores, les variations de ce gradient de pressions définissant les modes de la NAO (e.g. Hurrell, 1996 ; Hurrell et al., 1997; Hurrell et al., 2003; Wanner et al., 2011). Lorsque le mode est dit positif, il correspond à une phase où l'anticyclone est plus fort et la dépression plus faible donc à un gradient important. Cela entraîne une migration des vents d'ouest

(westerlies en anglais) vers le nord. Ainsi, le nord-ouest de l'Europe connaît des conditions humides alors que le sud de l'Europe dont la Méditerranée et la péninsule ibérique sont soumis à un climat sec et relativement froid. En condition inverse, lorsque le mode de la NAO est dit négatif, le gradient de pressions est réduit ce qui entraîne une migration du front des vents d'ouest vers le sud et ainsi des conditions plus humides en Méditerranée avec une augmentation des précipitations hivernales (Figure I- 2 tirée de Mojtahid et al., 2013) (e.g. Wanner et al., 2001; Trigo et al., 2004; Rodrigo-gámiz et al. , 2011; Mojtahid et al., 2013; Smith et al., 2016).

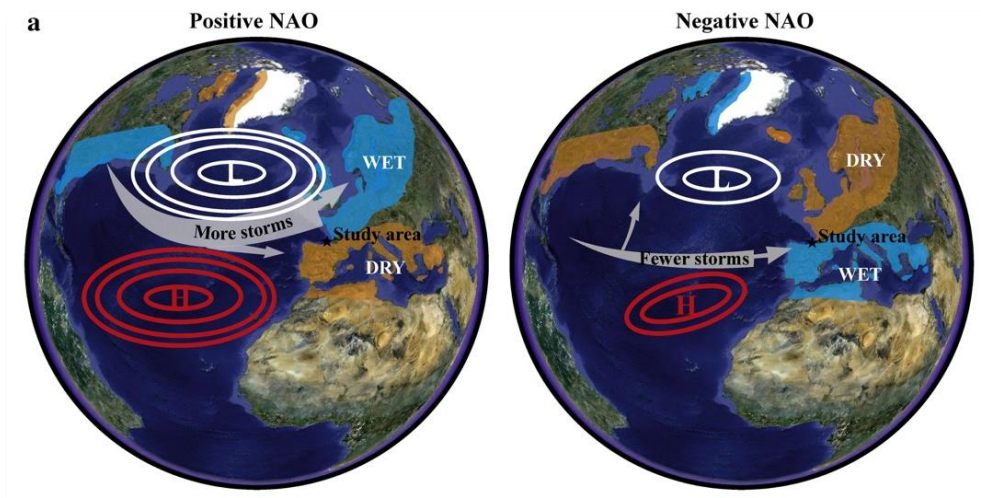


Figure I- 2:(tirée de Mojtahid et al., 2003) : Schémas des deux modes de l'oscillation nord atlantique (adaptée de <http://www.ldeo.columbia.edu/NAO>). H : pression élevée. L : faible pression

Au cours de l'Holocène l'influence de la NAO a été reconnue comme facteur principal de contrôle des variations du climat Méditerranéen et a été décrit dans de nombreuses études avec un mode majoritairement négatif durant le début et la fin de l'Holocène mais positif au cours de l'Holocène moyen (Mojtahid et al., 2013; Jambriña-Enríquez et al., 2014). Il faut cependant garder à l'esprit que ce mécanisme s'exerce à l'échelle de l'année voir de la décennie mais que toute interprétation sur des tendances centennales n'est qu'une extrapolation d'un mécanisme ayant des effets similaires comme par exemple l'intensité variable des vents d'ouest.

Enfin la zone de convergence intertropicale (ITCZ) influence l'hydrologie du bassin Méditerranéen en modulant la migration latitudinale des moussons africaine et asiatique (McGee et al., 2014; Toucanne et al., 2015).

I.2. Présentation des périodes climatiques

Le climat est un système complexe où tous les compartiments de la Terre sont en interaction, atmosphère, océans, glaces, biosphère etc. La variabilité du climat s'est exprimée à différentes échelles de temps et pour chaque échelle des mécanismes différents en ont été responsables.

Les trois paramètres orbitaux et leur période de variation respective : l'excentricité (100 000 ans), l'obliquité (41 000 ans) et la précession (23 000 ans), modulent le climat sur de grandes périodes de temps telles que les alternances de périodes glaciaires et interglaciaires correspondant à environ 100 000 ans comme l'a montré Milankovitch dans les années 1940. Ils vont par exemple agir sur la distance Terre-Soleil et avoir une incidence sur la quantité d'énergie solaire reçue par la Terre ou jouer sur l'inclinaison de l'axe de la Terre par rapport au Soleil, influençant particulièrement les hautes latitudes.

Des variations à plus faible échelle de temps peuvent également se produire comme lors des périodes de transition entre un contexte glaciaire et un interglaciaire où de plus courts événements de refroidissements peuvent se produire comme par exemple la période du Dryas récent au cours de la dernière transition ou les événements de Dansgaard-Oeschger (e.g. Pujol, 1980 ; Duplessy et al., 1981; Ruddiman et McIntyre, 1981; Weaver et Pujol, 1988).

Cependant d'autres paramètres que les cycles astronomiques ont aussi leur rôle à jouer sur la modification du climat et ne sont pas à négliger, comme les changements de circulation océaniques et atmosphériques qui perturbent les transferts de chaleurs entre les différentes latitudes, les changements d'albédo (pouvoir réflecteur d'un support aux rayons UV, du soleil), ou encore la quantité de CO₂ dans l'atmosphère. Tous ces paramètres peuvent avoir comme effet de renforcer une tendance climatique déjà présente ou au contraire de l'inverser (appelé respectivement rétroaction positive ou négative).

En plus de la variabilité temporelle du climat, s'ajoute la variabilité spatiale puisqu'une même période ou un même phénomène climatique ne s'exprimera pas de la même façon aux différents endroits du globe, allant dans certains cas jusqu'à une antiphasse entre l'hémisphère nord et l'hémisphère sud appelé bascule hémisphérique (ou bipolar-seesaw).

Dans la suite de ce paragraphe les deux périodes climatiques d'intérêt de cette thèse à savoir, la Terminaison 1 et l'Holocène, seront présentés avec un intérêt particulier sur leur expression en Europe et autour du bassin Méditerranéen.

I.2.1. La Terminaison 1

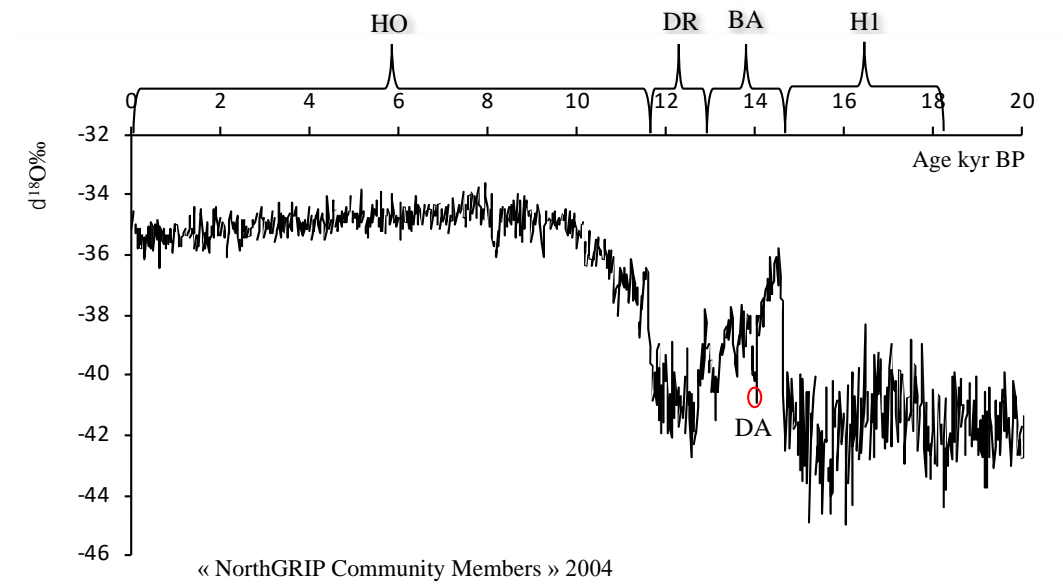


Figure I- 3: $\delta^{18}\text{O}$ des glaces de NGRIP, H1 : Heinrich 1, BA : Bölling-Alleröd, DA : Dryas ancien, DR : Dryas récent, HO : Holocène

Les Terminaisons glaciaires ont été décrites comme des diminutions importantes de volume des glaces continentales lors des transitions entre climat glaciaires et interglaciaires (Broecker et van Donk, 1970). Il reste cependant difficile de comprendre pourquoi, après un long intervalle de refroidissement climatique, chaque période glaciaire se termine par un réchauffement relativement court appelé terminaison (Denton et al., 2010).

La Terminaison I fait le lien entre la dernière période glaciaire et le début de la déglaciation qui s'étend jusqu'à la période interglaciaire actuelle de l'Holocène et marque ainsi un changement important de l'environnement en raison de la fonte des calottes glaciaires Fennoscandienne et Laurentide (Kasper et al., 2014).

Elle débute vers 20 000 ans BP (BP signifiant « before present ou avant aujourd'hui » et correspondant à la date comptée à partir de l'année 1950, choisie comme référence car précédant les essais nucléaires) dans l'hémisphère nord, vers 18 000 ans BP dans l'hémisphère sud et l'Antarctique et se termine en atteignant les températures de l'interglaciaire autour de 11 000 ans BP (Denton et Hughes, 1981; Toucanne et al., 2009; Denton et al., 2010).

La variation de l'insolation d'été semble être le mécanisme principal à l'origine de ces Terminaisons glaciaires. En effet, l'insolation est supposée contrôler les variations des volumes de calottes de glaces des hautes latitudes (Milankovitch, 1941). Cependant les différentes Terminaisons se sont déroulées lors de conditions d'insolation différentes puisque les

Terminaisons 2 et 4 ont eu lieu lorsque l'insolation estivale était maximale alors que les Terminaisons 1 et 3 lorsqu'elle était faible. Cela indique que l'insolation ne permet pas à elle seule d'expliquer l'apparition d'une terminaison (Denton et al., 2010).

Par ailleurs, pendant ces périodes de transitions plusieurs événements plus courts de refroidissement et de réchauffements se produisent (Ruddiman et McIntyre, 1981 ; Duplessy et al., 1992; Alley et al., 1993; Bond et al., 1993; Dansgaard et al., 1993). La Terminaison 1 comprend plusieurs périodes climatiques comme l'événement Heinrich 1, le Dryas ancien, le Bölling-Alleröd, le Dryas récent et la transition vers l'Holocène.

L'événement de Heinrich 1 (18.2-14.7 kyr BP) s'est produit vers le début de la Terminaison 1. Il représente le dernier épisode de dérive massive d'icebergs (« IRD ; ice-rafted debris » en anglais). Ces événements ont été décrits à l'origine dans des carottes marines Nord-Atlantiques entre 40 et 50°N (e.g. Heinrich, 1988 ; Bond et al., 1992 ; Broecker et al., 1992; Grousset et al., 1993). Ils ont ensuite été détectés à d'autres latitudes, au nord de 50°N ainsi qu'au sud de 40°N (Naughton et al., 2009). A cette période, les calottes glaciaires Laurentide et Eurasienne diminuent et libèrent une quantité importante d'icebergs et d'eau douce de fonte dans l'océan Atlantique Nord (Bond et al., 1993; McManus, 2004; Fletcher et al., 2010; Denton et al., 2010; Menviel et al., 2011; Lambeck et al., 2014 ; Toucanne et al., 2015). Cet apport d'eau douce induit alors une modification de la circulation Thermohaline en ralentissant la circulation méridienne de retournement Atlantique, ou AMOC pour « Atlantic Meridional Overturning Circulation » en anglais (e.g. McManus, 2004; Gherardi et al., 2005; Thornalley et al., 2011; Menviel et al., 2011; Mojtahid et al., 2017). L'AMOC transporte les eaux de surface chaudes et salées vers les hautes latitudes où elles se refroidissent puis plongent et retournent vers le sud via les eaux profondes, ainsi l'AMOC permet, grâce à cette redistribution de chaleur, de maintenir un climat relativement chaud sur l'Europe de l'ouest et joue un rôle capital sur le climat global (Thornalley et al., 2009). Il est ainsi assez aisé de comprendre comment, ce ralentissement de l'AMOC, a empêché la remontée d'eaux chaudes vers l'Atlantique et conduit au refroidissement océanique et atmosphérique sur l'hémisphère nord ainsi qu'à une diminution de l'humidité sur la Méditerranée occidentale puisque l'évaporation était réduite (e.g. McManus, 2004; Fletcher et al., 2010 ; Rodrigues et al., 2010). L'Heinrich 1 a été associé à la période la plus froide et la plus sèche de la déglaciation dans l'ouest de la Méditerranée (e.g. Peyron et Be, 2005; Fletcher et al., 2010). Cette période prend fin lors de la reprise de l'AMOC, entraînant un réchauffement brutal au Groenland et dans la région Nord-Atlantique à partir de 14.7 kans BP (Menviel et al., 2011). Ce changement des conditions globales marque le début de la période du Bölling-Alleröd.

Le Bölling-Alleröd, correspond donc à une période de réchauffement dans l'hémisphère nord qui commence vers 15 000 ans BP (Weaver et Pujol, 1988; Bard et al., 1996; Rasmussen et al., 2006) suite à la reprise de l'AMOC mais également à l'augmentation de l'insolation estivale à 65°N (e.g. McManus, 2004; Rodrigues et al., 2010; Paéoclimatologie Tome 1; EDP Sciences, CNRS éditions, 2013). Pendant cette période, la zone de convergence inter tropicale (ITCZ) associée aux vents d'ouest (westerlies) semble avoir été déplacé vers le nord ce qui a entraîné la mise en place de conditions plus humides et chaudes au niveau de l'Europe y compris l'ouest de la Méditerranée (e.g. Peyron et Be, 2005; Fletcher et al., 2010; Menviel et al., 2011).

Un évènement de refroidissement vient interrompre ce début de déglaciation, c'est le Dryas récent (12.9-11.7 kans BP). Le mécanisme responsable est encore en discussion mais l'hypothèse principale repose sur une modification majeure de la circulation océanique semblable à celle du Heinrich 1. Les eaux de fonte de la calotte glaciaire Laurentide changent de trajectoire et ne sont plus transportées via le Mississippi mais par le fleuve Saint-Laurent, ce qui entraîne une baisse de la salinité dans cette zone et donc un fort ralentissement de la circulation Thermohaline qui engendre finalement un refroidissement dans l'hémisphère nord (e.g. Teller et al., 2002; Carlson et al., 2007 ; Sánchez Goñi et al., 2016).

Cet évènement a été décrit dans de nombreuses régions du monde dans les hémisphères nord et sud et identifiés dans différentes archives climatiques (carottes de glace du Groenland par Alley et al., 2000), assemblages de chironomes et variations des taux de sédimentation dans les sédiments lacustres en Europe (Heiri et al., 2005 ; Brauer et al., 1999; Neugebauer et al., 2012), ou encore des études palynologiques (Allen et al., 2000) et l'évolution des glaciers (García-Ruiz et al., 2016). Le Dryas récent est donc supposé être une période principalement froide et sèche dans l'hémisphère nord mais certaines études ont déjà décrit des variabilités régionales. Par exemple, Neugebauer et al., 2012 ont séparé deux phases, l'une de 12 675 à 12 276 ans BP dans un lac en Allemagne, ou encore Magny et al., 2006 dans l'est de la France avec une phase froide suivie d'une phase plus chaude ou sèche. D'autres auteurs ont quant à eux identifié trois parties climatiques pour le Dryas récent comme Magny et al., 1995, dans une étude paléo-hydrologique du lac Onoz dans le Jura, qui décrivent une première phase caractérisée par un refroidissement brusque et un climat humide, puis une seconde, marquée par une aridification progressive et enfin une troisième phase plus courte avec une humidité croissante. Guiter et al., 2005, ont étudié l'évolution de la végétation et la fluctuation du niveau du lac Racou pour cette même période dans les Pyrénées orientales où ils montrent une deuxième phase où le niveau du lac est bas, intercalée entre deux épisodes transgressifs au début et à la fin du Dryas récent. Enfin, Magny et al., 2001 suggèrent également un modèle en trois parties, à partir de l'étude de

plusieurs lacs entre la suisse, le jura et les alpes françaises avec une montée brutale du niveau des lacs, au début de la période, suivie d'un abaissement progressif qui correspond éventuellement à une période plus sèche puis à une nouvelle montée du niveau.

De nombreuses questions restent donc posées sur l'expression de cet évènement, bien qu'une meilleure compréhension de ses mécanismes permettrait de préciser les connaissances sur les interactions océan-glaces-atmosphère dans des conditions de forte insolation (Paléoclimatologie Tome 1; EDP Sciences, CNRS éditions, 2013). La fin de cet épisode de froid extrême marque la transition vers la période de l'Holocène à 11.7 kans BP.

I.2.2. La période Holocène

A la suite du Dryas récent, un réchauffement des eaux océaniques de surface a marqué la transition vers l'interglaciaire actuel : l'Holocène (Rodrigues et al., 2010). L'intérêt développé pour l'étude de cette période, qui couvre globalement les 12 000 dernières années, est dû au fait que les modifications environnementales qui ont eu lieu à ce moment-là dans des conditions relativement proches de l'actuel (un réchauffement assez global et un faible développement des calottes glaciaires de l'hémisphère nord) pourraient aider à comprendre l'évolution actuelle du climat (Sbaffi et al., 2004). Son étude permet de caractériser précisément les impacts des changements d'insolation sur le climat et les répercussions sur les interactions océan-continent-atmosphère.

A l'échelle du bassin méditerranéen, l'Holocène débute donc vers 11 700 ans BP avec une première partie relativement chaude, due à une forte insolation estivale dans l'hémisphère nord qui était maximale autour de 11 000 ans BP avec une coïncidence des cycles de précession et d'obliquité (Kutzbach et Webb III, 1993). Elle est également reconnue comme aride, comme par exemple d'après l'étude paléohydrologique de Magny et al., 2011 sur le lac de Preola en Italie. Cette aridité est expliquée par une migration vers le nord de la limite des glaces polaires entraînant un déplacement de la ceinture des hautes pressions subtropicales vers les hautes latitudes et ainsi entraînant une aridité sur l'Europe, l'Asie et l'Amérique du nord (Sbaffi et al., 2004). Puis l'Holocène moyen, caractérisé par un maximum d'humidité (Magny et al., 2011). Enfin la dernière partie qui débute à 5 000 ans BP semble caractérisée par une tendance à un refroidissement progressif général enregistré dans plusieurs archives (Cacho et al., 2001; Sbaffi et al., 2001; Marchal et al., 2002; Rohling et al., 2002) associé à une diminution de l'insolation d'été dans l'hémisphère nord (Wanner et al., 2008).

Plusieurs autres changements à court terme tels que la période romaine humide, l'anomalie climatique médiévale, le petit âge glaciaire ou encore les événements 4.2 ou 8.2 ont été décrits pendant l'Holocène mais leur expression en termes de changement climatique est confrontée à une variabilité spatiale.

L'évènement climatique à 8 200 ans a constitué une perturbation majeure puisqu'il s'agit de l'évènement de refroidissement le plus important de l'Holocène et qu'il marque la transition vers la deuxième partie de cette période. Tout comme les évènements froids précédemment décrits (Le Heinrich 1 ou le Younger Dryas) cet évènement est supposé être le résultat d'une perturbation de l'AMOC, suite au drainage final du lac proglaciaire Agassiz dans l'océan Nord-Atlantique (e.g. Tegzes et al., 2014; Jennings et al., 2015). Dans les carottes de glace du Groenland, il a été enregistré comme représentant 160 ans d'intervalle froid entre 8 250 et 8 090 ans (Tegzes et al., 2014). Ce phénomène a également été observé dans des spéléothèmes (e.g. Bar-Matthews et al., 1999; Fleitmann, 2003; Fleitmann et al., 2004; Lachniet et al., 2004; Cheng et al., 2009; Verheyden et al., 2012; Wu et al., 2012). Il a pu être enregistré dans d'autres archives naturelles telles que les cernes de croissance des arbres. Ainsi, (Spurk et al., 2002) ont mis en évidence qu'autour de 8 000 ans BP, les conditions de croissance d'arbres en Allemagne étaient faibles et indiquaient un refroidissement et/ou des conditions plus sèches. Cependant son expression climatique diffère à la surface du globe comme l'illustre la carte tirée de (Alley et Ágústsdóttir, 2005).



Figure I- 4:(from Alley et al., 2005) : Climate anomalies associated with the 8.2ka event. Drawing by Jack Cool, courtesy of Woods Hole Oceanographic Institution

Une autre excursion marque l'Holocène, c'est l'évènement à 4.2 kyr BP. Tout comme l'évènement à 8.2 kyr BP son expression en termes de modification climatique diffère selon l'endroit considéré puisqu'il semble avoir correspondu à une période humide en Afrique, Asie et Europe du Nord (Zanchetta et al., 2016; Railsback et al., 2018), tandis qu'il correspond à une aridité extrême dans le centre et l'est de la Méditerranée mais aussi dans l'ouest du bassin et dans un grand nombre de sites aux moyennes latitudes (Drysdale et al., 2006; Bar-Matthews et Ayalon, 2011; Railsback et al., 2011; Zanchetta et al., 2014; Ruan et al., 2016). Cet évènement d'une ampleur mondiale semble avoir influencé l'évolution des sociétés humaines de l'époque, c'est d'ailleurs ce qui a contribué à décider de cette date comme début de la troisième partie de l'Holocène par la sub-commission stratigraphique internationale du Quaternaire.

A travers ces différents évènements, il est admis qu'une certaine disparité spatiale existe et plusieurs études ont montré qu'une même période climatique correspondait à des contextes différents selon le lieu considéré. A grande échelle c'est le cas du phénomène appelé bascule hémisphérique ou « bipolar-seesaw » en anglais. Lors des évènements froids survenus dans l'hémisphère nord, tels que le Heinrich 1 ou le Dryas récent, décrits précédemment, l'hémisphère sud connaissait une augmentation du CO₂ atmosphérique et des températures océaniques (dû à l'arrêt du transport de chaleur vers le nord via l'AMOC) (Denton et al., 2010). A plus petite échelle les études de (Magny et al., 2007 ; 2011, 2013), ont suggéré une antiphasse en Europe de part et d'autre de la latitude 40°N. Plus précisément, ces reconstitutions paléohydrologiques ont montré que pendant la période préboréale définie entre 11,3 et 11,15 cal yr BP, une zone de moyennes latitudes entre 58 et 43°N était caractérisée par un contexte humide alors que les latitudes plus au Nord ou au Sud correspondait à un contexte sec (Figure I-5 tirée de Magny et al., 2007). De même, l'étude de Fletcher et al., 2012 a montré une désynchronisation des précipitations entre les secteurs est et ouest de la Méditerranée en lien avec un changement de l'intensité des vents d'ouest (semblable au mécanisme de NAO actuel) jusqu'à environ 5 000 ans BP. Enfin une opposition entre d'une part l'Espagne et Israël et d'autre part la Méditerranée centrale et la Turquie pendant l'Holocène tardif a été présentée dans l'étude de Dermody et al., 2012.

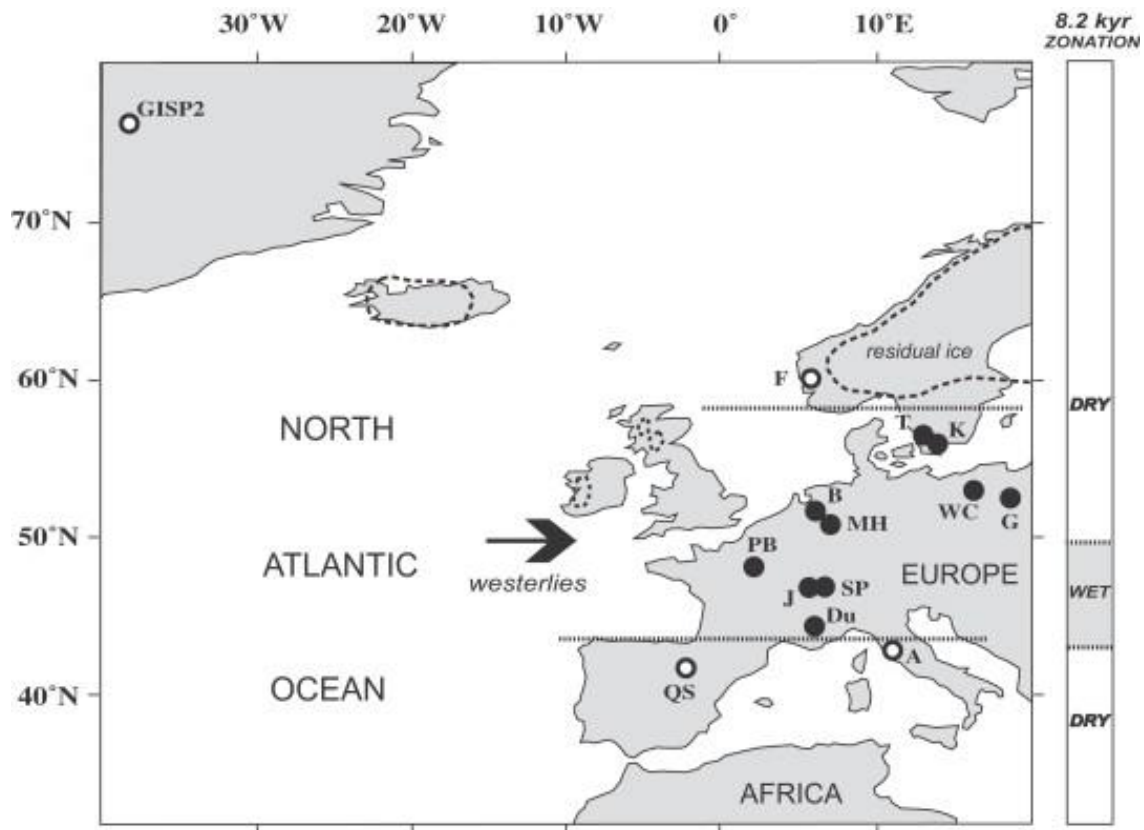


Figure I- 5:(from Magny et al., 2007): Comparison of hydrological signals associated with the PBO in Europe. Black dots: Wet; Open circles: Dry; Dotted bold lines: Southern and northern limits of the mid-latitude zone characterised by wetter climatic conditions. For a comparison with the situation during the PBO; The right-hand column presents a summary of a similar map established for the 8.2 kyr event (Magny et al., 2003a, b). A: Lake Accessa (this study); B: De Borchert (van der Plicht et al., 2004); Du: Middle Durance valley (Miramont et al., 1998); F: Folgefonna (Bakke et al., 2005); G: Lake Gosciarz (Pazdur et al., 1995); J: Jurassian lakes (this study); Sp: Swiss Plateau lakes (this study); K: Krageholmsjøen (Gaillard, 1984, 1985); MH: The lakes Meerfelder maar and Holzmaar (Brauer et al., 1999; Zolitschka, 1998); PB: Paris Basin Rivers (Pastre et al., 2002); Qs: Quintanar de la Sierra (Penalba et al., 1997); T: Lake Torreberga (Björck et al., 1997); WC: Lake Wielkie Gacno (Gaillard, 1985; Hjelmroos-Ericsson, 1981). Dashed line: Extension of the residual early holocene ice sheets (Björck et al., 1997; Lowe, 1994).

Comme cela a été présenté, les changements de circulation océanique, la variation d'intensité solaire et les paramètres orbitaux sont donc les mécanismes fréquemment cités pour expliquer les variations observées au sein de l'Holocène (e.g. Chapman et Shackleton, 2000; Bond et al., 2001; Mojtabid et al., 2013). Mais d'autres mécanismes ont également fortement influencé les différentes phases de l'Holocène et certains ont particulièrement été déterminant dans le contrôle du climat Méditerranéen.

Les différentes archives présentées dans ces reconstitutions climatiques présentent chacune leurs avantages mais aussi quelques inconvénients. En effet, les séquences sédimentaires nécessitent par exemple un fort taux de sédimentation afin d'avoir une résolution temporelle

élevée ou bien les études polliniques peuvent connaître des biais si la séquence de dépôt a reçu des apports éoliens ou fluviaux importants.

La partie suivante de ce manuscrit sera donc consacrée à la présentation du type d'archive choisie pour cette étude à savoir les spéléothèmes, leurs avantages, leurs possibilités d'applications et leurs limites.

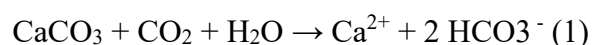
I.2. Présentation des spéléothèmes

I.2.1. Formation des spéléothèmes

Les spéléothèmes se développent dans les milieux karstiques qui représentent environ 20% des terres émergées (Gvozdetskii, 1967), ce qui permet d'avoir une large répartition de ces archives à la surface du globe.

La formation des environnements karstiques nécessite la présence d'un substratum assez poreux ou fracturé et soluble pour permettre sa dissolution sous l'effet de l'eau qui le traverse. En général il s'agit de substratum carbonaté, c'est le cas qui sera étudié dans cette thèse.

La première étape de la formation des spéléothèmes est la percolation d'eau (la plupart du temps météorique) chargée en CO₂ à travers le karst. En effet, le CO₂ contenu dans l'eau la rend agressive vis à vis de la roche carbonatée ce qui va permettre sa dissolution selon l'équation :



En dissolvant le calcaire l'eau se charge en ions Ca²⁺ et HCO₃⁻ et se sature progressivement en carbonates durant son chemin dans le karst. La deuxième étape est le dégazage de l'eau. En effet, lorsqu'elle atteint l'environnement de la grotte sa pression partielle (pCO₂) est plus élevée que celle de l'atmosphère ambiante (White, 2004). Durant sa traversée dans le sol sa valeur a augmenté puisque l'air du sol a une pCO₂ élevée de par les réactions biologiques qui s'y déroulent (dégradation de matière organique, respiration microbienne et racinaire etc.). L'eau doit donc se rééquilibrer avec ce nouveau milieu en dégazant du CO₂ ce qui conduit à sa sursaturation en carbonates et à la précipitation des minéraux carbonatés (calcite ou aragonite) (e.g. McDermott, 2004; Fairchild et Baker, 2012)



Cette précipitation peut ensuite conduire à la formation de différents types de spéléothèmes dont les stalagmites, stalactites, planchers etc. Les stalagmites sont la forme la plus étudiée dans les reconstitutions paléo climatiques car elles conservent le mieux le signal en raison de leur

structure interne. En effet, les stalactites ont une structure plus complexe puisque l'eau peut s'écouler à travers un canal interne central mais aussi le long des parois externes ce qui leur confère une stratigraphie plus difficile à interpréter. Les planchers se forment au sol de la grotte par écoulement de l'eau mais leur épaisseur qui dépend des variations de l'écoulement peut être très variable voir discontinue et rendre leur séquence de dépôt difficile à identifier. Enfin les stalagmites ont généralement une structure faite de successions de lamines convexes ce qui rend leur identification stratigraphique plus aisée.

Les stalagmites calcitiques sont les plus couramment étudiées, mais les stalagmites aragonitiques peuvent également être de bonnes archives climatiques. Ce type de stalagmite se forme généralement dans des karsts dolomitiques et des environnements relativement arides (e.g. Railsback et al., 1994; Holmgren et al., 1999 ; Finch et al., 2001 ; Frisia et al., 2002; McMillan et al., 2005 ; Ortega et al., 2005 ; Wassenburg et al., 2012 ; Rossi et Lozano, 2016 ; Domínguez-Villar et al., 2017). En effet, la précipitation d'aragonite est favorisée par la présence de magnésium (Mg^{2+}), dont les karsts dolomitiques sont riches, puisque le Mg va inhiber la nucléation de calcite (e.g. Bischoff, 1968; Deleuze et Brantley, 1997). De plus les conditions arides engendrent un écoulement de l'eau d'alimentation plus lent ce qui augmente la sursaturation de l'eau et entraîne la précipitation de calcite. L'eau s'appauvrit en Ca^{2+} et proportionnellement sa concentration en Mg^{2+} est augmentée favorisant ainsi la précipitation d'aragonite (Gonzalez et Lohmann, 1988 ; Rossi et Lozano, 2016). Par ailleurs, contrairement à la calcite dont l'assemblage cristallin est trigonal, celui de l'aragonite est orthorhombique ce qui entraîne des différences d'incorporation des éléments traces dont les coefficients de partition seront très différents dans ces deux types de stalagmites, ainsi le strontium, baryum ou uranium sera préférentiellement incorporé dans l'aragonite alors que la calcite incorporera mieux le magnésium (Wassenburg et al., 2016).

I.2.2. Méthodes de datation

Les spéléothèmes sont des archives présentant de nombreux avantages pour les études paléoclimatiques. Tout d'abord leur répartition spatiale très importante, puisque comme cela a été dit plus tôt les environnements karstiques sont très développés à l'échelle du globe et peuvent se retrouver à toutes les latitudes et dans tous types de contexte climatique. De plus ces environnements de dépôt en profondeur permettent d'isoler les spéléothèmes de la surface et

donc de les protéger de nombreux facteurs qui pourraient affecter leur croissance. (Maire et Pomel, 1994 ; Quinif, 1994).

Les nombreuses méthodes de datations applicables constituent le deuxième avantage majeur de l'utilisation des spéléothèmes. Quelques-unes de ces méthodes, les plus communément utilisées sont mentionnées ci-dessous.

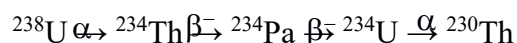
- a) **Le comptage des lamines** (visibles ou luminescentes): Cette méthode peut être appliquée lorsque la succession des lamines de croissance est identifiable en lumière naturelle ou en lumière ultra-violette (e.g. Broecker et al., 1960 ; White et Brennan, 1989 ; Baker et al., 1993; Genty et al., 1997 ; Baker et al., 1998 ; Baker et al., 2008). Les acides organiques (humiques et fulviques) issus de la dégradation du sol sus-jacent contenus dans les spéléothèmes sont luminescents et reflètent la dégradation saisonnière des sols (e.g. Lauritzen et al., 1986 ; Shopov et Schwarcz, 1994 ; Perrette et al., 2005 ; Hartland et al., 2012). Cependant il s'agit d'être prudent quant à la nature de la lamination. En effet, elle n'est pas nécessairement annuelle ou due à une alternance saisonnière (Shen et al., 2013). Elle peut également être due à des variations de la porosité inter ou intra cristalline du spéléothème, due à des inclusions de particules, de matière organique ou de minéraux, ou encore des variations de densité et ainsi rendre leur interprétation plus compliquée.

b) **La radioactivité naturelle**

La méthode uranium-thorium (ou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) :

C'est la méthode de datation des spéléothèmes la plus couramment utilisée (e.g. Harmon et al., 1975 ; Thompson et al., 1975 ; Harmon et al., 1977 ; Schwarz, 1980). Elle est basée sur le comportement géochimique très différent de l'uranium et du thorium puisque ce dernier est insoluble dans les eaux de surface-sub-surface alors que l'uranium sera plus facilement mobilisable sous forme d'ions uranyl (UO_2^{++}) qui se complexent avec les carbonates.

La chaîne de désintégration impliquant les isotopes de cette méthode est la suivante :



Dans le cas d'un système clos parfait, seuls les isotopes de l'uranium sont incorporés dans le minéral CaCO_3 (calcite ou aragonite) et c'est à ce moment-là que se crée le déséquilibre. La quantité de thorium qui sera mesurée ne devrait donc être issue que de la désintégration de l'uranium 234 en thorium 230 (Richards et Dorale, 2003).

Pour calculer l'âge de l'échantillon considéré (t), il faut donc calculer la quantité de ^{230}Th (le déséquilibre $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$) contenu dans l'échantillon, mais aussi le déséquilibre $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Pour cela les ratios $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ sont utilisés :

$$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = 1 - e^{-\lambda_{230}t} / ^{234}\text{U}/^{238}\text{U} + (1 - 1 / ^{234}\text{U}/^{238}\text{U})(\lambda_{230}/\lambda_{234} - \lambda_{234})[1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}]$$

avec λ_{230} et λ_{234} les constantes de désintégration du ^{230}Th et ^{234}U respectivement. (Kaufman et Broecker, 1965).

Les limites de datations maximales sont très dépendantes de la précision de mesure de ces ratios (voir l'article de synthèse (Pons-Branchu et Quinif, 2018)). La limite maximale de datation est le temps de retour à l'équilibre radioactif entre les isotopes ^{230}Th et ^{234}U . Cette limite de datation dépend de la précision analytique, c'est-à-dire de notre capacité à distinguer un rapport isotopique de l'équilibre radioactif (Pons-Branchu et Quinif, 2018). Grâce aux progrès techniques réalisés ces dernières années, et l'avènement de la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif, elle est de 500 à 700 000 ans (Cheng et al., 2013).

Les avantages de cette méthode sont la haute précision de mesure que l'on peut obtenir (quelques dizaines à centaines d'années pour un âge de quelques milliers à centaines de milliers d'années), la gamme d'âge importante, et le fait qu'il s'agisse d'une datation absolue. Cependant les limites peuvent être la quantité insuffisante d'uranium ou de thorium 230 pour des échantillons jeunes qui fait augmenter l'erreur sur l'âge, la présence de thorium 230 initiale qui peut être due à l'apport de matériel détritique lors de la formation du spéléothème et qui conduit à surestimer les âges. Cette contamination peut cependant être mise en évidence par la mesure du thorium 232 (isotope non radiogénique et d'origine lithogénique). La correction des âges est basée sur l'estimation du rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$.

Enfin l'hypothèse initiale d'un système clos peut être compromise dans les cas de recristallisation ou de diagenèse de certains spéléothèmes.

La méthode carbone 14 (^{14}C) :

Une seconde méthode de datation par désintégration, couramment utilisée est celle du carbone 14. Cette méthode utilisée depuis aujourd'hui 70 ans a été mise en place par (Libby et al., 1949). Le carbone est présent sous la forme de trois isotopes, le moins abondant étant le ^{14}C qui représente $1,2 \cdot 10^{-10}$ %, puis le ^{13}C 1,108% et enfin le plus abondant le ^{12}C qui représente 98,892%. Le ^{14}C est produit dans l'atmosphère par l'interaction entre ^{14}N et le flux cosmique. Ce ^{14}C entre dans le cycle du CO_2 et peut être incorporé dans les plantes, le sol ou l'eau. Lorsque l'échange cesse entre le CO_2 atmosphérique et l'objet étudié, le temps écoulé (t) à partir de ce moment est calculé en comparant l'activité spécifique résiduelle dans l'objet avec celle de

l'atmosphère (Libby, 1970). L'âge est ensuite calculé suivant la loi de décroissance radioactive (avec $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_0$ le rapport atmosphérique) :

$$^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_0 * e^{(-\lambda t)}$$

$$t = -1/\lambda * \ln((^{14}\text{C}/^{12}\text{C}) / (^{14}\text{C}/^{12}\text{C}_0))$$

La période de demi-vie t calculée par Libby égale à 5568 ans est toujours celle utilisée par convention bien qu'elle ait depuis été réévaluée à 5730 ans (voir par exemple (Stuiver et Polach, 1977)). Cette méthode permet de dater des échantillons jusqu'à 50 000 ans grâce à l'utilisation de la spectrométrie de masse par accélérateur (AMS en anglais).

Cette méthode connaît aussi ses inconvénients puisqu'elle nécessite plusieurs hypothèses préalables, notamment que 1) la production de ^{14}C soit restée constante et que sa teneur dans l'atmosphère soit inchangée, le fait que 2) les échanges entre les différents réservoirs contenant le carbone (océans, atmosphère, biosphère etc.) soient également constants tout comme leur taille respective ou encore 3) le maintien du système clos sans échange avec l'atmosphère. La variation du taux de production de ^{14}C atmosphérique est maintenant bien connue, et des courbes de calibration sont proposées et utilisées en routine (Reimer et al., 2013).

Dans le cas des spéléothèmes, le carbone contenu provient principalement du calcaire encaissant et du CO_2 contenu dans les sols. Or le carbone des roches calcaires encaissantes est dépourvu de ^{14}C puisqu'elles sont trop anciennes comparé au temps de demi-vie du ^{14}C , c'est ce qu'on appelle le « carbone mort (pmc) ». Une autre potentielle source de carbone mort est la matière organique vieillie contenu dans le sol au-dessus de la grotte. Cela entraîne un écart entre les âges atmosphériques et les âges du carbonate mesurés, ces derniers pouvant être vieillis jusqu'à 4 000 ans voire 5000 par ce phénomène, correspondant à 40-50% de pmc (Stuiver et al., 1991 ; Bajo et al., 2017 ; Shao et al., 2017). Or ce pmc n'est pas stable et peut varier au cours du temps à travers un changement du couvert végétal et donc de l'âge de la matière organique du sol, un changement dans l'intensité de dissolution du calcaire encaissant ou une variation de la température ou de la quantité des précipitations (Genty et al., 2001; Oster et al., 2010; Griffiths et al., 2010; Noronha et al., 2014).

Les analyses ^{14}C sur des spéléothèmes ne peuvent donc pas être utilisées pour la chronologie sans estimation préalable de ce carbone mort (Hua et al., 2012). La comparaison entre les âges U-Th et les données ^{14}C peuvent quant à elles être utilisées pour calculer ce carbone mort, ses variations pouvant être mises en relation avec des variations paléo-environnementales (Griffiths et al., 2012).

La méthode uranium-plomb (U-Pb) :

Enfin, une troisième méthode basée sur la radioactivité naturelle utilisée pour dater les spéléothèmes est la méthode Uranium-Plomb. Elle est basée sur la mesure des isotopes ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb qui proviennent de la désintégration de ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th . Elle est utilisée pour dater les échantillons plus anciens que ce que la méthode Uranium-Thorium permet de dater c'est à dire plus anciens que 500 ka. En effet cette méthode permet de remonter à des âges allant jusqu'à 100 millions d'années. Elle est difficilement utilisable sur des échantillons plus jeunes que 100 000 ans car la quantité de Pb est alors souvent insuffisante. Elle reste cependant très peu appliquée et réservée aux spéléothèmes très riches en uranium, permettant de différencier pour un âge donné le plomb radiogénique du plomb commun.

Outre les nombreuses possibilités de calage chronologique, ce sont également les nombreux proxies qui leur sont applicables qui font des spéléothèmes des archives paléoclimatiques de premier intérêt.

I.2.3. Proxies géochimiques applicables à l'étude des spéléothèmes

Le système climatique a connu de nombreux changements au Quaternaire. Des variations de circulation atmosphérique mais également océanique influençant la température et les précipitations, ainsi que des changements du niveau marin se sont déroulés à l'échelle globale.

Les spéléothèmes peuvent enregistrer des événements globaux comme les transitions glaciaires-interglaciaires (e.g. Affek et al., 2008; Wang et al., 2008; Spötl et al., 2002) mais aussi ponctuels, tels que des éruptions volcaniques (présence de cendres et aérosols sulfatés provenant de l'éruption) (Frisia et al., 2005) mais également piéger au cours de leur croissance, des particules détritiques ou des pollens pouvant donner des informations sur les changements de végétations etc. (Bastin et al., 1986)

Cependant, ce sont des archives complexes puisque différents paramètres peuvent les influencer à commencer par leur croissance qui dépend de la concentration en Ca^{2+} dans les eaux d'alimentation, de la température, de la variation de pression partielle de CO_2 de la grotte ou du sol, ou encore la vitesse et la quantité d'écoulement de l'eau. Des interruptions de croissance peuvent témoigner d'une période plus froide allant jusqu'à la formation d'un pergélisol qui bloque l'infiltration de l'eau. A l'inverse, lors de périodes plus chaudes, l'augmentation de l'activité biologique dans le sol augmente, associée à une production de CO_2 et une infiltration

plus importante cela va favoriser la croissance des spéléothèmes. (Winograd, 2002; Gascoyne, 1992, Pons-Branchu et al., 2010). Néanmoins, leur croissance est généralement lente mais variable typiquement entre 0.01 et 1mm/an. (Dreybrodt, 1980). Les spéléothèmes fournissent donc de nombreuses informations sur les conditions paléo-environnementales et paléoclimatiques à haute résolution temporelle. En effet, leur formation évolue au cours des cycles climatiques et les variations de ces conditions peuvent jouer sur leur vitesse de croissance et impacter certaines propriétés physico-chimiques telles que : la pétrographie, la composition en éléments mineurs et traces ou encore certains rapports isotopiques. Une présentation non exhaustive de certains proxies utilisés dans le cadre de reconstitutions paléoclimatiques sont présentés dans la partie suivante.

L'utilisation des isotopes stables du carbone et de l'oxygène :

Les isotopes stables sont depuis longtemps étudiés dans les spéléothèmes puisque leur utilisation remonte à la fin des années 60, début des années 70 (e.g. Labeyrie et al., 1967 ; Hendy et Wilson, 1968, Duplessy et al., 1970 ; Hendy, 1971). Cependant l'enrichissement des connaissances apportées par 50 années de recherche ont soulevé de nombreux questionnements et souligné la complexité des phénomènes faisant varier les compositions isotopiques de l'oxygène et du carbone.

L'oxygène et le carbone possèdent chacun trois isotopes, qui sont pour l'oxygène le ^{16}O dont l'abondance est de 99,763 %, le ^{17}O (0,0375 %) et le ^{18}O (0,1995 %) et pour le carbone le ^{12}C (98,892 %), le ^{13}C (1,108 %) et le ^{14}C ($1,2 \cdot 10^{-10}\%$). Le principe de leur utilisation repose sur le fractionnement que leurs isotopes subissent lors de changements de phases (liquide vers solide par exemple). Les isotopes les plus lourds restent dans la phase la plus dense.

Les isotopes stables sont exprimés en δ , cette notation permet de les comparer à des standards internationaux de référence dont les valeurs sont connues et ont été comparées dans différents laboratoires.

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{échantillon}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{standard}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{standard}}} \right] * 1000$$

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{échantillon}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} \right] * 1000$$

Une valeur de $\delta = 0$ équivaut donc à la valeur du standard. Le standard utilisé pour la mesure de CaCO_3 est le VPDB (Vienna PeeDee Belemnite) qui provient d'un fossile de Belemnite daté du Crétacé.

Différents articles de synthèse sur l'utilisation des isotopes stables de l'oxygène et du carbone ont été publiés ces dernières années. Parmi ceux-ci, McDermott, 2004 ; Lachniet, 2009 ou

encore Dreybrodt et Scholz, 2011 détaillent les relations entre la composition isotopique en carbone du sol, des plantes et des spéléothèmes, ou en oxygène des précipitations et du spéléothème mais aussi les effets cinétiques lors du dépôt.

Le $\delta^{13}\text{C}$

Le carbone a différentes sources et plusieurs facteurs peuvent influencer ses variations dans le carbonate CaCO_3 . Les principales sources de carbone des spéléothèmes sont le sol et la roche encaissante. Le $\delta^{13}\text{C}$ du sol est lui-même influencé par la quantité de CO_2 atmosphérique par exemple dans le cas d'un système ouvert, les échanges avec l'atmosphère sont maintenus, ce qui enrichi le CO_2 du sol et donc du spéléothème. Le type de végétation sus-jacent est également un paramètre affectant le CO_2 du sol puisque selon leur parcours photosynthétique les plantes de type C3 (plutôt caractéristiques de climat tempéré) ou C4 (caractéristique de climat plus aride) auront un $\delta^{13}\text{C}$ différent (respectivement -26‰ à -20‰ et -16‰ à -10‰). Il faut également tenir compte de la valeur isotopique de la roche mère carbonatée encaissante dont le $\delta^{13}\text{C}$ est proche de 0 mais peut varier (environ -5‰ à +2‰). Dans le cas des spéléothèmes, environ 50 à 85% du carbone provient du sol (e.g. Genty et al., 1997, 1998, 2001 ; Frumkin et al., 2000).

Au-delà de ces facteurs, d'autres mécanismes peuvent faire varier le $\delta^{13}\text{C}$. La prior calcite précipitation (PCP) définie par (Fairchild et al., 2000), correspond à la précipitation de calcite en amont du spéléothème, par exemple lors du trajet de l'eau dans le karst. Lors de ce phénomène le dégazage de CO_2 conduit à l'évaporation préférentielle de ^{12}C par rapport au ^{13}C ce qui entraîne un enrichissement du $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau d'alimentation.

Le $\delta^{18}\text{O}$

La source principale de l'oxygène est généralement l'eau météorique. Le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations est lui-même influencé par la température extérieure, l'effet de masse (le $\delta^{18}\text{O}$ est inversement proportionnel à la quantité de précipitations, c'est un effet de dilution), la distillation de Rayleigh (plus les précipitations sont éloignées de la source d'évaporation plus il y a eu de fractionnement et donc un appauvrissement du $\delta^{18}\text{O}$) (Lachniet, 2009), le $\delta^{18}\text{O}$ de la source lui-même (généralement océanique) qui peut varier de 1‰ ou 2‰ entre les périodes glaciaires et interglaciaires (e.g. Schrag et al., 1996 ; 2002 ; Lea, et al., 2002; Sharp, 2007), ou

la différence de composition entre l'Atlantique et la méditerranée (e.g. Domínguez-Villar et al., 2008 ; Moreno et al., 2014 ; Wirth et Sessions, 2016 ; Belli et al., 2017). S'ajoutent à ces paramètres les conditions de dépôt, puisque la température va influencer le fractionnement de l'oxygène entre l'eau et la calcite avec des coefficients de fractionnement différents selon la température (Kim et O'Neil, 1997). Par ailleurs les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ seront différentes d'une espèce de carbonates à l'autre puisque dans les mêmes conditions, l'aragonite sera enrichie en ^{18}O d'environ 0,6‰ (e.g. Frisia et al., 2002). Ainsi, pour pouvoir utiliser ces proxies dans des reconstitutions paléoclimatiques, il s'agit d'abord de s'affranchir des possibles biais cinétiques et de s'assurer d'un dépôt à l'équilibre. Pour cela le test de (Hendy, 1971) est un des plus utilisés pour l'étude des spéléothèmes.

Pour s'assurer d'un dépôt à l'équilibre sans fractionnement ce test consiste à vérifier :

- L'absence de corrélation du $\delta^{13}\text{C}$ et du $\delta^{18}\text{O}$ le long d'une même lamelle de croissance.
- L'absence d'enrichissement des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ depuis l'axe de croissance vers les côtés de la stalagmite.

Cependant ce test seul ne suffit pas à justifier d'un dépôt à l'équilibre ou non car la précision de prélèvement sur une seule lamelle n'est pas forcément vérifiée, et qu'un déséquilibre sur les côtés de la stalagmite ne signifie pas nécessairement que le centre n'a pas précipité à l'équilibre (e.g. Duplessy et al., 1971; Talma et al., 1992; Spötl et al., 2002;).

Par ailleurs, certains phénomènes naturels peuvent faire varier les isotopes dans le même sens que le fractionnement cinétique comme par exemple un climat sec et froid qui va favoriser l'évaporation et va enrichir l'eau en ^{13}C et ^{18}O faisant augmenter ces deux ratios en les faisant co-varier (e.g. Genty et al., 2006; Matthey et al., 2008).

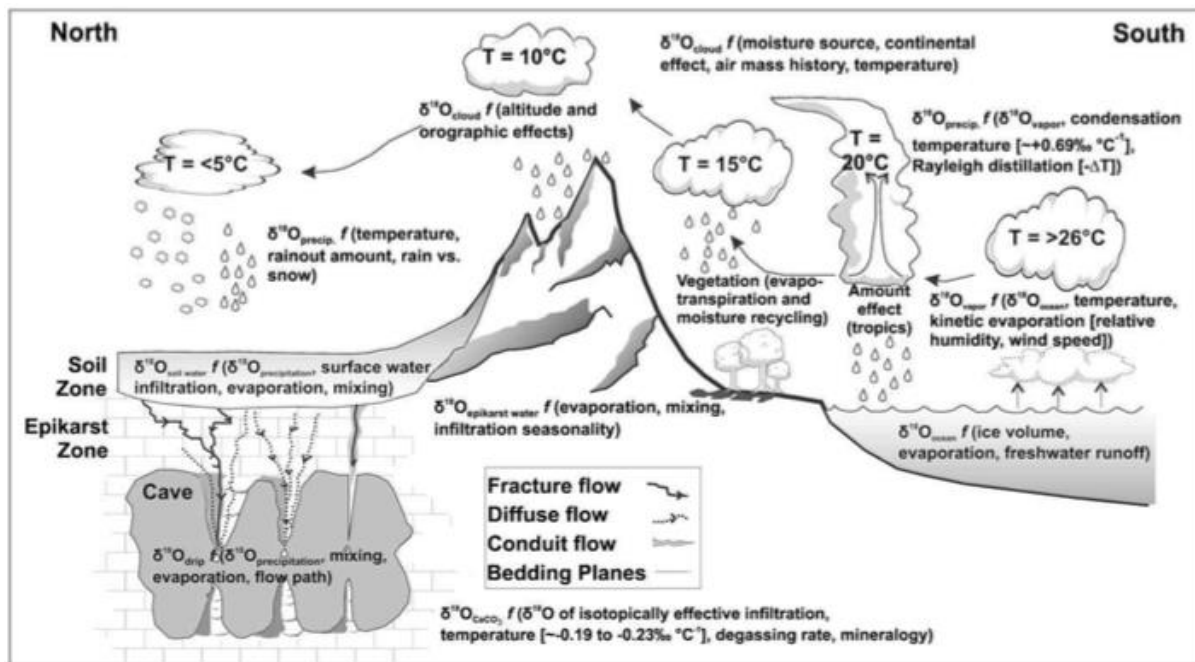


Figure I- 6: (from Lachniet et al., 2009) Different mechanisms influencing the $\delta^{18}\text{O}$ of speleothems

L'utilisation des éléments traces dans l'étude des spéléothèmes

Les isotopes stables du carbone et de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) sont longtemps restés les proxys les plus étudiés dans les spéléothèmes pour l'étude des variations paléo-environnementales, mais de nouveaux traceurs basés sur l'étude des éléments en traces tendent à se développer.

Selon leur concentration, les éléments géochimiques auront une dénomination différente. Ainsi on distingue les éléments mineurs présents en concentration inférieure à 1 ou 2% ; les éléments traces de l'ordre du ppm et ultra-traces ou super-traces de l'ordre du ppb ou ppt.

L'étude des éléments traces dans les spéléothèmes s'est vraiment développée à la fin des années 90 début 2000 (e.g. Goede et al., 1998 ; Fairchild et al., 2000 ; Verheyden et al., 2000 ; Hellstrom et McCulloch, 2000a ; Huang et al., 2001 ; Ma et al. , 2003). Au cours des dernières décennies ils ont donc montré leur intérêt dans les reconstructions paléoclimatiques. Cependant leur interprétation reste complexe puisque de nombreux facteurs peuvent influencer leurs variations dans les spéléothèmes comme la température, la concentration en CO_2 , leur variation de concentration dans l'eau d'alimentation, le temps de résidence dans le karst etc. Leurs conditions de transport et d'incorporation peuvent également varier selon les éléments puisqu'ils peuvent être transportés sous forme d'ions libres, de complexes organiques, de colloïdes ou adsorbés sur des particules (Bourdin, 2012) (e.g. Gascoyne, 1983 ; Fairchild et al.,

2000; Zhou et al., 2008, Fairchild et al., 2009, Bourdin et al., 2011, Zhou et al., 2012). Ils peuvent s'incorporer dans la calcite par adsorption à la surface des cristaux, par substitution avec les ions Ca^{2+} ou encore en s'intégrant dans les sites défectueux de la matrice (Gascoyne, 1983). Il y a différents sites de croissance sur un même spéléothème avec différentes préférences selon les éléments traces (e.g. Fairchild et al., 2009).

Les éléments traces peuvent être incorporés dans la calcite de plusieurs façons. Le coefficient de partage (D) de chaque élément entre l'eau et la calcite joue un rôle important dans sa concentration finale dans le spéléothème. Il est lui-même influencé par plusieurs paramètres comme la température, la vitesse de précipitation ou la taille de l'ion considéré et sera différent pour un même élément selon le type de carbonate (calcite ou aragonite). Il est défini comme

$$D = (X/\text{Ca})_{\text{calcite}} / (X/\text{Ca})_{\text{eau}}$$

(e.g. Morse et Bender, 1990; Fairchild et al., 2009; Day et al., 2013).

Enfin, la source des éléments traces peut être locale comme le lessivage du sol ou de la roche encaissante (e.g. Fairchild et al., 2000, 2009; Tremaine et al., 2013 ; Rutledge et al., 2014) ou bien plus régionale par un apport de poussières éoliennes ou d'embruns marins par exemple (e.g. Goede et al., 1998 ; Frumkin et al., 2004; Baldini et al., 2015).

Ainsi, la signification climatique des variations des éléments traces peut varier d'un site à un autre ou même au sein d'un même site selon les changements de toutes ces conditions au cours du temps (Schimpf et al., 2011).

Le magnésium (Mg) et le strontium (Sr) ont fait partie des premiers éléments traces à susciter de l'intérêt dans les études de spéléothèmes. En effet le coefficient de partage du Mg entre la calcite et l'eau étant dépendant de la température, il a tout d'abord été utilisé comme paléo-thermomètre (e.g. Hellstrom et al, 2000; Fairchild et al., 2009; Tremaine et al., 2013; Day et al., 2013). Cependant, (Gascoyne, 1983) a souligné la difficulté de distinguer une variation du Mg réellement due à un changement de son coefficient de partage sous l'influence de la température, d'un changement de sa concentration dans l'eau. Il a alors suggéré l'utilisation d'un deuxième élément qui ne soit pas dépendant de la température mais qui co-varie avec le Mg afin d'isoler le facteur température, c'est à dire d'utiliser le Sr à travers le ratio Mg/Sr. En effet le coefficient de partage du Sr ne dépend pas de la température mais est fortement influencé par les effets cinétiques puisqu'il présente une forte affinité pour des sites spécifiques de la calcite plus aptes à accueillir les ions à grand rayon ionique (e.g. Wasylenki et al., 2005; Gabitov et al., 2006, ; Fairchild et al., 2009; Belli et al., 2016). De plus, cette méthode suppose qu'il n'y ait pas eu de changement de concentration de l'un de ces éléments dans l'eau d'alimentation

au cours du temps ce qui est peu probable, notamment puisque les concentrations en Sr peuvent être influencées par la roche mère mais également par des sources exogènes (Belli et al., 2016). Cette méthode seule est donc insuffisante pour tracer des variations à long terme de la température (e.g. Gascoyne, 1992, Goede et al., 1994, Roberts et al., 1999 ; Huang et al., 2001). L'intérêt s'est donc porté sur l'utilisation du Mg comme traceur des variations paléo-hydrologiques (e.g. Fairchild et al., 2000; Hellstrom et al., 2000; Tooth et al., 2003; Treble et al., 2003; McMillan et al., 2005; Fairchild et al., 2009; Rutledge et al., 2014; Ünal-Imer et al., 2016). En effet, dans le cas d'un environnement contenant à la fois de la calcite et de la dolomite, le temps de résidence de l'eau dans le karst influence la concentration en Mg. L'eau souterraine dans le karst atteint la saturation avec la phase calcite avant la phase dolomite et peut donc continuer à dissoudre du Mg après avoir atteint la saturation avec la calcite. Pendant les périodes de long temps de résidence de l'eau souterraine il y a donc une augmentation de la concentration en Mg. Or ces périodes correspondent à des précipitations efficaces réduites en surface (e.g. Roberts et al., 1998; Hellstrom et al., 2000; Fairchild et al., 2009; Regattieri et al., 2014) ce qui permet de remonter à des informations climatiques. (McDonald et al., 2004) ont montré que les concentrations en Mg des spéléothèmes peuvent permettre de retracer des événements climatiques tels que El Niño et leur intensité. Cependant cette utilisation du Mg comme traceur hydrologique nécessite l'hypothèse de présence de dolomite mais également que la roche encaissante soit l'unique source de Mg (e.g. Tremaine et al., 2013; Rutledge et al., 2014; Belli et al., 2016).

D'autres éléments traces peuvent également être étudiés selon leurs caractéristiques géochimiques. Le manganèse (Mn) et l'uranium (U) sont des éléments sensibles aux variations d'état d'oxydation du milieu. Ils peuvent ainsi fournir des informations sur les conditions d'oxydation du milieu source ou dans les eaux pendant leur transport. L'U est sous forme insoluble (U^{4+}) en conditions réductrices et soluble (U^{6+}) en conditions oxydantes où il se stabilise avec les complexes carbonatés en solution. A l'inverse de l'U, le Mn existe sous forme soluble Mn^{2+} en conditions réductrices et insoluble Mn^{4+} en conditions oxydantes où il précipite sous forme MnO_2 . Par ailleurs, le Mn est communément utilisé pour tracer des événements d'apport détritiques. Le Mn pouvant avoir pour origine le sol sus-jacent peut montrer une cyclicité annuelle comme dans l'étude de (Richter et al., 2004), révélé par cathodoluminescence ou tracer des événements de lessivages intensifs des sols. Cela permet de remonter à des informations paléo-environnementales comme la dénudation d'un sol dû à de la déforestation ou à un changement de végétation qui entraîne un moins bon pouvoir de rétention

d'eau des sols et donc une alimentation plus importante dans l'aquifère (Fairchild et al., 2009). Cela peut également refléter des précipitations efficaces plus intenses qui augmentent de fait l'érosion des sols et donc l'apport en éléments traces dans l'eau (Couchoud, 2008).

Les métaux alcalins (AM) qui correspondent à la première colonne du tableau périodique de Mendeleïev regroupent le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K), le rubidium (Rb), le césium (Cs) et le francium (Fr). Ils sont, à notre connaissance, très peu étudiés dans les spéléothèmes. Une récente étude a utilisé les isotopes du lithium dans une stalagmite pour tracer l'altération des silicates au cours du temps et remonter aux variations de températures (Pogge von Strandmann et al., 2017) mais l'étude en concentration est rare, la principale raison étant leur faible concentration dans les spéléothèmes.

Cependant, ces éléments ont été étudiés dans les eaux, les sédiments et les carbonates inorganiques en laboratoire ou des carbonates organiques (coraux, brachiopodes etc).

Le lithium est enrichi dans la croûte continentale (Hu et al., 1998) dans les roches silicatées et carbonatées (Millot et al., 2010), il présente une forte affinité avec les minéraux argileux, et peut être adsorbé sur les oxy-hydroxides de manganèse et de fer (Sawhney, 1972; Millot et al., 2010).

Le lithium est également étudié comme potentiel traceur de paléo-températures. En effet sa concentration semble être fortement inversement corrélé à la température de formation des carbonates de calcium dont la calcite inorganique, l'hypothèse avancée étant une incorporation préférentielle du Li sur la face 0001 de la calcite, qui est une face exothermique, et donc favorisée à de faibles températures (Marriott et al., 2004).

Le rubidium et le césium sont également associés aux minéraux argileux (Kisakürek et al., 2004; Martín-Puertas et al., 2010; Dellinger et al., 2015). En plus de leur présence dans ces sources silicatées, c'est leur comportement géochimique qui permet leur utilisation comme traceurs d'altération comme dans une étude de profil latéritique indien (Kisakürek et al., 2004), du bassin de Mackenzie au Canada (Millot et al., 2010), ou encore du lac Zonar en Andalousie (Martín-Puertas et al., 2010). En effet les métaux alcalins sont mobiles pendant l'altération et les interactions eau-roche (Kisakürek et al., 2004; Millot et al., 2010). Ainsi Kisakürek et al. (2004) utilisent l'enrichissement du lithium et du rubidium dans le profil latéritique pour tracer des événements d'altération du sol, quant à Martín-Puertas et al. (2010), ils proposent d'utiliser le rubidium comme proxy d'érosion des bassins versants et le ratio Rb/Al pour tracer les variations de précipitations et de ruissellement.

Dans leur étude des sédiments d'un lac de Chine, (Liu et al., 2014) utilisent le Rubidium en ratio avec le strontium comme proxy d'altération en se basant sur leur comportement géochimique différent. En effet, le strontium a un comportement proche du calcium, alors que le Rb présente un comportement moins mobile pendant les processus d'altération et une affinité pour les minéraux argileux (Liu et al., 2014) proposent donc que ces caractéristiques induisent un fractionnement entre ces deux éléments qui se traduit par une augmentation du ratio dans les produits d'altération.

De même, (Y. Guo et al., 2014) ont étudié des sédiments du désert de Mongolie et ont utilisé le ratio Rb/Sr pour retracer les variations de moussons pendant l'Holocène.

Plus récemment, les terres rares (REE) ont commencé à générer un intérêt croissant. Ils sont étudiés depuis longtemps dans les eaux (e.g. Gromet et al., 1984; Cantrell et Byrne, 1987; Goldstein et Jacobsen, 1987; Goldstein et Jacobsen, 1988 ; Elderfield et al., 1990; Wood, 1990; Sholkovitz, 1992; Zhong, 1995; Bau, 1996; Alibo et al., 1999) mais leur utilisation dans les spéléothèmes est beaucoup plus récente notamment à travers l'étude de (Richter et al., 2004). Cependant les sources, les conditions de transport et d'incorporation dans la calcite restent autant de sujet de questionnement. En effet, leurs sources principales sont communément admises comme étant le sol ou la roche mère (Richter et al., 2004; Zhou et al., 2008, Zhou et al., 2012; Bourdin et al., 2011) mais leur interprétation en terme de climat reste complexe et débattue. Dans la plupart des cas, lorsque les REE sont associées au manganèse, leur augmentation peut servir à tracer des périodes de lessivage des sols ou de la roche mère (e.g. (Richter et al., 2004; Zhou et al., 2008; Pazand et al, 2013). Cependant dans d'autres cas, leur augmentation a été attribué à un contrôle cristallographique qui a lieux lors de périodes de faible croissance du spéléothème (Bourdin et al., 2011). De plus au sein même de cette famille d'éléments, des différences de comportements ont été montrées. En effet, les terres rares se divisent en deux groupes principaux, les terres rares légères (LREE) allant du lanthane La au gadolinium Gd et les terres rares lourdes (HREE) depuis le terbium Tb jusqu'à l'ytterbium Yb. Elles n'ont pas le même mécanisme de transport, puisque les HREE sont connues pour être complexées aux ions carbonates et transportées en complexes solubles liés aux acides fulviques ou à des ligands organiques alors que les LREE sont plutôt stabilisées par les particules et les colloïdes (e.g. Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1992; Tanizaki et al., 1992; Zhou et al., 2008).

Ainsi, il est crucial d'améliorer la connaissance des paramètres qui déterminent les variations de concentrations de tous ces éléments traces et terres rares dans les spéléothèmes

pour ensuite les appliquer à l'étude des mécanismes climatiques. Ces paramètres incluent donc la comparaison avec l'eau d'alimentation du spéléothème quand cela est possible afin d'améliorer la compréhension des paramètres qui influencent les coefficients de partage, discriminer les sources de chaque élément et leur mécanisme d'incorporation à l'intérieur des matrices carbonatées (calcite, aragonite ou dolomite). De plus, il paraît nécessaire de multiplier les proxies au sein d'une même étude afin de permettre une interprétation croisée et de mieux discriminer les facteurs de contrôle. Enfin, pour un même élément chimique (ou groupe d'éléments), les causes de variations pourront varier d'un site à l'autre.

Les isotopes du strontium et de l'uranium :

Le strontium fait partie de la famille des alcalino-terreux, 2^{ème} colonne du tableau périodique de Mendeleïev, et possède 4 isotopes stables naturels d'abondance variable : le ⁸⁴Sr (0,56%), le ⁸⁶Sr (9,86%), le ⁸⁷Sr (7,0%), et le ⁸⁸Sr (82,58%). L'isotope ⁸⁷Sr est le seul naturel à être radiogénique puisqu'il provient de la désintégration β du rubidium 87 qui a un temps de demi-vie de $4,88 \cdot 10^{10}$ années.

Le rayon ionique du strontium (1,13 Å) est supérieur à celui du Ca mais il peut se substituer au calcium dans les carbonates. Les concentrations en strontium peuvent être utilisées dans les carbonates pour tracer les variations hydrologiques bien que différents facteurs puissent affecter son incorporation comme la cinétique du taux de croissance, la PCP etc... (Voir le paragraphe précédent sur le magnésium et le strontium).

Cependant, utilisé sous forme de ratio isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, il peut fournir des informations sur des changements de contribution ou des mélanges de sources, ou des événements d'altération (e.g. Ayalon et al., 1999; Frumkin et al., 2004; Gabitov et al., 2006; Fairchild et al., 2009; Hori et al., 2013). L'étude de ce ratio peut permettre d'identifier un apport éolien important de matériel détritique au-dessus de la grotte, une contamination par des embruns marins, et ainsi, d'identifier l'influence d'une source exogène sur ses concentrations dans la stalagmite (e.g. Goede et al., 1994; Goede et al., 1998; Banner et al., 1996; Ayalon et al., 1999; Verheyden, et al., 2000; Frumkin et al., 2004; Zhou et al., 2009, Zhou et al., 2011). Dans d'autres cas il permet de reconstituer des changements de circulation atmosphériques (e.g. Erel et al., 2010; Scheuven et al., 2013; Gross et al., 2016) ou de caractériser l'origine des différentes masses d'eau souterraines et des précipitations (e.g. Luck et al., 1998; Negrel et al., 1998, Négrel et al., 2007; Pearce et al., 2015). Dans l'étude des spéléothèmes il s'agit également de comparer les

variations isotopiques des différentes sources probables d'éléments traces de la stalagmite comme la roche mère, l'eau d'alimentation ou encore le sol sus-jacent (e.g. Frumkin et al., 2004; Bourdin, 2012; Hori et al., 2013).

Tout comme pour le strontium, la composition isotopique de l'uranium ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, exprimé aussi sous la forme $\delta^{234}\text{U}$) peut être utilisée dans les études paléo-environnementales. Cependant plusieurs interprétations de ces variations isotopiques au sein des spéléothèmes ont été avancées. Il a tout d'abord été utilisé comme traceur des variations hydrologiques et des interactions eaux-roches. En effet, il existe un déséquilibre entre le ^{234}U et le ^{238}U dans toutes les eaux naturelles y compris les eaux d'alimentation des spéléothèmes (Thurber, 1962; Zhou et al., 2005). Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer l'enrichissement des eaux en ^{234}U et donc les variations de ce ratio.

La première explication est l'effet de recul de la particule alpha pendant la désintégration du ^{238}U qui entraîne la mise en solution préférentielle du ^{234}U (Osmond, 1980; Fleischer, 1982).

Un second mécanisme est la variation de concentration en uranium dans l'eau. Comme décrit précédemment dans le paragraphe sur les éléments traces, l'uranium est un élément sensible aux changements d'oxydo-réduction du milieu. En conditions plus oxydantes, le déséquilibre du ^{234}U sera plus important et augmentera son lessivage préférentiel (Gascoyne, 1982; Hellstrom et al., 2000).

Un troisième mécanisme est l'enrichissement des eaux en ^{234}U provenant du sol. En effet, l' ^{234}U est plus facilement lessivé et mobilisé des phases minérales du sol du fait des dommages causés au réseau cristallin dû à l'effet de recul de la particule alpha (Rosholt, 1982; Frumkin et al., 2004; Zhou et al., 2005). De nombreuses études ont montré que le ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ pouvait donc tracer des épisodes de contribution plus importante du sol, des apports détritiques, des apports éoliens etc. Quelques exemples d'études paléoclimatiques basées sur cette idée sont présentées ci-dessous. Pour (Plagnes et al., 2002), dans leur étude de la grotte de Clamouse en France, la nature du sol et de la matière organique qu'il contient jouent un rôle important sur la concentration en uranium de l'eau et sur la disponibilité du ^{234}U comparé au ^{238}U . Ainsi les augmentations de ce ratio suivent des périodes d'accumulation d'uranium 234 dans le sol au cours de périodes de ralentissement du flux hydrologique, suivie d'une reprise de la recharge en eau et de la croissance du spéléothème. C'est également l'hypothèse retenue dans l'étude de Frumkin et al., 2004 où l'accumulation de sol associée à une intensification des précipitations a lessivé le sol et entraîné un excès de ^{234}U dans les eaux, à l'inverse les périodes de faible ratio traduisent une contribution plus importante de la roche mère calcaire, moins susceptible d'être la source d'un ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ élevé (Göktürk et al., 2011).

Dans certains cas, il permet de traduire des épisodes d'altération poussée du sol lors d'une reprise hydrologique (e.g. Plagnes et al., 2002; Frumkin et al., 2004), mais dans d'autres cas, si ces événements de précipitation sont trop intenses, ils empêchent le temps nécessaire à la mobilisation du ^{234}U du sol et tendent donc à causer l'effet inverse c'est à dire diminuer ce ratio (Ayalon et al., 1999; Göktürk et al., 2011).

Ainsi tous ces mécanismes influencent le ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et vont être plus ou moins prépondérant selon le site et le cas étudié.

Pour renforcer l'interprétation paléo-climatique du rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, Kaufman et al. (1998), dans leur étude de la grotte de Soreq, ont comparé ces variations à celles du $\delta^{18}\text{O}$ et montré une co-variation importante entre ces deux paramètres, appuyant ainsi l'interprétation en termes de paléoclimat de la variation du rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

L'étude de l'isotopie de l'uranium couplée à celle du strontium peut fournir des indications tels que les variations hydrologiques, des périodes d'altérations du sol, des changements atmosphériques etc. comme dans l'étude de Frumkin et al. (2004) dans laquelle le ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ reflète les apports de poussières sahariennes et le ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ indique les conditions hydrologiques.

I.2.4. Autres proxies applicables à l'étude des spéléothèmes

La pétrographie des stalagmites : morphologie, taux de croissance, cristallographie

Au-delà de la géochimie, une autre approche est l'étude de la pétrographie des spéléothèmes. Elle comprend l'observation macroscopique de sa teinte, de sa lamination, sa minéralogie ou encore sa morphologie. La teinte des lamines de spéléothèmes dépend de la densité de microporosités (Genty et al., 1997), avec une calcite globalement claire et poreuse lorsque la microporosité est importante et sombre et compacte lorsqu'elle est faible (Baker et al., 1993). Les lamines sombres pourraient se former pendant les périodes de plus forte alimentation en eau, tandis que les lamines plus claires et poreuses se formeraient pendant des périodes de faible écoulement et seraient soumises à plus d'évaporation créant ainsi ces microporosités (Genty et al., 1997). Ces variations texturales peuvent donc permettre de retracer des variations des conditions de précipitations. Par ailleurs, la couleur d'un spéléothème (orange, beige ou brune) peut également être due à des impuretés piégées dans le réseau cristallin comme l'ont par exemple montré (White, 1981, 1986 ; Rousseau et al., 1993 ; Genty et al., 1997).

Par ailleurs, la morphologie des spéléothèmes peut refléter des variations environnementales puisque d'après (Dreybrodt, 1999 ; Baker et al., 2007), le changement de diamètre de la stalagmite peut traduire un changement du taux d'écoulement de l'eau. Cependant, (Muñoz-García et al., 2016) précisent que la forme d'une stalagmite n'atteint son équilibre que lorsqu'elle a grandi d'une hauteur équivalente à quatre fois son diamètre. Une fois cet équilibre atteint elle se développe verticalement. Or d'après le taux de croissance généralement très faible des stalagmites, ces auteurs concluent que les variations de diamètres reflètent donc des changements hydrologiques à moyens et longs termes.

Le taux de croissance des spéléothèmes peut quant à lui varier à la fois de manière interannuelles mais également intra-annuelles et selon ces différentes échelles de temps être soumis à des facteurs de contrôle différents. C'est ce qu'ont étudié (Genty et al., 2001) dans une étude de 6 grottes réparties en Europe. Ils ont également montré que la concentration d'ions carbonates dans l'eau était le facteur limitant le taux de croissance mais qu'il existe également une corrélation avec la température puisqu'elle agit sur la concentration en CO₂ du sol et donc sur la concentration en Ca²⁺ de l'eau. Cependant cette dernière relation n'est pas simple puisque dans certains cas la température peut à l'inverse diminuer la quantité d'ion Ca²⁺ dissous en augmentant l'effet de la prior calcite precipitation (voir partie sur le magnésium, strontium) (Genty et al., 2001).

Le taux de croissance est donc un proxy climatique complexe puisqu'il dépend de plusieurs paramètres environnementaux notamment la température, la quantité de Ca²⁺ dans l'eau, la quantité de CO₂ disponible dans le sol et du flux d'alimentation en eau (e.g. Dreybrodt, 1988 ; Dreybrodt, 1999; Kaufmann et Dreybrodt, 2004). La difficulté réside dans le fait de déterminer quel paramètre est prédominant dans chaque cas.

A une autre échelle d'observation, l'étude de la fabrique cristalline de la calcite peut fournir des informations sur le taux d'écoulement de l'eau, des arrêts d'alimentation etc. (McDermott et al., 1999; Frisia et al., 2000) étudient les différentes textures de la calcite pour en déduire les conditions environnementales de précipitations.

TABLE 5.— *Environmental parameters controlling speleothem fabrics in temperate-humid setting, between 0 and 12°C.*

	Columnar	Fibrous	Microcrystall.	Dendritic	Calc. Tufa
Discharge	Constant	Constant	Fluctuating	Fluctuating; periodic capillary flow	Fluctuating; periodic dryness
Dripwater mean Sicc	0.1 – 0.35	0.1 – 0.35	0.1 – 0.35	0.2 – 0.4	0.4 – 0.8
Impurities (particles and solutes) in parent water	Lack of impurities	water Mg/Ca (molar) > 0.3	Periodic input of growth inhibitors		Possible input of growth inhibitors
Temperature (°C)					> 8

Figure I- 7:(Image tirée de l'article de Frisia et al., 2000).

Frisia, publie en 2015 une codification de toutes les fabriques cristallines de calcite et aragonite applicables pour les stalagmites et les planchers stalagmitiques et montre leur intérêt pour supporter l'étude d'éléments traces ou des isotopes stables et distinguer des effets hydrologiques ou de diagenèse pouvant affecter leurs variations. Chaque type de fabrique cristalline semble en effet correspondre à des conditions hydrologiques et une signature isotopique particulières (e.g. Belli et al., 2013; Frisia, 2015).

Ainsi, outre les nombreux proxys géochimiques applicables à l'étude des spéléothèmes, les caractéristiques morphologiques, de croissance et cristallographiques se révèlent être une potentielle source riche d'informations climatiques.

CHAPITRE II.

METHODES

II.1. Méthodes de datation

II.1.1 Uranium-Thorium

Préparation des échantillons

Dans cette étude, des échantillons compris entre 200mg et 500mg sont prélevés à l'aide d'une micro-scie en acier inoxydable diamantée. Chaque échantillon est placé dans un bécher en teflon auquel a été ajouté au préalable une quantité pesée précisément d'un traceur contenant ^{229}Th - ^{233}U - ^{236}U . Ce traceur contient donc uniquement des isotopes artificiels et va permettre de déterminer très précisément les quantités et rapports d'isotopes naturels de U et Th présents dans l'échantillon (principe de la dilution isotopique). Ils sont ensuite dissous à l'HCl dilué. Du fer ($(\text{FeOH})_3$) est ajouté, puis la solution est mise à chaud pendant une demi-heure (homogénéisation). Du NH_4OH concentré est ensuite ajouté goutte à gouttes, afin de faire précipiter le fer avec U et Th, tandis que le calcium ou le strontium restent dans le surnageant. Le précipité est séparé du surnageant par centrifugation, puis dissous en HNO_3 3N.

La séparation du thorium et de l'uranium se fait à l'aide de colonnes de 0,5 ml (Pons-Branchu et al., 2014) remplies de résines échangeuses d'ions. Une petite quantité de résine pré-filtre est d'abord introduite dans la colonne afin de retenir d'éventuelles particules organiques ou de colloïdes qui pourraient affecter la stabilité du signal lors de la mesure. Puis chaque colonne est remplie par de la résine U-TEVA. La résine est ensuite lavée avec de l'eau miliQ puis HCl 1N plusieurs fois car U et Th ne sont pas retenus avec ces solutions. La résine est ensuite conditionnée avec HNO_3 3 N (qui permet la rétention de U et Th sur la résine). Le changement d'acide (HNO_3 ou HCl) ou le changement de normalité de ces acides modifie le coefficient de rétention ce qui permet l'élution de l'uranium du thorium et des autres éléments. Les échantillons sont ajoutés aux colonnes et l'élution des éléments non désirés (comme le fer) commence par ajout de 3ml de HNO_3 3N. Puis une seconde étape en HCl 3 N permet l'élution du thorium, dont le coefficient de rétention est plus faible que celui de l'uranium dans cet acide.

2,5ml d'HCl 3N sont nécessaires pour éluer le thorium. Enfin l'uranium est à son tour récupéré en ajoutant 3,5ml d'HCl 1N.

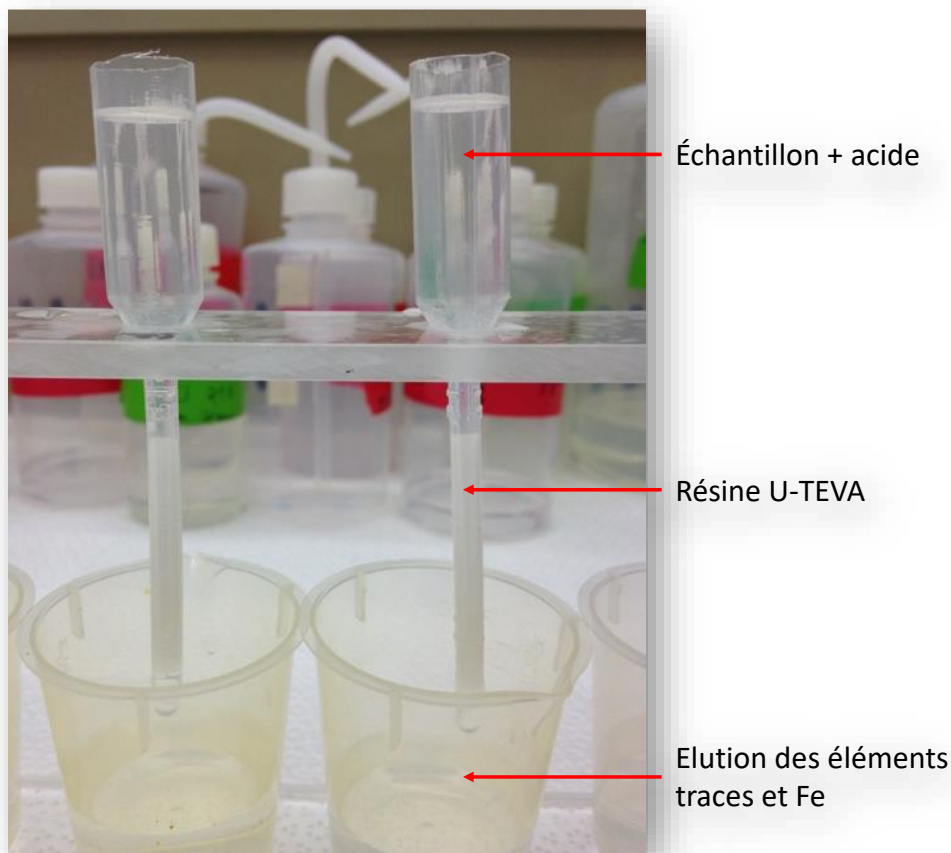


Figure II- 1: Elution du Fer et des éléments traces

Mesure au spectromètre de masse multi collecteur couplé à une source plasma (Thermo Neptune Plus MC-ICP-MS)

La mesure se fait sur un spectromètre de masse multi collecteur couplé à une source plasma (Thermo Neptune Plus MC-ICP-MS), couplé à un désolvateur de type aridus II. Le principe est basé sur la nébulisation de la solution échantillon qui est ensuite vaporisée vers la torche plasma où l'échantillon est ionisé. Les ions sont ensuite triés selon leur énergie cinétique et la trajectoire empruntée en fonction de leur rapport masse sur charge. Les plus faibles signaux (<1,5 mV) sont mesurés sur compteur d'ions tandis que les signaux plus importants, par exemple 1V, sont analysés sur cage de Faraday.

Afin que tous les isotopes soient mesurés sur la même séquence, les fractions d'uranium et de thorium sont mélangées en proportion suffisante pour que le signal des masses 229 et 233 soit compris entre 2 et 30mV et que celui sur ^{238}U soit entre 3 et 15V (Pons-Branchu et al., 2014).

Ainsi, les isotopes ^{229}Th , ^{230}Th , et ^{232}Th du thorium ainsi que ^{233}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , et ^{238}U de l'uranium sont analysés simultanément.

Le calcul des âges :

Les données sont ensuite corrigées des interférences analytiques et des blancs de chimie. La correction du fractionnement de masse et dérive machine est effectuée en deux temps : i) une correction « en interne » suivant une loi exponentielle (Cowan et Adler, 1976) en rapportant le ratio $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesuré, à 137,88, pour déterminer le facteur beta, et appliquant ce facteur aux autres rapports isotopiques pour les corriger ; ii) en bracquettant les échantillons par l'analyse d'un standard de composition isotopique connue entre chaque échantillon. Ce standard est un mélange du traceur utilisé pour la dilution isotopique et de l'uraninite HU-1, supposée à l'équilibre isotopique pour U et Th.

$$R=r*(m1/m2)^\beta$$

Avec R=rapport vrai, r : rapport mesuré, m1 : masse 235, m2 : masse 238, β : facteur correctif exponentiel pour le biais de masse.

Si les échantillons contiennent peu de thorium détritique (^{232}Th), une correction simple est appliquée au ^{230}Th mesuré pour enlever le ^{230}Th apporté par la fraction détritique, en supposant un rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ de $1,5 \pm 50\%$ (Hellstrom, 2006). L'âge est ensuite déterminé suivant un calcul itératif (Ludwig et Titterington, 1994) et les constantes radioactives pour ^{230}Th et ^{234}U déterminées par (Cheng et al., 2013).

Si la proportion de matériel détritique est importante (rapports $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} < 20$) et que les niveaux à dater font partie d'un même spéléothème ou d'une même séquence, il est possible de déterminer la composition isotopique de la fraction détritique (rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) compatible avec l'ordre stratigraphique (e.g. Musgrove et al., 2001 ; Hellstrom, 2006, Pons-Branchu et al., 2014). Les calculs pour nos échantillons ont été effectués en utilisant le script présenté dans (Roy-Barman et Pons-Branchu, 2016) utilisable avec le logiciel Octave (<http://www.gnu.org/software/octave/>).

II.1.2. Le carbone 14 - ^{14}C

Préparation des échantillons

Environ 13mg de carbonate pour chaque échantillon sont prélevés et broyés dans un mortier en agate. Cette poudre est placée dans le réacteur (Figure II-2) (1). 1ml de HNO_3 0,01N est ajouté

dans chaque réacteur afin d'éliminer les contaminations de surface de l'échantillon et laisser à température ambiante environ 20-25min. Puis, l'acide est enlevé du réacteur et l'échantillon est rincé 3 fois de suite en ajoutant de l'eau milliQ et en la retirant à l'aide d'une pipette pasteur.

Puis environ 1cm³ d'acide ortho-phosphorique est ajouté dans le doigt du réacteur. Le réacteur est placé sur une ligne semi-automatique pour l'extraction du CO₂ (Tisnérat-Laborde et al., 2001). Sur cette ligne 5 réacteurs peuvent être placés en même temps.

La ligne est tout d'abord mise sous vide grâce à deux pompes (pompe primaire et pompe secondaire). Une fois la pression de la ligne inférieure à 1.10⁻⁵ mb, les réacteurs sont tournés manuellement afin de mettre en contact l'acide et la poudre de carbonate. Cette attaque acide transforme le carbonate en dioxyde de carbone (CO₂). Puis automatiquement, le CO₂, par déplacement cryogénique est purifié en passant par un premier piège à -80°C (mélange carboglace et éthanol) appelé piège « à eau » (2), quantifié dans un volume calibré et transféré dans des ampoules par piégeage avec de l'azote liquide (-196°C) (3). Il faut environ 3h30 pour le transfert des 5 échantillons (4) (Tisnérat-Laborde et al., 2001).

La deuxième étape est la transformation du CO₂ en graphite, appelée graphitisation qui est réalisée au Laboratoire de mesure du Carbone 14 (LMC14) selon le protocole décrit par Cottureau et al. (2007). Une fois graphités les échantillons sont pastillés dans des cibles en aluminium et mesurés sur Artémis, un spectromètre de masse par accélérateur.

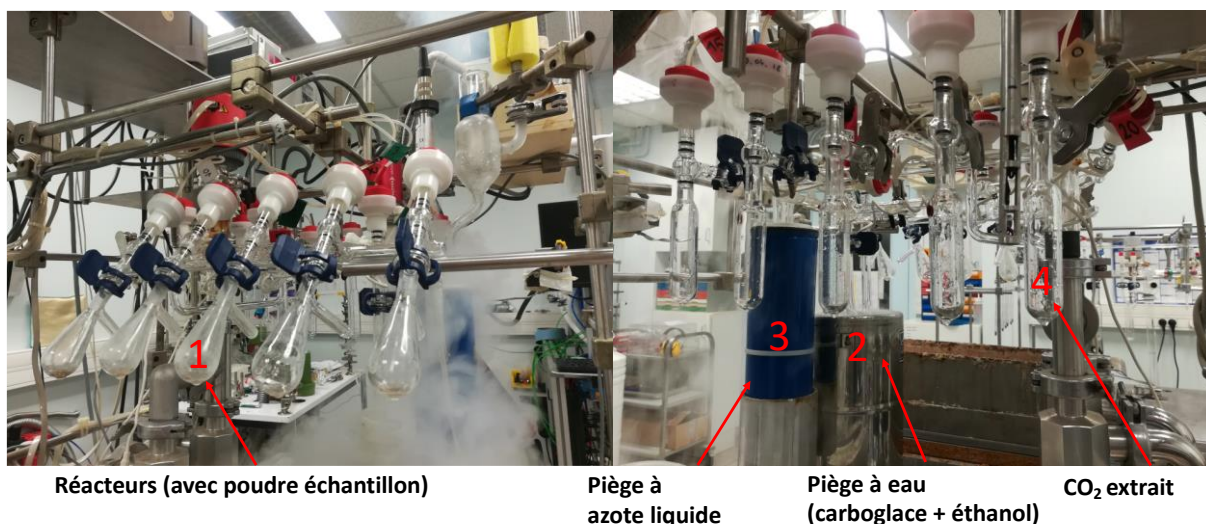


Figure II- 2: Ligne d'extraction semi-automatique du CO₂

Mesure au spectromètre de masse par accélérateur Artémis

Pour chaque analyse les échantillons de spéléothème sont mesurés en même temps qu'un standard international de carbonate marin d'âge connu (C2) ainsi qu'un blanc ne contenant pas de ¹⁴C (C1) et un blanc de chimie ayant subi les mêmes étapes de préparation que les autres

échantillons. Lors de l'analyse deux paramètres sont obtenus, le $\delta^{13}\text{C}$ et le pMC. Le calcul du $\delta^{13}\text{C}$ va permettre de corriger les âges ^{14}C du fractionnement isotopique ayant lieu au cours du cycle du carbone, puisque le fractionnement du ^{14}C est égal au carré de celui du ^{13}C .

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{échantillon}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}} - 1} \right] * 1000$$

Trois isotopes naturels du carbone sont ainsi mesurés deux isotopes stables ^{12}C et ^{13}C et un isotope radioactif le ^{14}C . Le pMC correspond au pourcentage de carbone moderne corrigé du fractionnement isotopique et des blancs. Ainsi :

$$\text{Age}^{14}\text{C} = [T(1/2)/\ln 2] * \ln(F^{14}\text{C}), \text{ avec } F^{14}\text{C} = \text{pMC} * 100$$

Pour le standard C2 de référence la valeur consensuelle de $F^{14}\text{C} = 41,14 \pm 0,16$.

Les âges ^{14}C peuvent ensuite être convertis en âges calendaires grâce à des abaques.

II.2. Analyses géochimiques

II.2.1. Analyse quantitative des éléments traces et terres rares

Préparation des échantillons carbonatés (stalagmites et roches mères)

Pour le substrat rocheux et les stalagmites, 5 à 8 mg de poudre ont été extraits à l'aide d'un micro-foret en acier inoxydable avec une pointe en diamant. De l'acide HNO_3 ultra-pur pour l'analyse de métaux en trace et de l'eau ultra pure (Milli-Q) ont été systématiquement utilisés pour la dissolution des poudres et la dilution des solutions. Les échantillons, dissous dans du HNO_3 , 0,5 N, ont été systématiquement dilués afin d'obtenir des solutions de matrice toujours identique et contenant 100 ppm de calcium. Enfin, ils ont été centrifugés pour éliminer d'éventuelles particules comme les argiles qui peuvent boucher le nébuliseur du spectromètre de masse à source plasma.

Méthode de minéralisation des sols : Méthode au LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif-sur-Yvette, France)

Les échantillons de sol ont été divisés en 3 tailles granulométriques différentes : la première fraction correspond au sol tamisé à 2 mm, la moitié de cette fraction a ensuite été tamisée à 63 microns permettant de séparer la seconde fraction, entre 63 microns et 2 mm de la dernière inférieure à 63 microns. Chaque fraction a ensuite été légèrement broyée avant de prélever 100 mg et placée dans des tubes en PFA. La première étape de la dissolution consiste à attaquer

l'échantillon par 4 ml d'acide fluorhydrique (HF, 30%) mélangé avec 2 ml d'acide perchlorique (HClO₄, 67%) pendant 360 minutes à 150°C sur une plaque chauffante Digiprep SCP Science Jr en tube ouvert permettant d'évaporer la solution jusqu'à environ 500 µl. La seconde attaque est réalisée avec 5 ml d'eau régale (HNO₃ 67% + HCl 30%) à température ambiante pendant 4 à 5h avant d'évaporer la solution sur plaque chauffante à 120°C pendant 180 minutes. Chaque résidu est alors repris avec 1 ml d'HNO₃, 67% et évaporé à 120°C pendant 1 heure (cette étape étant répétée 3 fois). Le résidu final est alors transféré dans un tube de 50 ml de type Falcon[®] (polyéthylène) lequel est complété à 50ml avec HNO₃ 0,5N. Les analyses quantitatives multi-élémentaires de ces sols ont été effectuées sur le même ICP-QMS que pour les stalagmites. 3 standards externes ont été utilisés pour valider les résultats et préciser la qualité des données produites : SL1 (sédiment lacustre AIEA), CCH1 (un carbonate dolomitique). Le détail du protocole est décrit dans (Le Pape et al., 2012; Froger et al., 2018).

Méthode de minéralisation des sols : Méthode au SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux, Nancy, France)

Le protocole de minéralisation utilisé au SARM est celui publié par (Carignan et., 2001). Succinctement 300mg de sédiment sont pulvérisés et fondus dans des creusets en platine avec 900mg de LiBO₂ ultra-pur à 980°C dans un four tunnel automatique pendant 60 minutes. Un blanc (900 mg de LiBO₂) et cinq matériaux de référence internationaux de différentes compositions ont été préparés avec chaque lot de vingt-cinq à trente échantillons. Ces matériaux de référence sont : (1) le basalte alcalin BR, (2) l'anorthosite AN-G, (3) la serpentinite UB-N, (4) la diorite DR-N et (5) le granite GH. Après refroidissement à température ambiante, le verre de fusion est dissous dans un mélange HNO₃ (1 M) - H₂O₂ (~ 0,5%) - glycérol (~ 10%) pour obtenir un facteur de dilution de 333 par rapport à la quantité d'échantillon fusionné.

Mesures par spectrométrie de masse quadripolaire avec source plasma à couplage inductif

L'ICP-QMS est un Spectromètre de Masse doté d'un Quadrupole et muni d'une source Plasma à Couplage Inductif. Le principe est basé sur la mesure quantitative multi-élémentaire des ions présents en solution selon le rapport de la masse sur la charge des isotopes sélectionnés. Grâce à la vitesse de séparation des isotopes par le quadrupole selon ce rapport m/z, l'ICP-QMS permet une analyse précise (l'ordre du %) et quasi-simultanée de la majorité des éléments chimiques présents dans la solution à des concentrations comprises entre le dixième de ppt (partie par trillion) et quelques centaines de ppm (partie par million), par exemple 100 ppm de

Ca pour les carbonates dissous. La solution échantillon est injectée dans une chambre en Quartz de type cyclonique sous forme de microgouttelettes via un nébuliseur de type PFA pour former un aérosol qui est transporté vers la source plasma grâce à un gaz argon. Grâce à la forte température et énergie du plasma (6000-8000°K) et le haut degré de première ionisation de l'argon, le rendement d'ionisation pour de nombreux éléments présents, proche de 100%, explique la grande sensibilité de l'ICP-QMS. Par dépression, les ions positifs passent alors l'interface dotée de cônes en Nickel avant d'être séparés puis détectés. Les concentrations élémentaires sont déterminées grâce à une courbe d'étalonnage ou de « calibration » établie au préalable pour chaque élément. Pour cela des solutions standards multi-élémentaires préparées avec des concentrations variables et connues sont préalablement analysées afin d'établir une relation entre l'intensité des signaux mesurés et les teneurs en éléments. Pour tenir compte des effets de matrice, la technique des ajouts dosés est ici utilisée, en particulier pour les solutions à 100 ppm en Ca issues de la dissolution des carbonates (stalagmites, roches calcaires).

Plusieurs solutions commerciales sont utilisées pour établir des courbes d'étalonnage. Cela implique une solution commerciale multi-élémentaire comprenant la majorité des éléments à analyser, une solution de terres rares, et enfin 2 solutions mono élémentaires pour les éléments Rb et Cs, éléments non présents dans les premières solutions.

Chaque concentration élémentaire pour un échantillon est calculée à partir de huit mesures successives pour les carbonates et trois pour les échantillons de sols. La reproductibilité externe des mesures est déterminée après l'analyse d'un standard ou d'un échantillon de référence passé régulièrement pendant une séquence analytique et après correction de la dérive des signaux ou des effets de matrice contrôlés par ajout d'étalons internes dans toutes les solutions analysées (blancs, standards, échantillons). Cette mesure de la solution de référence est faite tous les 10 échantillons pour les carbonates et 3 à 4 fois pour les échantillons de sols. Selon les éléments analysés et la présence ou non d'interférences isobariques, la séquence analytique est réalisée en mode classique comme décrit précédemment ou en mode CCT (Collision Cell Technology) via l'injection d'un gaz (2% de H₂ + 98% de He) dans une cellule dite de collision-réaction située juste après l'interface. Les collisions entre le gaz injecté et le faisceau d'ions permettent de diminuer certaines interférences liées à la présence d'ions poly-atomiques (ex ⁵⁶ArO⁺ pour ⁵⁶Fe⁺).

Outre ces interférences isobariques, les effets de matrice doivent être pris en compte. Cela est particulièrement le cas des solutions enrichies en Ca à 100 ppm. Pour pouvoir détecter et

mesurer avec précision certains éléments traces peu présents dans les carbonates comme les Terres Rares, le facteur de dilution des solutions doit rester limité. Cela implique d'analyser des solutions riches en Ca qui impactent les signaux mesurés avec perte de 20 à 30 % de leur intensité. De plus, au cours de la séquence, un dépôt de Ca se réalise sur les cônes de l'interface pouvant fortement abaisser les signaux mesurés au cours du temps. L'ajout d'étalons internes (éléments initialement pas présents dans les solutions) à des teneurs fixes (ex : 1 ppb) dans toutes les solutions permet de contrôler et corriger ces effets de matrice. Pour améliorer la précision des mesures des solutions de carbonate, la technique des ajouts dosés est utilisée au LSCE pour tenir compte de ces effets de matrices (Bourdin et al., 2011)

Enfin pour préciser la qualité des données obtenues et les valider et selon le type d'échantillons analysés, au total 11 standards ont été utilisés au cours de la thèse.

- Pour les analyses de carbonates : le corail en aragonite JCp-1 et le bénitier en aragonite JCt-1 (Okai, 2004), l'aragonite AK, la calcite RS3, le SRMs 1640a (https://www.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=1640A, standard reference materials), le GSR-6, roche carbonatée calcaire contenant un peu de dolomite, (National research center for CRMs), le CCH-1(carbonate dolomitique) et le DWA-1 (Roelandts et Duchesne, 1988).
- Pour les analyses de sols : le SL-1 qui correspond à un sédiment de lac IAEA (Dybczynski R. et Suschny O., 1979).

Les incertitudes obtenues au cours de cette thèse sont d'environ 5% pour les éléments majeurs et 5 à 10% pour les terres rares.

II.2.2. Analyses isotopiques : Les isotopes du strontium, de l'uranium, de l'oxygène et du carbone

Préparation des échantillons

Strontium

La chimie séparative du strontium permet d'éliminer les éléments non désirés tels que le calcium ou le rubidium de masse proche du ^{87}Sr . Elle permet d'avoir ensuite une meilleure précision à l'analyse.

Pour chaque échantillon de carbonate (stalagmite ou roche mère) environ 10 à 20 mg de poudre sont prélevés. Ils sont ensuite placés dans des béchers en teflon et dissous à l'aide d'acide HNO₃ 3N. Les fractions de Sr sont purifiées sur des colonnes Sr-Spec (Eichrom) de 0,25ml (Pin et al., 1994). Ces colonnes sont d'abord rincées grâce à 2 ml de HCl 1N et 4ml de H₂O ensuite elles sont conditionnées avec l'acide qui servira à l'élution des éléments en ajoutant 4ml de HNO₃ 3N. Les échantillons sont ensuite ajoutés sur les colonnes et l'élution du calcium et des autres éléments a lieu par ajout de 7 ml d'HNO₃ 3N. Enfin le strontium est récupéré en ajoutant 3ml d'H₂O (détail du protocole dans Annexe 1).

Pour les échantillons de sols et d'eau (Nerjà et Salamandre) le protocole est le même, le sol a préalablement été dissous puis séché et les échantillons d'eau (environ 6ml à 7 ml) ont été évaporés à sec avant d'être repris avec du HNO₃ 3N. La suite du protocole est identique à celui des carbonates.

Uranium

La chimie séparative pour l'isotopie de l'uranium est identique à celle pour les datations U-Th à l'exception que lorsque les concentrations en uranium des échantillons sont déjà connues, l'ajout de traceur n'est pas nécessaire.

Mesure au spectromètre de masse multi collecteur couplé à une source plasma (Thermo Neptune Plus MC-ICP-MS)

Les analyses ont été effectuées sur le spectromètre de masse plasma à couplage inductif Thermo Neptune Plus (MC-ICP-MS) du Laboratoire des Sciences du Climat (LSCE, France). Le principe de ce spectromètre est décrit dans la méthode uranium-thorium.

Pour l'isotopie du strontium, les isotopes ⁸⁴Sr, ⁸⁶Sr, ⁸⁷Sr, ⁸⁸Sr sont analysés ainsi que les signaux aux masses 85 (Rb) et 83, 84 (Kr) afin de corriger les biais de masses respectivement pour le ⁸⁷Sr et le ⁸⁴Sr.

La correction de biais de masse est donnée par la formule ci-dessous :

$$R=r*(m1/m2)^{\beta}$$

Avec R=rapport vrai, r : rapport mesuré, m1 : masse 1, m2 : masse 2, β : facteur correctif exponentiel pour le biais de masse.

Un standard de référence est utilisé, dans le cas du strontium, il s'agit du NBS 987 dont la valeur certifiée du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est égale à $0,710245 \pm 0,000011$. Sur l'ensemble des séquences analysées au cours de cette thèse une moyenne de $0,710283 \pm 7,3 \cdot 10^{-6}$ a été mesurée. Le standard est analysé tous les quatre échantillons au cours de la séquence afin d'une part d'évaluer la dérive du signal au cours du temps et d'autre part de contrôler la justesse de la mesure. Deux autres standards ont été mesurés, l'apatite Durango et le Jct-1 (qui correspond à un corail en aragonite).

Les valeurs mesurées des échantillons sont enfin corrigées par la méthode de bracketing. Il s'agit d'encadrer un échantillon analysé par deux standards afin de pouvoir normaliser la valeur mesurée de l'échantillon par la valeur certifiée du standard et la moyenne pondérée des valeurs des deux standards l'encadrant (NBS 987).

Pour l'uranium, le principe de mesure au spectromètre est le même que pour le strontium. Les isotopes analysés sont le ^{233}U (si traceur ajouté), ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U (si traceur) et ^{238}U . Seul le ^{234}U est analysé sur compteur d'ions, les autres isotopes sont analysés simultanément sur cage de Faraday. Une correction du fractionnement en interne est effectuée à partir du rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ naturel, ainsi que par la méthode du bracketing, à l'aide du standard HU1 (uraninite de Harwell), dont le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ est à l'équilibre radioactif (rapport d'activité = 1).

Oxygène et carbone

Préparation des échantillons au laboratoire GEOPS (Géosciences Paris Sud, Université de Paris-Sud, Orsay)

Environ 5mg de poudre est prélevée pour chaque échantillon. La poudre est placée au fond d'un tube en verre appelé réacteur. De l'acide ortho-phosphorique pur H_3PO_4 (densité=1.9) est ajouté dans ce réacteur dans un compartiment appelé doigt de gant (1) afin de ne pas être en contact avec l'échantillon et éviter que la réaction ne commence (Figure II-3). On utilise cet acide car il a une très faible tension de vapeur et ne sera donc pas volatilisé lors de la mise sous vide des échantillons sur la ligne de préparation. Les tubes sont donc mis sous vide primaire de l'ordre de 10^{-2} mbar, isolés, puis l'acide est versé sur les échantillons et la réaction démarre en dégageant du CO_2 . Les réacteurs sont ensuite mis au bain thermostaté à 25°C pendant 24h. Il s'agit ensuite de récupérer le CO_2 gazeux sur une ligne d'extraction, en utilisant les changements d'état du CO_2 : Un récipient de N_2 liquide est placé sous des tubes en U qui servent à piéger le CO_2 provenant des échantillons (2). Le CO_2 étant piégé sous forme solide par le N_2

liquide, les gaz incondensables peuvent être pompés. Le système est ensuite à nouveau isolé de la pompe et le piège de N₂ est enlevé, le CO₂ se détend dans les lignes par sublimation à température ambiante ou par réchauffement (3) ce qui permet de le faire circuler sous forme gazeuse dans le système, et finalement de le récupérer dans une ampoule appelée « porte-échantillon » (PE) où il est capté par le même principe de piège à N₂ (4) (Figure II-4).

Mesure au spectromètre de masse VG Sira 10 de GEOPS (Géosciences Paris Sud, Université de Paris-Sud, Orsay)

Le CO₂ produit lors de la réaction entre la poudre carbonatée et l'acide ortho-phosphorique est analysé sur le spectromètre de masse VG Sira 10. Les résultats des mesures isotopiques sont exprimés en fonction du standard international V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite). Le standard interne est calibré par rapport au standard de l'IAEA NBS19 dont les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont respectivement égales à +1,95‰ et -2,20‰.

Des standards internes ont été mesurés plusieurs fois sur le spectromètre de masse afin de contrôler la reproductibilité de la mesure et une incertitude de $\pm 0.1\%$ pour le carbone et $\pm 0.2\%$ pour l'oxygène a été obtenue (Andrieu et al., 2015).

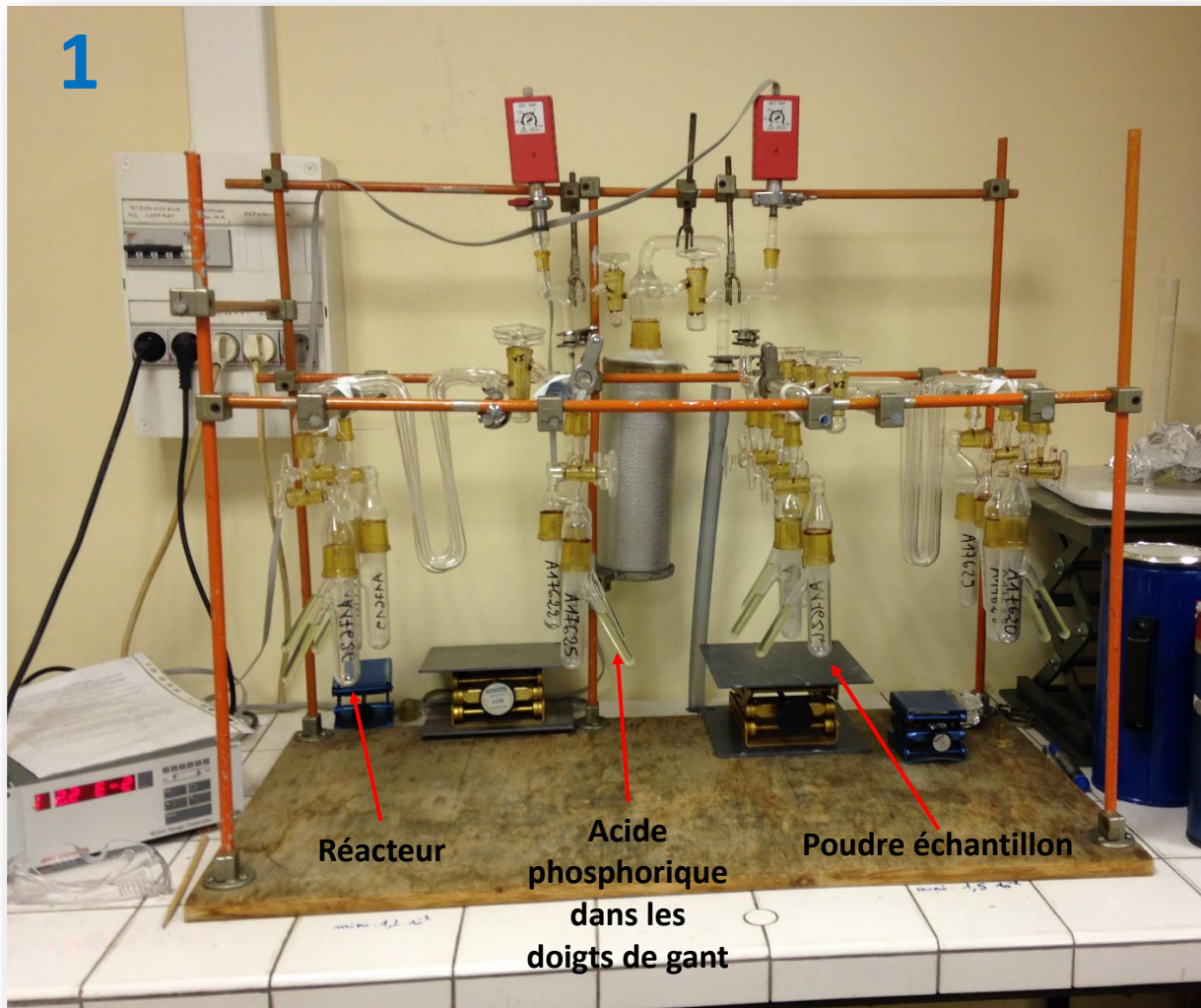


Figure II- 3: Pompage des gaz incondensables

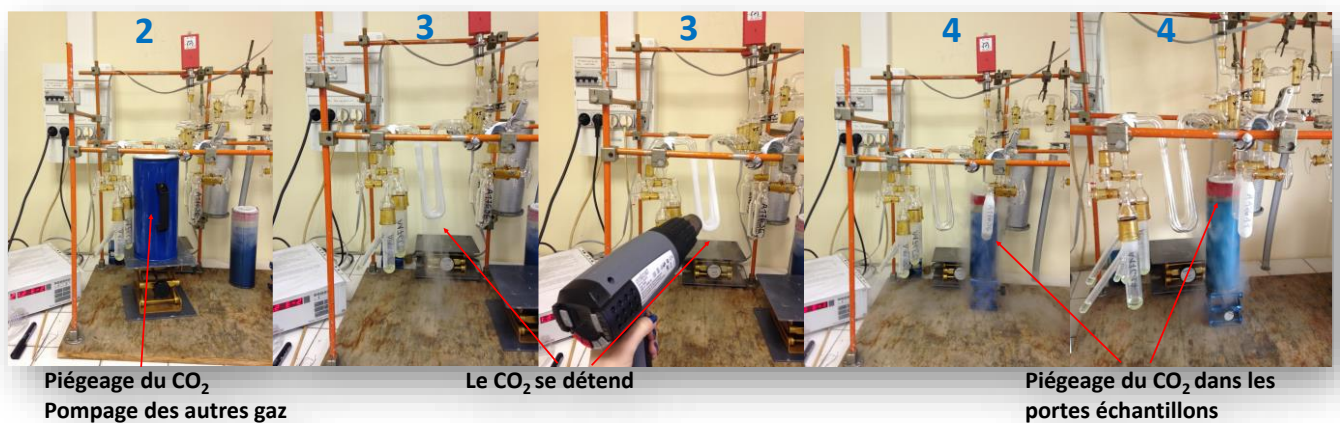


Figure II- 4: Piégeage du CO₂ dans les PE

Préparation des échantillons au laboratoire LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif-sur-Yvette, France)

Environ 150 µg de poudre est prélevée le long de l'axe de croissance des stalagmites. Les échantillons sont directement déposés individuellement dans des plots. Les échantillons sont encadrés par un standard interne : MARGO N-1 qui a été calibré en fonction du standard international NBS-19 (National Bureau of Standards) dont les valeurs pour $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont, respectivement 1,95‰ et -2,20‰. Les standards MARGO N-1 sont intercalés tous les 13 échantillons de stalagmite.

Mesure au spectromètre de masse VG-Optima à triple collection, LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif-sur-Yvette, France)

Les échantillons sont placés sur le carrousel du spectromètre, il faut tout d'abord créer le vide puis les échantillons tombent successivement dans un bain d'acide ortho-phosphorique à 90°C. La réaction entre la poudre carbonatée et l'acide produit du CO_2 qui va ensuite être conduit jusqu'à un piège froid (-180°C) avant d'atteindre finalement la chambre d'ionisation. Les ions sont ensuite envoyés jusqu'à l'analyseur où ils sont séparés en fonction de leur rapport masse sur charge (identique au principe de l'icp-ms). Pour l'analyse isotopique de l'oxygène et du carbone les masses 44,45 et 46 sont analysées.

Enfin pour standardiser les valeurs en VPDB, on recalcule les résultats en fonction du standard MARGO calibré par rapport au standard carbonaté NBS-19 (Coplen, 1996). Les données sont exprimées en notation delta classique (δ) par rapport à la V-PDB et l'erreur analytique est de 0,08‰ pour O et de 0,05‰ pour C (2σ).

II.3. Analyses pétrographiques : Diffraction des rayons X, lames minces : Infra-rouge et nitrates d'argent

II.3.1. La diffraction des rayons X

La diffraction à rayons X permet de différencier les minéraux présents en fonction de leur assemblages cristallographique. Le principe de la diffraction est basé sur l'interférence d'ondes électromagnétiques (les rayons X) diffusées par les atomes des phases analysées. Ainsi en mesurant les distances entre les différents plans des cristaux analysés on peut identifier leur nature. Ainsi dans le cas des stalagmites ou des roches mères, une petite quantité de poudre

analysée et permet d'identifier l'abondance relative entre calcite, aragonite ou dolomite (voir Annexe 8 pour les caractéristiques de ces 3 phases minérales).

Cette identification est primordiale dans le cas de l'étude des stalagmites puisqu'elle peut ainsi révéler de la diagenèse ou de la recristallisation entre aragonite et calcite, phénomène ayant des conséquences importantes sur l'interprétation des éléments traces contenus dans les stalagmites. De même la nature de la roche mère peut apporter des indications supplémentaires quant à l'origine de certains éléments traces comme le magnésium présent en grande quantité dans la dolomite. La poudre est donc déposée sur un support plan puisque le détecteur analysera les réflexions des plans cristallographiques parallèles à la surface de l'échantillon. Un émetteur envoie des rayons X sur l'échantillon qui les reflètent et les renvoie selon un angle θ jusqu'à un détecteur. L'ensemble de ces paramètres ; la longueur d'onde λ des rayons X émis, leur incidence d'angle θ , et la distance d entre les plans du système cristallin analysé sont liés par la loi de Bragg : $n\lambda = 2d\sin(\theta)$.

Les résultats se présentent ensuite sous la forme de diffractogramme dont l'axe des ordonnées correspond à l'intensité des raies et l'axe des abscisses à l'angle de déviation du rayon (2θ). A partir de ces paramètres représentés sur le diffractogramme et par comparaison avec une base de données établie à partir d'échantillons naturels ou artificiels, il est possible de retrouver la nature de la phase minérale analysée.



Figure II- 5:A : support contenant l'échantillon, B : Appareil Panalytical utilisé

II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier - FT-IR Frontier (Perkin Elmer)

Cette méthode permet d'analyser un composé en phase solide, liquide ou gazeuse puisqu'il détecte les molécules (eau, hydrocarbures, minéraux etc.). Ce spectromètre est équipé d'un module ATER diamant qui permet une analyse non destructive de l'échantillon et sans besoin de préparation spécifique préalable.

Une énergie infra-rouge est émise et va faire vibrer les liaisons moléculaires. Pour identifier une molécule il faut détecter quelle énergie va faire vibrer la première liaison. C'est l'identification des fréquences spécifiques à chaque liaison qui permet de déterminer la nature d'une molécule. En effet le détecteur enregistre une perte d'énergie lorsque la molécule l'absorbe.

Dans le cas de cette thèse des lames minces de stalagmites ont été analysées afin de différencier les différentes phases carbonatées présentes. Les assemblages de molécules entre calcite et aragonite sont différents donc les énergies aussi ce qui permettra de les distinguer. La calcite correspond à un pic de longueur d'onde entre 870-875 nm et un pic simple à 710 nm, l'aragonite correspond à un pic entre 840 et 850 nm et un pic double à 710 et 700 nm.

En complément de cette analyse un test aux nitrates d'argent peut également être fait sur lame mince.

II.3.3. Le test aux nitrates d'argent

Le liquide de nitrate d'argent ($\text{AgSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{NaOH}$) est déposé sur la lame mince de carbonate.

La précipitation d'oxydes de Mn et d'Ag métallique colore les cristaux d'aragonite en couleur foncée. La coloration différencie la calcite et l'aragonite en raison de leur différence de solubilité. La calcite est aussi colorée mais après un temps de pose beaucoup plus long que l'aragonite (Feigl, 1937, Friedman et al., 1959, Schneidermann et Sandberg, 1971)

CHAPITRE III.

Les terres rares et éléments alcalins comme marqueurs des changements environnementaux en Méditerranée pendant la Terminaison 1.

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article rédigé en anglais, soumis en juillet 2018 dans le journal *Chemical Geology*. Un bref résumé en français introduit les informations clés développées dans cet article.

La stalagmite Salam-3 provenant de la grotte de la Salamandre, située dans le département du Gard, dans le sud-est de la France est étudiée. Cette stalagmite a été datée par la méthode $^{230}\text{Th} / ^{234}\text{U}$ et ^{14}C . Elle affiche une période de croissance comprise entre 10,91 et 13,44 kans BP, ce qui correspond à la Terminaison 1, c'est-à-dire la transition entre la dernière période glaciaire et l'Holocène.

Le premier objectif de cette étude est d'améliorer la compréhension des sources (y compris les processus d'érosion) et l'incorporation d'éléments traces peu étudiés au sein de spéléothèmes tels que les éléments alcalins : Li, Rb et Cs ainsi que les terres rares : REE. En particulier, nous montrons une forte corrélation entre Li, Cs et Rb. Les terres rares ne sont ni corrélées avec ces éléments, ni avec Mn. Les terres rares ont déjà été utilisées dans des études antérieures comme traceurs d'altération superficielle du sol (Zhou et al., 2008).

Le deuxième objectif est l'interprétation de ces variations d'éléments en tant qu'indicateurs paléoclimatiques, y compris des variations paléo-hydrologiques telles que des phénomènes de forte altération climatique ou une variation du temps de séjour de l'eau dans l'épikarst.

L'étude de ces éléments a montré qu'une distinction entre deux sources pouvaient être faite.

- Une source 1 enrichie en thorium, ayant un fort rapport Cs/Rb et LREE/HREE et dont les spectres de terres rares ne présentaient pas d'anomalie en cerium. Cette source a été identifiée comme correspondant au sol sus-jacent à la grotte.
- Une source 2 enrichie en Mn, ayant un faible rapport Cs/Rb et LREE/HREE avec une certaine anomalie en cerium. Cette source a été identifiée comme correspondant à une dissolution plus congruente de la roche-mère mais également enrichie en matière organique.

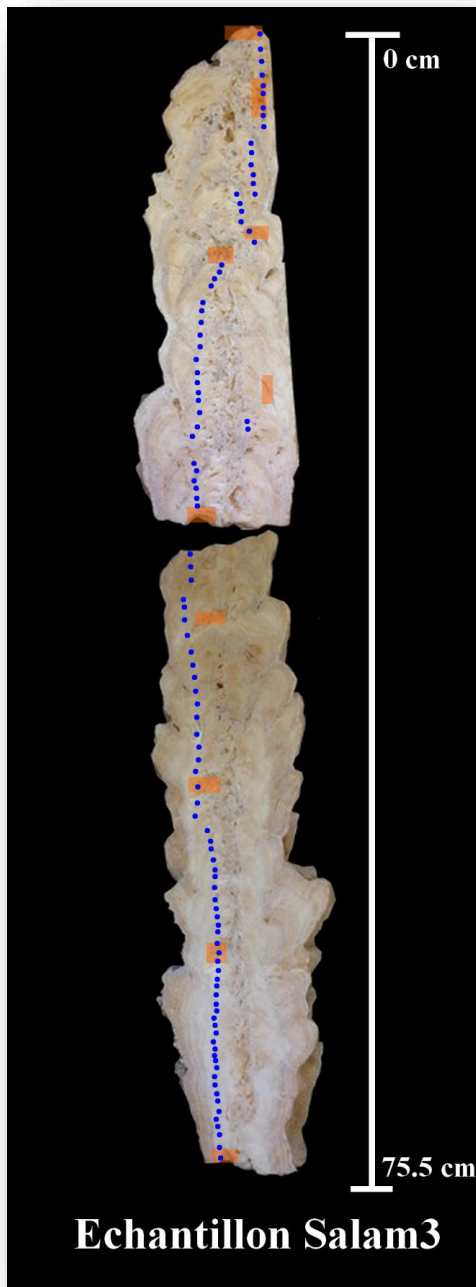
Ces deux signatures se retrouvent dans des contextes climatiques différents avec une influence de la source 1 durant le Bölling-Alleröd et une influence de la source 2 pendant le Younger-Dryas et l'Holocène.



Description des archives du site

	Stalagmite	Roche-mère	Sols
Longueur	75.5 cm		
Couleur, aspect	Couleur beige-claire, quelques lamines ponctuelles oranges, alternance de partie compactes et de parties plus poreuses	Bed2 : beige, patine extérieure marron, cassure fraîche foncée rougeâtre Bed3 : beige, patine extérieure claire	Couleur brune-foncée, en agrégats, épaisseur sur site environ 5cm
Minéralogie	Calcite	Calcite	
Age	13 points de datation U-Th + 3 points ¹⁴ C		



Illustration des prélèvements effectués sur la stalagmite



	Points de datation U-Th
	Tracé de prélèvement pour les éléments trace et l'isotopie du strontium

Rare earth and alkali metal elements in stalagmite, as marker of Mediterranean environmental changes during Termination I.

L. Drugat, E. Pons-Branchu, E. Douville, L. Foliot, L. Bordier, M. Roy-Barman

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

Keywords: Speleothem, alkali metals, rare earth elements, Termination I, Mediterranean, environmental changes

ABSTRACT

Speleothems represent a key source of information on climate variations in continental environments as they enable high temporal resolution reconstructions. The stalagmite salam3 presented in this study comes from the Salamandre Cave (SE France, Gard region). Its growth period, determined by $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ chronology, falls between 10.91 ± 1.0 kyr BP and 13.44 ± 0.25 kyr BP, which corresponds to the transition between the last glacial period and the Holocene. This period is essential for the understanding of past and future climate variations.

In this study trace elements were measured along the growth axis of this stalagmite and results were compared with the elementary composition of bedrock and soil above the cave. Three periods were identified with high Li, Rb, Cs, Th and rare earth element (REE) concentrations, between 13.43 ± 0.25 and 13.11 ± 0.27 , between 12.70 ± 0.34 and 12.30 ± 0.15 kyr, and between 11.31 ± 0.86 and 11.15 ± 0.87 kyr.

Our results suggest that alkali metals (alkalis) are either associated in the detrital phase with the clay and particle fraction (correlation with Th), or with the organic matter and colloids as complexed ligands (correlation with Mn). To attribute the origin of REE measured within the stalagmite, we compared their pattern with those of soil and bedrock, and two sources are deduced here: i) periods with an enrichment in light REE and no cerium anomaly corresponding to mobilization from soil during weathering episodes such as the Bölling-Alleröd period; ii) from bedrock during a longer residence time of water in the epikarst such as during the Younger Dryas and the Holocene. Thus, as illustrated in this study, combined analysis of REE and alkalis can provide key information on soil weathering linked to climate/ environmental change.

III.1. INTRODUCTION

In recent decades, particular attention has been paid to the comprehension of stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) in speleothems. In despite of their major contributions for climate studies, their interpretation remains challenging because several factors (kinetic fractionation, evaporation, water source, etc) can affect their variations and their use as a climate proxy varies are strongly depending on the studied site. Trace elements (TE) within speleothems have also been intensively studied in recent years and have proved useful for paleoclimatic reconstructions. To date, the most commonly studied elementary proxies for hydrologic variations are Mg and Sr (e.g. Fairchild et al., 2000; Fairchild & Treble, 2009; Hellstrom & McCulloch, 2000; Bourdin et al., 2011; Rutledge et al., 2014 ; Ünal-Imer et al., 2016;). Improving our knowledge of the parameters that drive trace element concentration changes within speleothems is crucial for climate and environmental studies. These parameters include drip water chemistry, the source of these elements and weathering processes, but also incorporation mechanisms within CaCO_3 crystals (Bourdin et al., 2011). Trace elements can come from local sources such as soil or host rock weathering or from an exogenous source such as aeolian dust or marine spray (Goede et al., 1998; Frumkin & Stein, 2004). Rare earth elements (REE) or some of the alkalis such as Li, Cs and Rb are still poorly studied in speleothems (Zhou et al., 2008; Zhou et al., 2012; Bourdin et al., 2011).

The present study focused on these poorly studied trace elements, specially alkalis, contained within a speleothem from SE France (salam3), that recorded the Termination I period, which was characterized by rapid changes in climatic (including precipitation) conditions, in order to determine the sensitivity of these tracers. Very few speleothem records from this specific climatic period in Europe have been studied so far (e.g. Genty et al., 2006; Moreno et al., 2010), mainly because in many mid-latitude locations, climatic conditions were not favourable to speleothem growth.

Termination I is a strategic period for paleoclimatic studies as it is chronologically defined between 18.0 kyr BP and 11.0 kyr BP (Kasper, K., Van der Meer, M. T. J. Mets, A., Zahn, R., Sinninghe Damsté, J.S., and Schouten, 2014) and includes the Heinrich event 1, the oldest Dryas, the Bölling period, the older Dryas, and the Younger Dryas. Termination I is of great interest as it is the link between the last glacial termination and the onset of deglaciation, which corresponds to the current interglacial period, the Holocene (Kasper, K., Van der Meer, M. T. J. Mets, A., Zahn, R., Sinninghe Damsté, J.S., and Schouten, 2014). It is essential to study the

Termination I in order to better understand the natural mechanisms controlling climate changes from a glacial period to a warmer one, here the Holocene.

The major goal of this study was to explore the possibility of using selected trace elements, namely alkalis and rare earth elements, in speleothems as geochemical tracers for the paleo-reconstruction of hydrological and soil processes. We will first characterize the relationships between these elements and the cross-information that they can provide on source, transport and uptake processes. We then situate these processes in the framework of the climate variability observed during the Termination I around the Mediterranean region, in order to determine soil weathering phases, periods of vegetation change, and differences in the transport and sources of these trace elements. These observations are finally compared with other European archives (speleothems, lakes and pollens) in order to place the stalagmite salam3 in the particular climatic context of the different phases of the Termination I.

III.2. Study context

III.2.1. Geological setting

The Salamandre cave is located in SE France, northwest of the Méjannes-Le-Clap plateau, at 44°13' N 4°21' E in the Cèze valley. It is formed of Barremian limestone with Urgonian facies over 730 m for a gradient of 89 m. This fossil network consists of a 45 m access shaft opening into a vast gallery with small E-W side galleries, which are old fossil hydraulic conduits. This cave was previously studied in an attempt to determine the origin of the collapse of some very large pillars (Pons-Branchu, et al., 2004).

The Salamandre record will be compared with different archives, speleothems or lakes located in Europe (Figure III- 1).

III.2.2. Site characteristics

Today, the Salamandre cave site is characterized by a Mediterranean climate, with hot dry summers and strong irregular rainfall especially during autumn. At Aubenas, 58 km from the studied cave, the annual average precipitation between 2006 and 2016 was ~ 924 mm (website infoclimat <https://www.infoclimat.fr/climatologie/annee/2016/aubenas/valeurs/07570.html>) and the mean annual temperature during this 10-year period was around 13.5 °C.

Today the soil above the cave is less than 15 cm thick, and the vegetation is scrubland with bush and green oaks.

The cave is located around 80 km north of the Mediterranean coast, at ca 44° latitude. This area is particularly interesting in order to study the atmospheric circulation changes between the low and high latitudes for the Holocene (Magny et al., 2013).

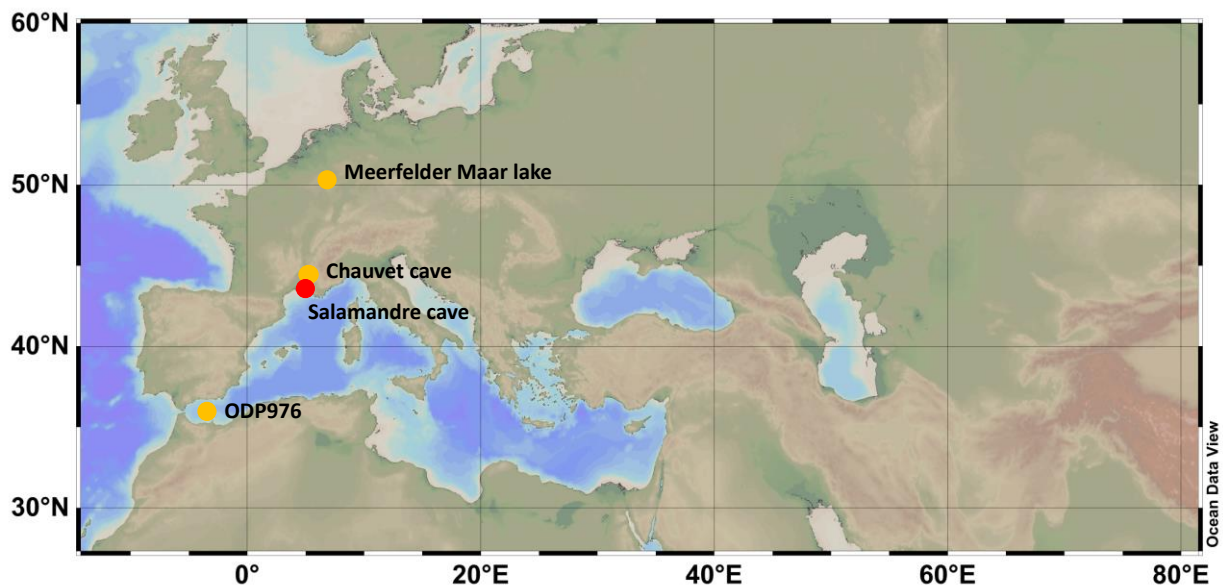


Figure III- 1:(Image from Ocean data view): Yellow dots are the sites used for climate comparison. 1: Chauvet cave, Genty et al., 2006; 2: Meerfelder Maar lake, Brauer, et al., 2008; 3: ODP-976, Chabaud et al., 2014. Red dot: Salamandre cave

III.3. Material and Methods

Salam3 is a 75.5-centimeter-long stalagmite. The general color of the stalagmite is beige with some orange or whitish areas. X ray diffraction measurements on several samples along the growth axis showed that it can be characterized as pure calcite. Bedrock and soil samples were also collected above the cave.

III.3.1. U-Th analysis and dating

Between 200 and 350 mg of calcite were cut for each sample. They were dissolved with hydrochloric acid in beakers in which a triple spike (^{229}Th , ^{233}U and ^{236}U) had been previously added. After iron co-precipitation, uranium and thorium fractions were separated and purified using a U-teva resin (Eichrom technology) in nitric media. Details about U-Th separation and purification can be found in (Pons-Branchu et al., 2014). U and Th isotopic compositions were

then analyzed on the multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS) Neptune Plus^{ThermoScientific} fitted with a jet interface and an aridus desolvating system, at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), Gif s/Yvette, France. To correct U and Th mass fractionation, we used the exponential law (normalized to the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope ratio of 137.88, (Cowan & Adler, 1976) and standard/sample bracketing. ^{230}Th and ^{234}U (and for a few samples ^{229}Th) were measured on the axial electron multiplier, in jumping mode, while ^{229}Th , ^{232}Th , ^{233}U , ^{236}U , ^{235}U and ^{238}U were measured on Faraday cups. In order to measure all the isotopes during the same sequence, U and Th fractions were mixed in sufficient proportions to be able to measure the signal at mass 229 and 233 between 2 and 30 mV and ^{238}U between 3 and 15 V on a Faraday cup (see Pons-Branchu et al., 2014 for details).

III.3.2. Trace element analysis

139 samples were collected along the growth axis of salam3 stalagmite, 7 samples of bedrock (1.1, 1.2, 2.1, 2.2, 3.1, 3.2 and 4.2) 2 samples of soil. For the stalagmite and bedrock 3 to 7 mg of powder of each sample were carefully extracted using a stainless steel micro drill with a diamond tip. Trace-grade HNO_3 and Milli-Q water were systematically used for dissolutions and dilutions.

3.2.1. CaCO_3 samples

The samples were dissolved in 0.5N HNO_3 and diluted to obtain solutions containing 100 ppm of calcium. Finally, they were centrifuged in order to eliminate possible particles that can plug the nebulizer (e.g. clays). The analyses were performed at the LSCE, Gif s/Yvette, France by using a Quadrupole ICP-MS (ICP-QMS) Xseries^{II} Thermo Scientific. The analytical protocol was based on the standard addition method for Ca- 100 ppm solutions at 0.5 N HNO_3 (Rosenthal et al., 1999; Harding et al., 2006; Bourdin et al., 2011).

Measured isotopes:

^7Li , ^{25}Mg , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{48}Ca , ^{55}Mn , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{133}Cs , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{168}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{232}Th , ^{238}U .

A standard at Ca-100 ppm was analyzed every 10 samples to correct the long-term drift of the ICP-QMS for each mass. All the samples were analyzed in a random order, trace element concentrations and their associated uncertainties (2σ , 95% of confidence) were verified and

validated by analyzing three SRM (registered trademark of the National Institute of Standards and Technology) carbonates referenced: JCp-1 (aragonite coral), JCt-1 (aragonite giant clam) and calcite BAM (Bourdin et al., 2011). The relative precision was 1–3 % for alkalis and uranium, 5 % for Y and Mn and about 10 % for REE within CaCO_3 (bedrock and stalagmite).

3.2.2. Soil samples

For the two soil samples, the preparation and analyses were made at the SARM laboratory, and the complete method is detailed in (Carignan et al., 2001). Uncertainties for each element correspond to the relative standard deviation of the mean. The majors were analyzed on an ICP-AES and the trace and rare earth elements on an ICPMS iCAP-Q ^{Thermo Scientific}. Measurement precision was between 5 and 15% depending on the elements considered.

III.4. Results

III.4.1. Chronology

The uranium (^{238}U) concentrations ranged between 0.136 ± 0.001 and 0.180 ± 0.001 ppm, while the ^{232}Th concentrations ranged between 1.302 ± 0.010 and 17.09 ± 0.14 ppb (see table 1). The $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio ranged from 4.36 ± 0.04 to 48.09 ± 0.32 . Ages are reported as kyr BP “before 1950”. For age determination, a classical correction for initial ^{230}Th using ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) = $1.5 \pm 50\%$) was first applied, then a second one, using stratigraphic correction (Hellstrom, 2006) with the StrutAge routine (Roy-Barman & Pons-Branchu, 2016). 2839 valid results were obtained with the Monte Carlo simulations of StrutAge and defined a $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ initial activity ratio ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)₀ of 1.23 ± 0.07 . The chronological model was constructed using the MOD-AGE software (Hercman et Pawlak, 2012) which is based on the corrected ages obtained with the StrutAge routine.

Cm from top	Uncorrected ages (kyr BP)		Corrected ages 1 (kyr BP)		Corrected ages 2 (kyr BP)		$\delta^{234}\text{U}_i$	
	age	(\pm)	age	(\pm)	age	(\pm)	(‰)	(\pm)
0.5	16.70	0.09	11.73	2.52	11.25	0.72	66.63	0.92
15	16.87	0.22	11.65	2.77	11.60	0.65	60.23	2.52
16.5	12.65	0.11	12.29	0.29	12.33	0.09	60.23	1.45
24	15.34	0.17	12.55	1.55	12.52	0.26	64.54	1.33
31.5	17.42	0.13	12.72	2.43	12.71	0.33	72.37	0.96
39.5	15.46	0.10	13.12	1.26	12.95	0.29	76.21	1.04
51	16.45	0.31	13.21	1.90	13.11	0.30	89.85	1.07
51	15.62	0.07	12.96	1.32	13.06	0.28	90.90	0.98
62	16.40	0.16	13.47	1.61	13.28	0.23	90.43	0.79
75	14.31	0.11	13.42	0.62	13.38	0.17	94.42	1.42

Tableau III- 1: Uranium, Thorium concentrations and isotopic ratios. Uncertainties are given at 2σ . $\delta^{234}\text{U}_m = (\{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}\}_{\text{measured}}/\{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}\}_{\text{equilibrium}} - 1) \times 1000$, with $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{equilibrium}} = 54.89 \times 10^{-6}$ (molar ratio). Cheng et al., 2013).

Cm from top	$[^{238}\text{U}]$ (\pm)		$[^{232}\text{Th}]$ (\pm)		$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ (\pm)		$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ (\pm)		$\delta^{234}\text{U}_m$ (\pm)	
	ppm		ppb						(‰)	
0.5	0.167	0.0013	17.09	0.140	0.152	5.96E-04	4.55	0.02	64.65	0.89
15	0.152	0.0012	16.08	0.140	0.152	1.48E-03	4.36	0.04	58.29	2.44
16.5	0.180	0.0014	1.302	0.010	0.116	7.59E-04	48.9	0.32	58.17	1.40
24	0.136	0.0011	7.584	0.011	0.140	1.30E-03	7.59	0.07	62.3	1.29
31.5	0.164	0.0013	16.49	0.153	0.159	9.25E-04	5.01	0.03	69.82	0.92
39.5	0.162	0.0013	7.699	0.062	0.142	6.98E-04	9.13	0.04	73.47	1.00
51	0.169	0.0014	11.30	0.143	0.153	2.50E-03	6.94	0.03	86.58	1.02
51	0.152	0.0012	7.952	0.064	0.145	5.02E-04	8.47	0.03	87.61	0.98
62	0.141	0.0011	8.939	0.087	0.152	1.26E-03	7.66	0.06	87.10	0.76
75	0.154	0.0012	3.372	0.030	0.135	7.87E-04	19.6	0.11	90.91	1.37

Tableau III- 2: $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ages for Salam3 stalagmite. Ages are expressed in kyr BP (before 1950). Uncorrected ages (first column), corrected ages using $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_0 = 1.5 \pm 50\%$ (second column) and corrected ages using stratigraphic constraints (third column, see text for details). $\delta^{234}\text{U}_i$ is the $\delta^{234}\text{U}$ at initial time (using $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ages). Uncertainties are given at 2σ

These ages allowed us to determine a variable growth rate, with the highest rate (1.26 to 0.40 mm per yr) at the beginning of the sequence, between 13.43 ± 0.25 kyr BP and 12.52 ± 0.26 kyr BP, and the lowest rate (0.02 mm per yr), between 12.33 ± 0.09 kyr and 11.59 ± 0.65 kyr (Figure III- 2). Large error bars on the youngest ages are due to the high detrital content for these levels. These ages correspond to the Bölling-Alleröd period, the Younger Dryas and the very beginning of the Holocene (Figure III- 2). The initial $\delta^{234}\text{U}$ ($\delta^{234}\text{U}_i$) values depended on the growth periods: between 94.42 ± 1.42 and 72.37 ± 0.96 ‰ for the period 13.38 kyr BP \pm

0.17 to 12.71 kyr BP \pm 0.33, and between 64.54 ± 1.33 and 66.63 ± 0.92 ‰ for the period 12.52 kyr BP \pm 0.26 to 11.25 kyr BP \pm 0.72.

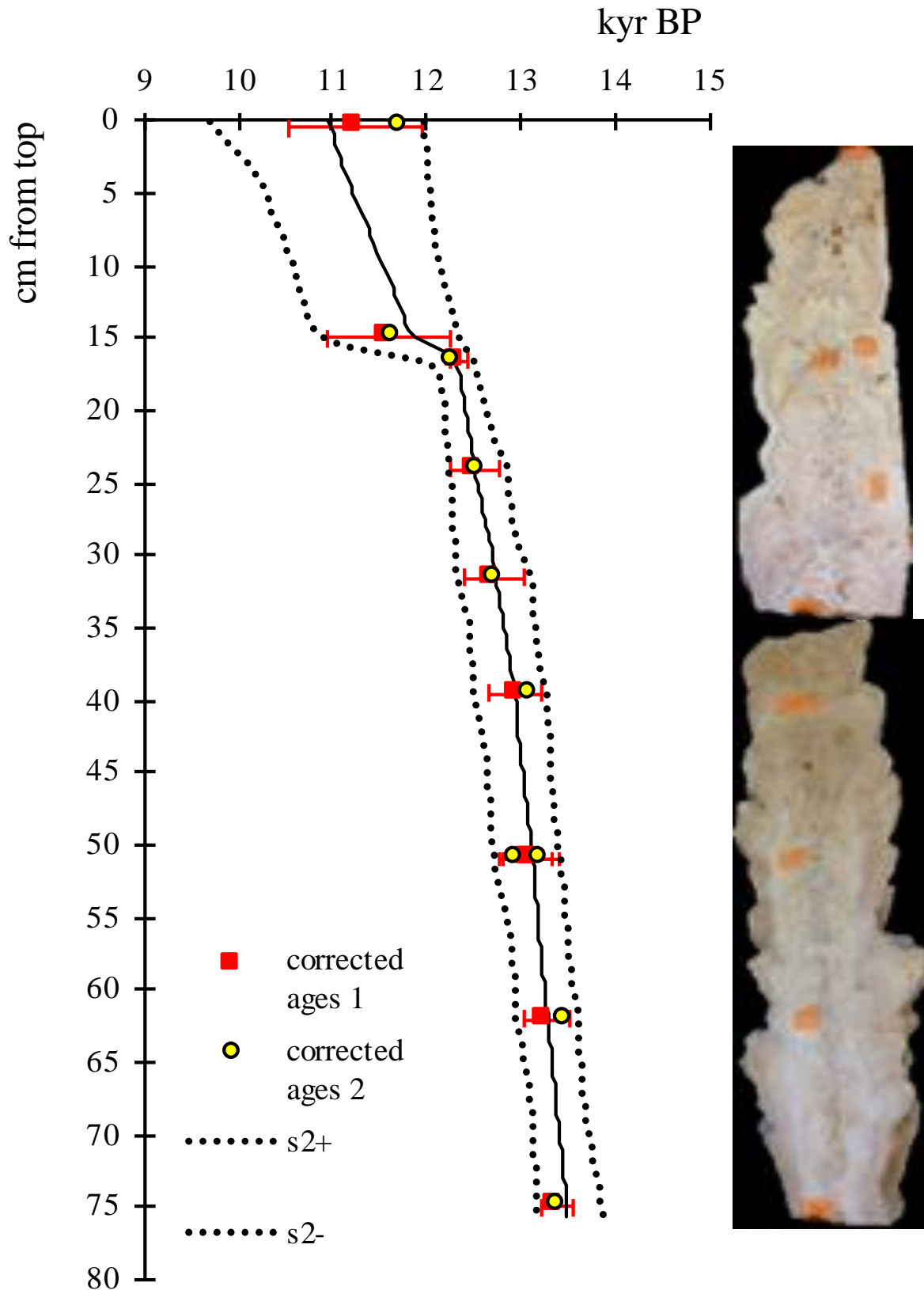


Figure III- 2: Chronological model of the salam3 speleothem (yellow dots are the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ corrected ages with see classical method, the squares are corrected ages with the stratigraphic constraints, see text for details). Uncertainties are given at 2σ .

III.4.2. Trace elements

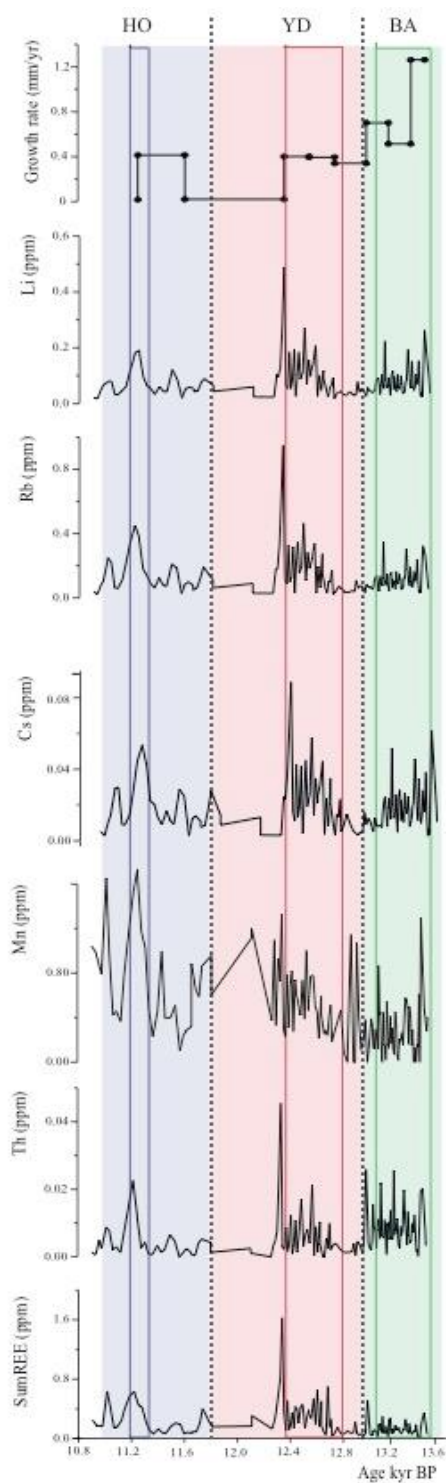


Figure III- 3:Growth rate a) compared to trace element content of salam3: lithium b), rubidium c), cesium d), manganese (the dotted line is the data points measured and the full line is the running average) e), thorium f), sum of rare earth elements g). The three climatic periods are represented by the colored area (green for Bölling-Alleröd, red for the Younger Dryas and blue for the Holocene). The squares highlight the three peaks of high alkalis and Th content during their respective climatic period. The horizontal dotted lines are the average value of each element.

The 139 samples were analyzed for a time period of 2 530 years in order to obtain a mean temporal resolution of 20 years. Trace element variations in the salam3 stalagmite display contrasted variations (Figure III- 3).

Three main periods of high alkalis, namely Li, Rb, and Cs content, are outlined. Period 1 (between 13.43 ± 0.25 and 13.11 ± 0.27 kyr BP during the Bölling-Alleröd), is characterized by a high content of alkalis and Th, a maximum growth rate but extremely low content of REE and Mn. Periods 2 and 3 are both characterized by a high content of both alkalis, Th and REE and occur respectively between 12.70 ± 0.34 and 12.30 ± 0.15 kyr BP (during the Younger Dryas) and between 11.31 ± 0.86 and 11.15 ± 0.87 kyr BP (the beginning of the Holocene).

III.4.2.1 Alkali metals and Th

In salam3, alkali concentrations display a large variation range, namely from 18 to 488 ppb for Li, 22 to 952 ppb for Rb and 2 to 88 ppb for Cs. To our knowledge, very few studies have been dealing with alkali contents in speleothems. Nevertheless, to give an order of idea, Li concentrations were comprised between 24 and 470 ng/g in speleothems from two Israeli caves (Pogge von Strandmann et al., 2017) and some water cave samples from Ballynamindra cave in Ireland display concentrations of 0.85 ppb for Rb and 0.07 ppb for Cs (Baldini et al., 2012).

There is a very good correlation between the three studied alkalis: the R^2 for Cs and Li is 0.93 and for Rb and Li it is 0.92 (see figure A1a and A1b in Supplementary material), and to a lesser extent between these alkalis and Th: $R^2 \approx 0.7$ (see figure A1c in Supplementary material). The mean concentrations measured in stalagmite, bedrock and soil are summarized in Table 3.

III.4.2.2 Rare earth elements

In salam3, the total REE concentrations vary from 14.8 to 1627.7 ppb with a mean value of 207 ppb, the La vary from 2.47 to 257 ppb with a mean value of 39 ppb and the Lu from 0.04 to 6.28 ppb with a mean value of 0.86 ppb. To compare, the sj3 stalagmite from Songja cave in China displays La concentrations between 4 and 570 ppb, and Lu concentrations between 0.6 and 4.5 ppb (Zhou et al., 2008). In the Chauvet cave from France, the total REE concentrations vary between 24 and 125 ppb, the La vary between 4.7 and 22 ppb and the Lu vary from 0.17 and 0.69 ppb (Bourdin et al., 2011).

The stalagmite REE concentrations are averaged for the three climatic periods considered (Bölling-Alleröd: BA, Younger Dryas: YD, and Holocene: HO).

In soils samples, REE concentrations (by summing all the REE) were around 40 times higher than those of the bedrock and around 1000 times higher than in the stalagmite.

For the bedrock, there is a difference of up to a factor 6 in REE concentrations between the different samples, the most concentrated being bedrock 2 and the least concentrated bedrock 1. Throughout the rest of the article, the mean concentrations of all bedrock samples will be used. These mean concentrations were ca 25 times higher than those of the stalagmite.

The REE concentrations quantified in salam3, the bedrock and the soil were normalized to the North American Shale Composite (NASC) concentrations (Gromet et al., 1984) in order to smooth the concentration variations that are not related to Earth surface processes (Bourdin et al., 2011) (Figure III- 4).

For the bedrock samples, the NASC normalized REE pattern display a negative Ce anomaly (Ce*).

$$Ce^* = (2 * Ce) / (La + Pr)$$

For the two soil samples, as REE concentrations were homogeneous, the mean concentration was used. The patterns do not display a Ce anomaly but an enrichment in LREE (light rare earth elements) compared to HREE (heavy rare earth elements). The BA pattern displays a different shape from the YD and the HO, with no Ce anomaly (Ce*=0.90) and a relatively flat pattern. The REE patterns corresponding to YD and HO are similar to that of the bedrock, with a Ce negative anomaly (Ce*= 0.74 and 0.79 respectively) and a depletion in LREE.

ppm	Li	Mn	Rb	Sr	Y	Cs	La	Lu	Th	U
Stalagmite	0.091	0.54	0.14	15.38	0.094	0.019	0.039	0.0010	0.0068	0.17
Bedrock	0.042	31.90	0.055	92.59	0.87	0.0067	1.07	0.016	0.16	1.54
Soil	NA	649.28	146.73	91.27	36.89	16.46	54.48	0.54	18.72	3.96

Tableau III- 3: Mean concentrations (in ppm) in the stalagmite, the bedrock, and the soil for each element. Here, REE are not normalized to the NASC values in order to compare REE data and illustrate the strong REE enrichment in soils and the low contents in the stalagmite. NA: not analyzed.

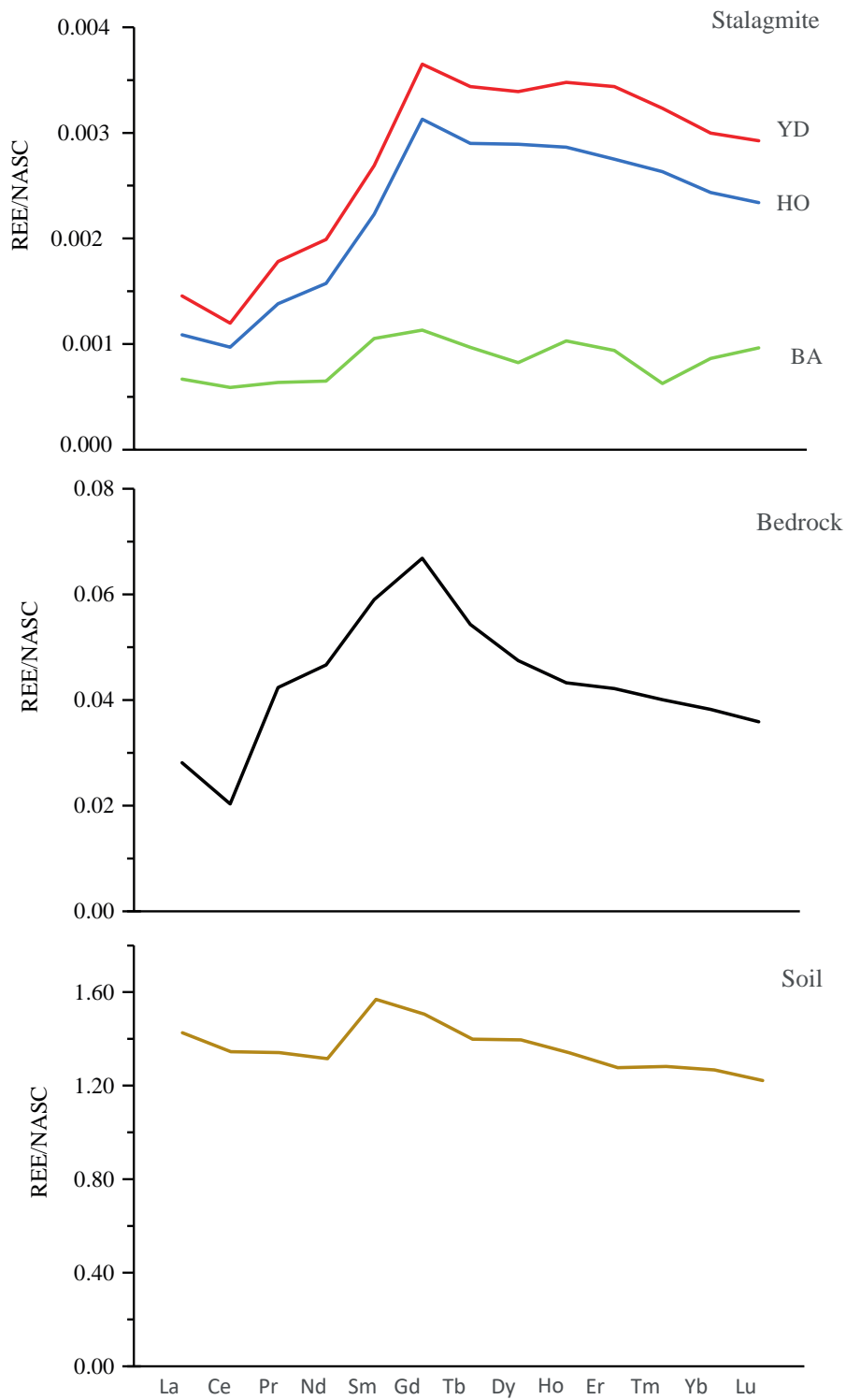


Figure III- 4: REE patterns of bedrock, soil and stalagmite normalized to the NASC

III.5. Discussion

III.5.1. Origin and incorporation of the trace elements

Different factors can affect the trace element concentration variations within speleothems such as temperature, rainfall, trace element concentrations and speciation in the sources, water, water residence time, growth rate and kinetic of incorporation, etc. Variation in vegetation cover is also a major parameter, as organic matter plays an important role in the transport of some trace elements as due to carrier phases (e.g. Gascoyne 1983; Roberts et al., 1998; Fairchild et al., 2000; Zhou et al., 2008; Bourdin et al., 2011; Hartland et al., 2012; Zhou et al., 2012).

The significance of these factors or processes affecting trace elements content in the cave dripwater and trace elements incorporation varies with the studied site (climate, geometry of the karst, thickness and nature of soil, etc.). For example, the role of climate on trace elements variation is very different from one site to another, and can also vary for a single site with changing conditions over time (Schimpf et al., 2011).

For Salamandre cave, the following sections discuss incorporation processes, source variation and weathering intensity for alkalis, rare earth elements, thorium and manganese.

III.5.1.1. Sources of alkali metals

The strong correlation observed between Li, Rb and Cs (fig A1) suggests a common behavior and mechanism of transport and/or incorporation affecting these three elements or common sources. The mean content of Li, Rb and Cs in the bedrock is two to five times lower than in the stalagmite and soil concentrations are 500 to 1500 times higher than in the stalagmite (Tableau III- 3).

While the low alkali contents in the speleothem are close to the bedrock composition, the Cs vs Rb diagram allows the identification of two potential sources of alkalis (Figure III- 5), the first one being the bedrock. Cs is known to be found in soil and sediments and to have a great affinity with the clay fraction (Kisakürek, et al., 2004; Tanaka & Watanabe, 2015). This suggests that the second source is linked to the weathering of silicate and/or an exogenous source (e.g. atmospheric flux for instance).

Alkalis are known to be very mobile during alteration and weathering processes (e.g. Palmer et al., 1989; Kisakürek et al., 2004; Millot et al., 2010), but the correlation ($R^2 = 0.7$) and link

between alkalis and Th suggests that at least part of the alkalis are particulate and colloidal-bound, as shown for other elements such as Al or Fe (Belli et al., 2017). The bedrock and the soil of Salamandre site compositions are plotted in the Cs versus Rb diagram (Figure III- 5). Because of their higher concentration than the stalagmite, a line is drawn between the values of their average composition and the origin.

The Cs-Rb trend is different between the BA period and the HO-YD periods (different regression lines).

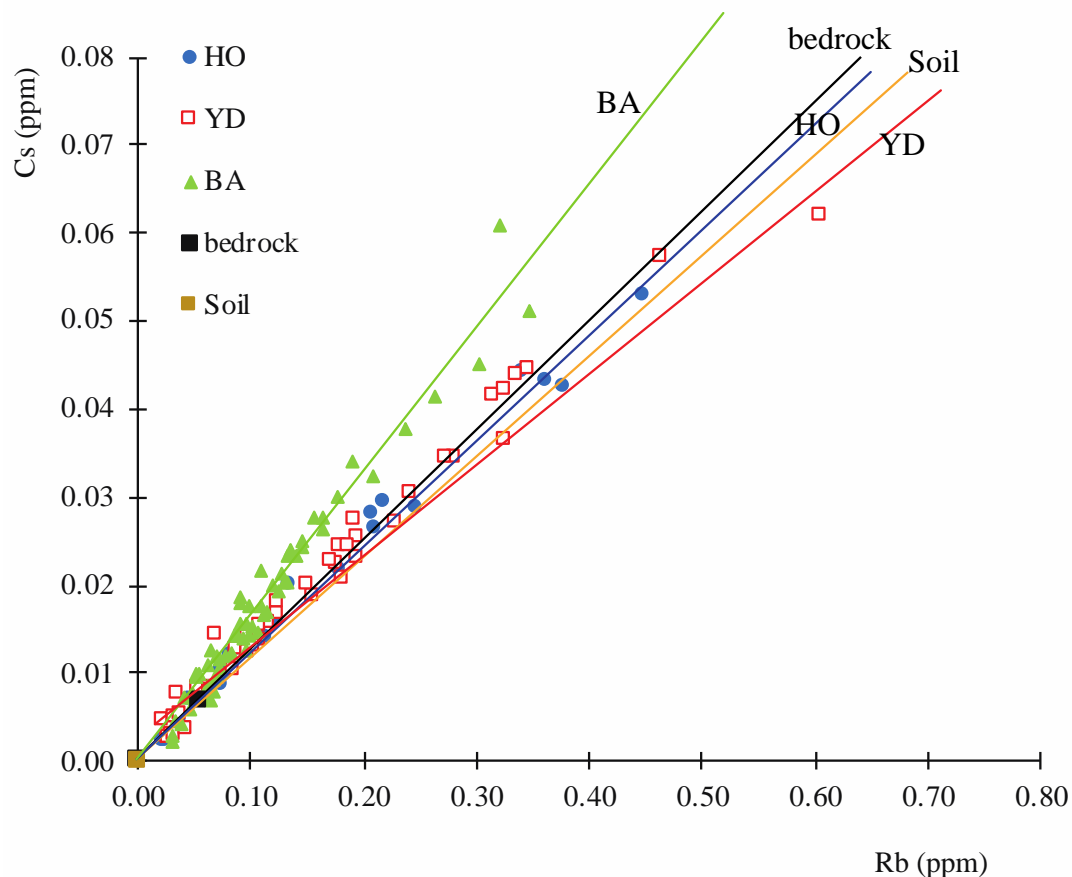


Figure III- 5: Cs and Rb content in salam3 stalagmite. The soil and bedrock values are plotted in brown and black lines respectively. Blue dots are data corresponding to the Holocene, red squares for the Younger Dryas and green triangles for the Bölling-Alleröd.

In order to better constrain the alkali source (s) and transport mode, one of the alkalis (Cs) was normalized to two different less mobile elements (Figure III- 6): Th that traces clay minerals and Mn that is carried by organic matter and colloids (Zhou et al., 2008). During BA, the Cs/Mn ratio is highly variable and the Cs/Th ratio is low, implying that Cs is better correlated to Th, and suggesting a Cs association with clay/soil inputs (Th rich). During YD and HO, the Cs/Mn

ratio is low and the Cs/Th ratio is highly variable, implying that Cs is better correlated to Mn than to Th, suggesting a Cs association with carrier phases of organic matter or colloids.

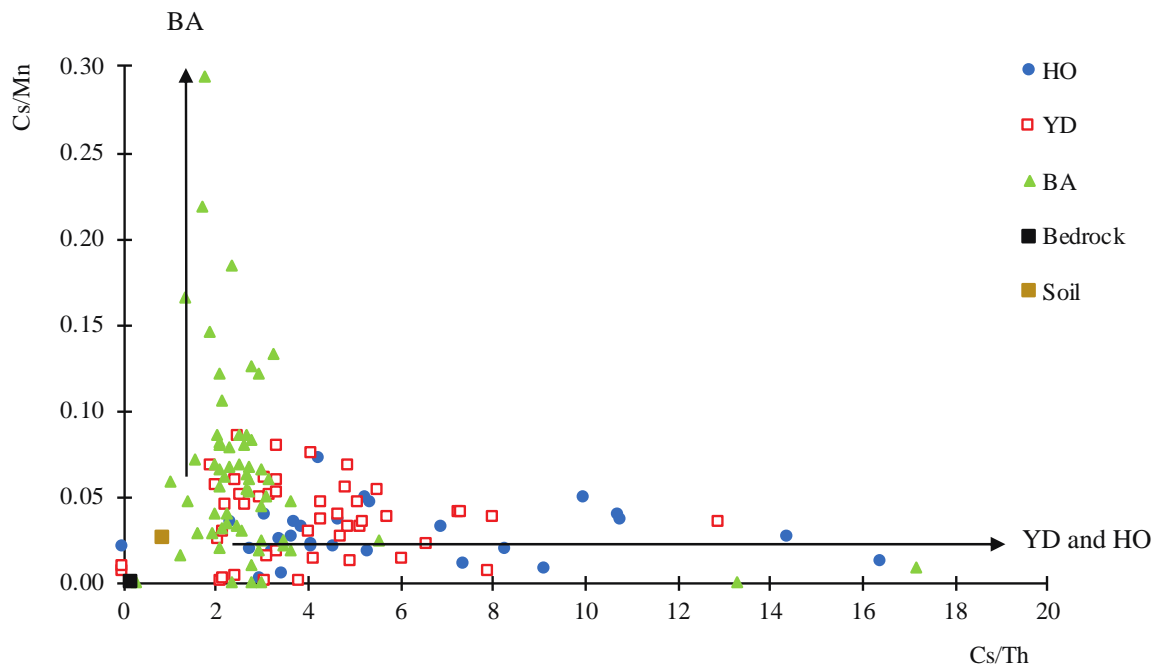


Figure III- 6: Different sources for the alkalis. Blue dots correspond to the Holocene, red squares are the Younger Dryas and green triangles correspond to the Bölling-Alleröd. The brownish square is the soil and the black square is the bedrock values.

III.5.1.2. Sources and transportation of rare earth elements

In karst system, the REE sources and their conditions of transport or incorporation into calcite of speleothems are still poorly documented. Their main sources are commonly assumed to be the bedrock and the soil (e.g. Zhou et al., 2008; Fairchild & Treble, 2009) but the climatic significance of their concentration change or trend is still not totally understood.

In most cases, when the REE are associated with manganese and increase during warm and wet periods, this is related to enhanced weathering from soil or bedrock (e.g. Richter et al., 2004; Zhou et al., 2008; Pazand & Javanshir, 2013). In other cases, it has been suggested that their incorporation rate is controlled by a crystallographic process and growth rate kinetics which are driven by climate (Bourdin et al., 2011).

In the Salamandre case study, the REE pattern of the soil displayed an enrichment in light rare earth elements (LREE) which include the REE from La to Gd and no Ce anomaly (Figure III-4). The bedrock patterns show a weak Ce anomaly. This difference between bedrock and soil can help to distinguish the source signature in the salam3 stalagmite.

In water-carbonate interaction, LREE and HREE have not the same transport mechanism: HREE are known to be complexed by carbonate ions and transported as soluble complexes bonded with fulvic acids and/or organic ligands, whereas LREE are more associated with and stabilized by particles like Metal-oxides and colloids (e.g. Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1992; Tanizaki et al., 1992; Zhou et al., 2008; Bourdin et al., 2011).

Consequently, the LREE/HREE (normalized to the NASC) ratio can help us to illustrate the fractionation between these two groups. In the soil the ratio is about 0.93 and in the bedrock 0.69. In salam3, this ratio is higher during the BA (0.76) than during the YD and HO (respectively 0.56 and 0.55), confirming a higher contribution of the soil during BA as was observed with the alkali elements (section 5.1.1).

III.5.1.3. Redox sensitive elements

Mn, Ce and U are 3 redox sensitive elements. Combining these elements could give some insight into the redox conditions in the soil and during the transport of these elements. Mn exists as soluble Mn^{2+} under reducing conditions and insoluble Mn^{4+} that precipitates as MnO_2 under oxidizing conditions. Similarly, Ce exists as soluble Ce^{3+} under reducing conditions and insoluble Ce^{4+} that precipitates as CeO_2 under oxidizing conditions. In addition to Mn, Ce oxidation can be traced by the Ce-anomaly that represents the deviation of Ce^{4+} compared to the other REE (REE³⁺ only). However, the development of a Ce anomaly can be suppressed when organic ligands are present (Pourret et al., 2008). In contrast to Mn and Ce, U exists as insoluble U^{4+} under reducing conditions and soluble U^{6+} that is stabilized as UO_2^{2+} in solution by carbonate complexes. This contrasting behavior between U and Mn could appear at odds with the good correlation between these two elements (Figure III- 7). However, it must be borne in mind that U (like other trace elements) has a great affinity for Mn oxides that can serve as the carrying phase for U (Riedel & Kübeck, 2018; Yang et al., 2018).

We also observed that during BA, when REE appear to come preferentially from the soil, there is no Ce anomaly in the speleothem (as in the soil) and during YD and HO, when REE come preferentially from the bedrock, there is a slight negative Ce anomaly in the speleothem (as in the bedrock). These similarities suggest a lack of Ce fractionation compared to the other REE and are consistent with the sources already defined based on alkalis and LREE/HREE.

The comparison between the U data measured for age determination and for trace element characterization is not straightforward due to the different time resolution and sample size.

Nevertheless, it can be noted that the systematic decrease in $\delta^{234}\text{U}$ between BA and HO (Figure III- 7) is also consistent with U coming from 2 sources:

- a source with a high $\delta^{234}\text{U}$ ($\approx +90\text{‰}$) during BA obtained by leaching of insoluble minerals from the soil;
- a source with a lower $\delta^{234}\text{U}$ ($\approx +50\text{‰}$) during HO obtained by a more congruent dissolution (leading to less preferential leaching of ^{234}U) as expected if a large fraction of the U comes from the dissolution of the carbonate from the bedrock.

In summary, REE and alkalis in the salam3 speleothem of Salamandre cave seem to have 2 major sources:

- the soil, characterized by high Cs/Rb and LREE/HREE ratios and no Ce anomaly
- the bedrock characterized by low Cs/Rb and LREE/HREE ratios and a slight negative Ce anomaly

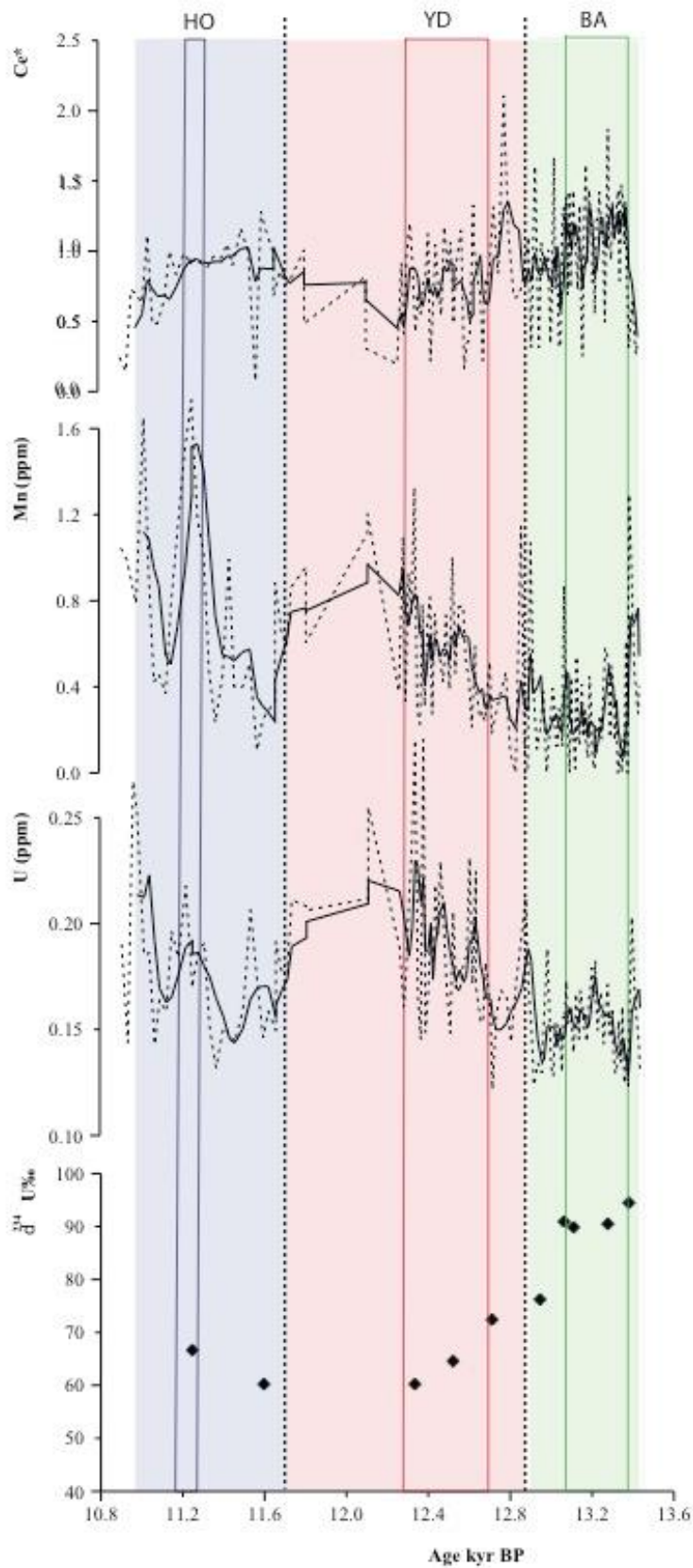


Figure III- 7: Manganese and Uranium concentrations, Ce anomaly and $\delta^{234}\text{U}$ in salam3. The dashed lines are the data, the full lines are the running average value

III.5.2. REE and alkalis and climate contexts

We analyzed how these different phases of high trace element concentration periods occurred in different climatic contexts and we placed this record in a regional context.

The growth rate of stalagmites is known to be linked to temperature and humidity variations. We compared our results with both marine and terrestrial records (Figure III- 8). The Bölling-Alleröd is a warm and wet period in the south of the Europe, especially for the Mediterranean area. This is well illustrated by the high percentage of Mediterranean forest pollens in ODP976 (Chabaud et al., 2014) the low $\delta^{13}\text{C}$ at the Chauvet cave (Genty et al., 2006) and in our study by the high growth rate of salam3 stalagmite.

The Younger Dryas is a cold period from the last glacial maximum (LGM). It is described in many areas around the world in the northern and southern hemispheres and identified in different records: ice cores in Greenland (Severinghaus et al, 1998), chironomid assemblages and sedimentation rates in European lake sediments (Heiri & Millet, 2005; Neugebauer et al., 2012), palynological studies (Allen & Huntley, 2000) or from the evolution of glaciers (Garcia Ruiz et al., 2016).

The Younger Dryas in Europe is assumed to have been a mainly cold and dry period, but some studies have described regional variabilities. For example, two phases occur in the Rehwiese lake in Germany, one from 12.67 to 12.27 kyr BP and another cooler one from 12.27 to 11.69 kyr BP (Neugebauer et al., 2012), in the Lautrey lake in Switzerland (Vannière et al., 2004) or at the La Garma cave in Spain (Baldini et al., 2015). A tripartition of the Younger Dryas is recognized in European lakes, with alternations of drier and wetter periods identified with lake level changes (Lotter, 1992; Magny, 2001; Guiter et al., 2005; Magny et al., 2006).

In the salam3 record, the first part of the Younger Dryas (from 12.90 to 12.30 kyr BP) is still wet judging from the high growth rate but the second part (from 12.30 to 11.70 kyr BP) is very different with a drastic decrease in the growth rate down to 0.02 mm/yr (Figure III- 8). The second period of high alkalis that we considered occurred in this first part of the YD, i.e. a still relatively wet but colder period.

Finally, the third period with high alkalis occurred during the Holocene which has recently been shown to have been not such a stable period but with different short time variations. Around 11.20 kyr BP the Pre-boreal oscillation is one of these variations observed in different archives but not homogeneous in terms of climate response (Magny et al., 2007). In salam3, it can be identified by a decrease in the growth rate after a slight increase but due to the low temporal

resolution, any conclusions about the growth rates during this last period can only be tentative. Thus, the different climatic phases are well recorded in salam3 and show that the three periods with high alkalis content discussed above occurred in different climatic conditions.

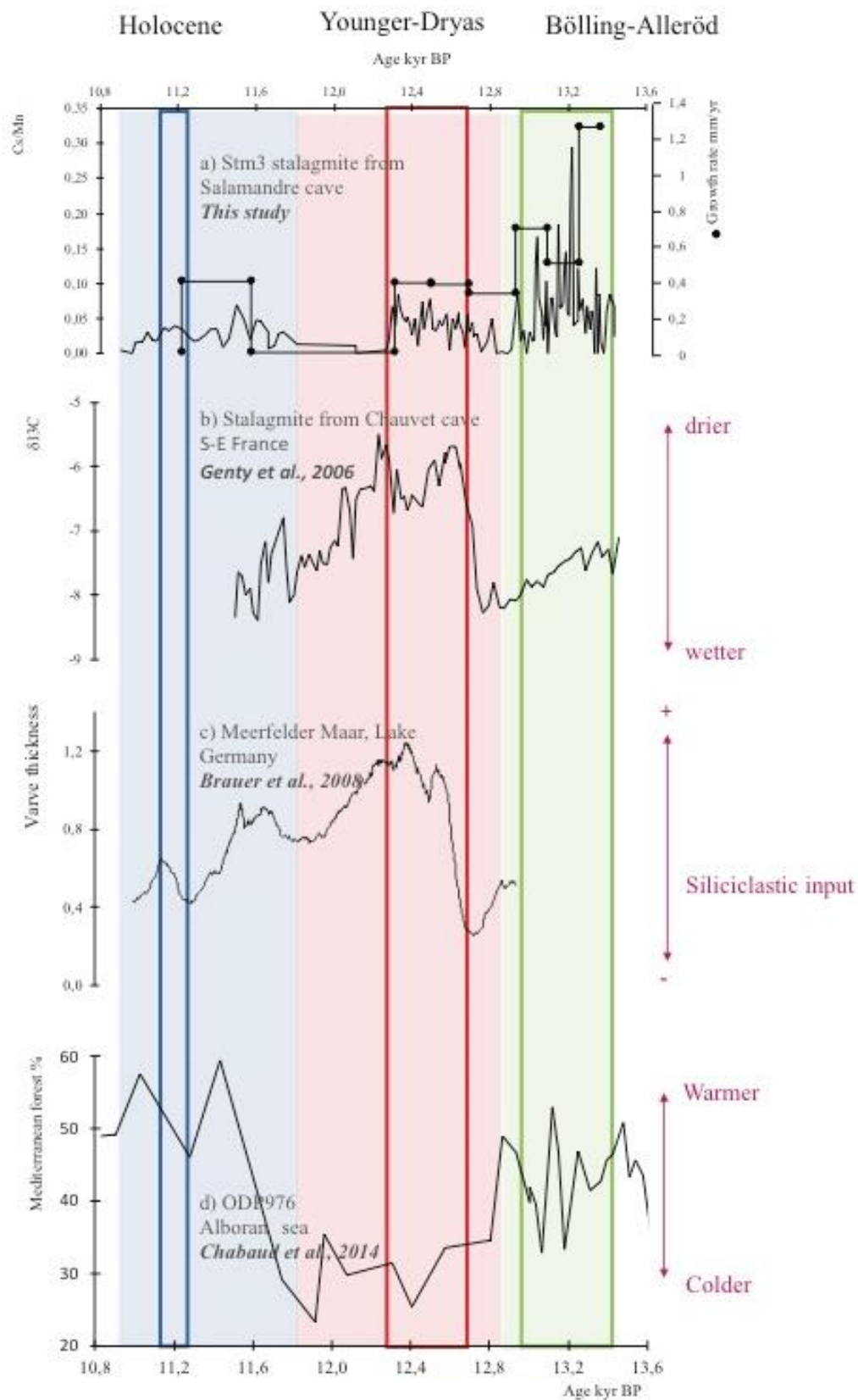


Figure III- 8: Comparison of Cs/Mn ratio (a) with salam 3 growth rate (b) and regional climatic studies: $\delta^{13}\text{C}$ in Chauvet cave from Genty et al., 2006 (c); varve thickness in Meerfelder maar, from Brauer et al., 2008 (d); Mediterranean forest %, in ODP976, from Chabaud et al., 2014 (e). 1, 2 and 3 correspond to periods with high alkalis content during the following climatic periods, green Bölling-Alleröd, red Younger-Dryas, 3: Holocene.

III.5.2.1. Effect of climate on alkalis

From the Cs/Mn vs Cs/Th diagram (Figure III- 6), two different sources were identified:

Soil as the main source for the first period with high alkalis, during the warm BA (high stalagmite growth rate, high pollen % in ODP976, low $\delta^{13}\text{C}$ in Chauvet cave, see Figure III- 8), consistent with soil leaching during humid periods.

Transport with organic matter during periods 2 and 3, consistent with climate and vegetation degradation as recorded for instance by i) the $\delta^{13}\text{C}$ of Chauvet cave which displays an abrupt increase at the beginning of the YD, interpreted as a rapid vegetation degradation due to colder conditions (Genty et al., 2006); ii) the increase in the varve thickness (enhanced detrital and siliciclastic input) at Meerfelder lake (Brauer et al., 2008) and iii) a decrease in the percentage of Mediterranean pollens in the ODP976 record due to drier and colder conditions (Chabaud et al., 2014). The increase in Mn, contemporaneous of the second period of high alkalis (beginning of the YD) in salam3 reflects this vegetation change that enhanced organic matter and colloid mobilization. For the third peak, the preboreal oscillation displays the same tendency in regional climate records, associated with a vegetation degradation.

III.5.2.2. Effect of climate on REE

We have shown that REE display the same environmental change as the alkalis (see section 5.1.2) as they also express the difference of signature between the soil and the bedrock during the BA and the YD and HO. When compared to the $\delta^{18}\text{O}$ of NGRIP (data from community member 2004), the LREE/HREE ratio seems correlated with the temperature variation. The high LREE/HREE ratio values correspond to warmer periods in NGRIP, indicated by higher $\delta^{18}\text{O}$ values. Short episode such as the Holocene transition around 11.70 kyr BP are represented by an increase in LREE whereas the intra-Alleröd cold period (IACP) around 13.10 kyr BP or the transition toward the cold YD is characterized by a decrease in the ratio by a factor 4 (Figure III- 9)

This trend was previously observed between the warm and wet MIS-3 enriched in LREE and the LGM where LREE decreased by a factor 6 to 10 in (Zhou et al., 2008).

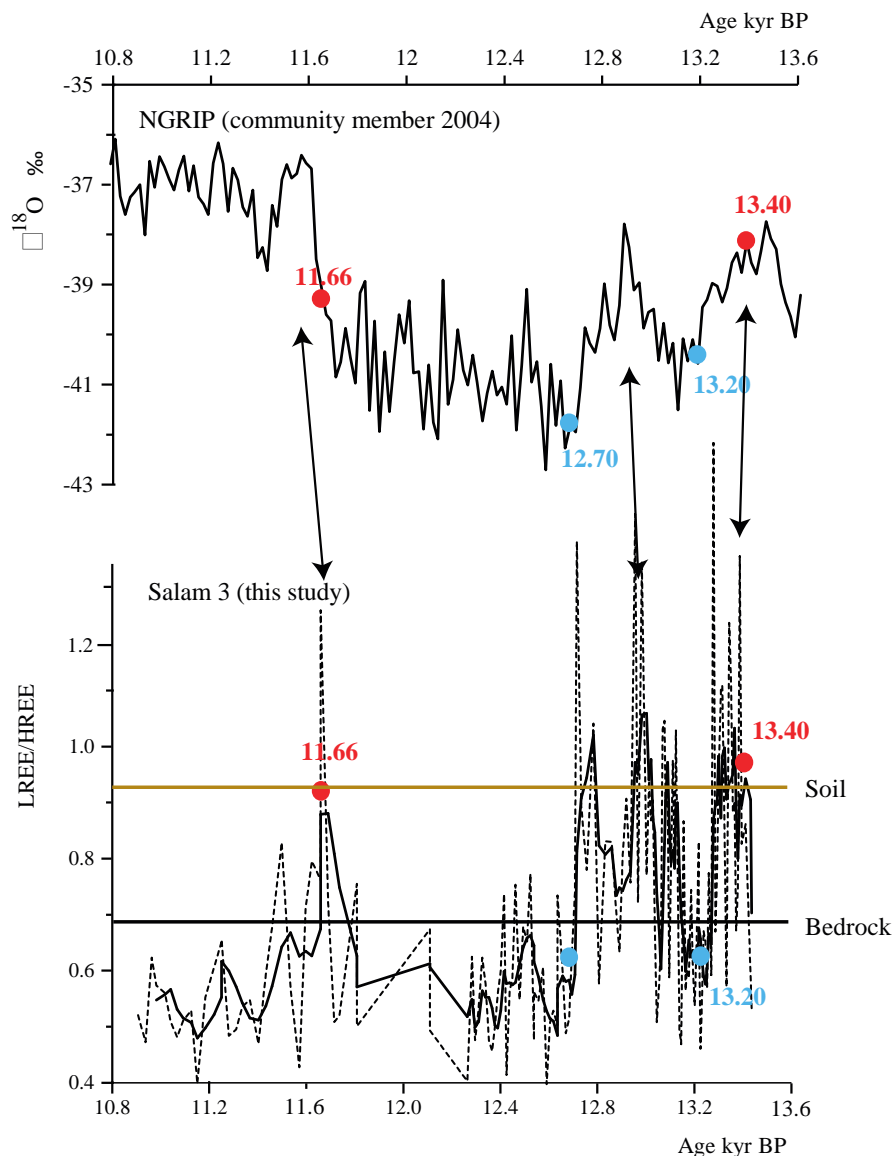


Figure III- 9: LREE/HREE variation in salam3 compared with the $\delta^{18}\text{O}$ of NGRIP (community member 2004). The numbers are the ages of comparison points.

III.6. Conclusion

Among the trace elements, rare earth elements and alkalis have seldom been studied as environmental tracers. In this study, salam 3, a stalagmite from SE France, has been dated from 13.44 ± 0.25 to 10.91 ± 1.00 kyr, a period that covers the transition between the glacial period and the Holocene. The goal of this study was to determine the sources of these trace elements,

describe their behaviour and to understand their usefulness for reconstructing past climate. We showed that alkalis were associated with Mn or Th depending on the period considered, and enabled the different sources of these elements to be distinguished. The association of alkalis with Th during warm and wet periods (during the BA) is characteristic of a detrital input through particles and clays from the weathering of soil covering the cave. The association of alkalis with Mn reflects an input of organic matter and colloids after a vegetation degradation during cold and/or dry periods (YD and beginning of the HO) which result in soil deterioration. This is confirmed by the increase in elements characteristic of redox changes (Mn, U and Ce anomaly) at the transition between BA and YD and indicates vegetation degradation.

The REE patterns within salam3 are different for the 3 climatic periods: for the BA, the pattern (when normalized to NASC) is flat, similarly to soil composition and there is no Ce anomaly. For the YD and HO the REE pattern of salam3 is similar to that of the bedrock, with a LREE depletion.

Thus, trace elements and rare earth elements could be an alternative way to determine wet/dry conditions, erosion or weathering effects or could help to confirm the environmental interpretation of more conventional proxies such as $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$.

Acknowledgments:

We sincerely thank D. Lelièvre and P Benvengut from the Salamandre cave.

CHAPITRE IV.

Cas d'étude de la Peña de Candamo, Cantabrie, Espagne

Contexte (géologie et climat) et description de la grotte

La Cueva de la Peña se trouve à environ 4 km de la ville de San Román de Candamo en Cantabrie, dans le nord de l'Espagne. Ses coordonnées géographiques et altitude sont : 43°27'299"N, 6°04'383"W ; 188 m.s.m. (Lambert : X : 736.931, Y : 4.815.702, Z : 188).

Cette grotte fait partie d'un système karstique développé dans des calcaires du Namurien (Carbonifère supérieur) d'environ 5 km de large, d'orientation E-NE à W-SW. Dans la limite méridionale de ces calcaires gris se trouve, en contact discordant, une autre bande plus étroite de calcaires blancs et d'ardoises du Carbonifère inférieur. La grotte se développe à la limite entre ces deux formations. Ces séries de calcaires sont entourées d'autres formations dévoniennes de calcaires et d'ardoise et de strates de grès rouge dévonien.

L'entrée de la grotte est située au pied d'une colline calcaire, connue sous le nom de La Peña, à 226 mètres d'altitude, et s'étend sur quelques 70 m de longueur. Le paysage environnant est assez accidenté. Elle se trouve dans une vallée longue de 10 km, sur le cours inférieur de la rivière Nalón, à proximité de son embouchure.

La grotte contient un des plus riches ensembles d'art paléolithique de la région de la Cantabrie. Depuis sa découverte en 1914 et sa description sur le plan archéologique peu après (Hernandez-Pacheco, 1919), elle a subi de nombreuses dégradations au cours de son histoire (refuge lors de la guerre civile espagnole, ouverture au tourisme), mais elle est aujourd'hui protégée et classée sur la liste des sites « patrimoine mondial de l'humanité » de l'UNESCO depuis 2008. La grotte de Candamo est étudiée depuis une dizaine d'années par le professeur Soledad Corchon et son équipe (Université de Salamanque) dans le cadre de plusieurs programmes de recherche pluridisciplinaires.

Des travaux de datation ont déjà été effectués sur certaines représentations de la grotte grâce aux méthodes de ^{14}C et d'U/Th (Forteza et Sauvet, 2002 ; Corchón et al., 2012; Valladas et al., 2014 ; Corchón et al., 2015 ; Pons-Branchu et al., in press.)

La Cantabrie bénéficie d'un climat océanique humide caractérisé par des étés tempérés et des hivers doux. Les précipitations annuelles se situent autour de 1 200 mm sur la côte mais

s'élèvent jusqu'à 1 600 mm dans les zones montagneuses. La température moyenne annuelle est de 13,8°C environ à Avilès. Les mois les plus secs sont juillet et août. (Données issues de (Site Infoclimat)) La station météorologique d'Avilès est située à environ 15 kilomètres de Candamo sur le versant Nord de la Cordillère. Les précipitations annuelles relevées sur les dix dernières années sont comprises entre 703mm/an en 2006 et 2167 mm/an en 2008 avec une moyenne de 1080 mm/an. La période de novembre à mars représente environ 67% des précipitations cumulées. Le climat de la région est donc marqué par des étés secs et des hivers humides.

La température annuelle moyenne à Avilès entre 2004 et 2014 est de 13,8°C avec un minimum de 13°C en 2010 et un maximum de 14,8°C en 2014. C'est entre juin et septembre que les températures moyennes sont les plus hautes et que les effets de l'évaporation pourront être les plus intenses.

Description de la stalagmite étudiée (Can 1) prélèvements et analyses

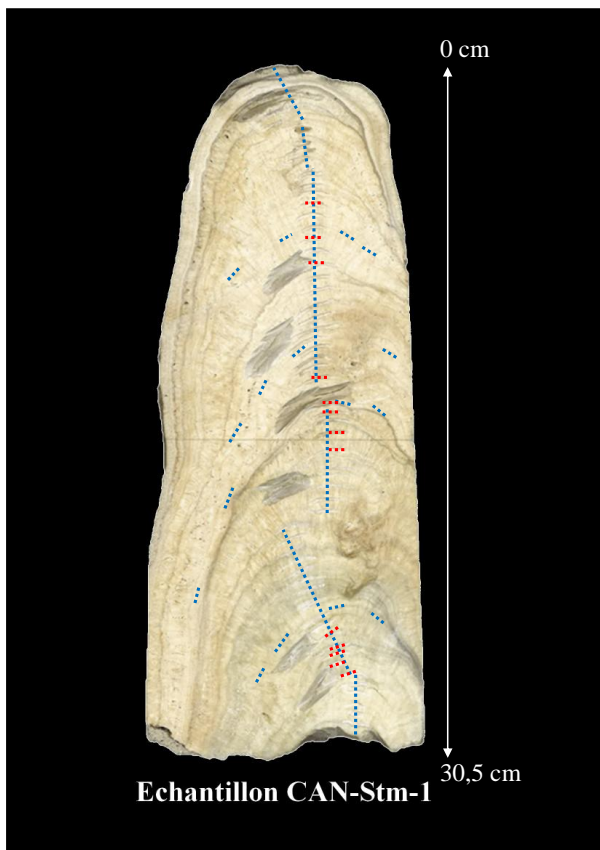
2.1. La stalagmite Can1 et les prélèvements

La stalagmite Can 1 a été trouvée cassée dans le « Grand salon », la salle principale de la grotte.

Longueur	30.5 cm
Couleur, aspect	Couleur beige clair, quelques lamines ponctuelles plus foncées, compacte
Minéralogie	Calcite
Chronologie	7 points d'analyse ^{14}C : et 9 points d'analyse U-Th

Les prélèvements ont été réalisés grâce à une micro-scie diamantée.

Illustration des prélèvements pour les différentes analyses



Points des analyses U-Th et ^{14}C

Points U-Th seuls

Tracés de prélèvement pour les éléments en trace, les isotopes du carbone et de l'oxygène

Tracés de prélèvement pour l'isotopie du strontium

IV. 1. Analyses

U-Th : 9 échantillons (entre 200 et 350 mg) de ont été prélevés le long de l'axe de croissance. L'analyse de l'un d'eux, à 15,5 cm a été dupliquée. Le protocole d'analyse (analyses réalisées sur MC-ICPMS Neptune + au LSCE) est détaillé dans le chapitre précédent.

$^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$: 13 échantillons prélevés le long de l'axe de croissance ont été analysés au LSCE en suivant le protocole décrit dans le chapitre précédent

^{14}C : 7 échantillons ont été prélevés, et analysés suivant le protocole décrit dans le chapitre précédent (analyse sur l'instrument national ARTEMIS).

L'analyse des isotopes de l'oxygène et du carbone a été réalisée au laboratoire GEOPS. Le protocole décrit dans le chapitre 2 (Méthodes).

IV.2. Résultats

IV.2.1. Chronologie

U-Th

Les teneurs en uranium et thorium sont comprises entre respectivement 0.258 ± 0.002 et 0.338 ± 0.003 ppm et entre 0.120 ± 0.001 et 18.13 ± 0.15 ppb. Les âges apparents s'échelonnent entre 6.881 ± 0.059 (sommet) et 8.844 ± 0.053 kans BP (base), avec des âges allant jusqu'à 25.931 ± 0.116 kans BP au milieu de la séquence, pour des rapports $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ variant de 7.6 ± 0.03 à 100.73 ± 0.50 . Le réplicat effectué sur le niveau à 15,5 cm confirme l'âge apparent très élevé (autour de 20 kans BP) et en discordance stratigraphique, permettant d'exclure un problème analytique pour ce niveau.

Les corrections d'âge en supposant un rapport constant de la phase détritique et compris dans les valeurs les plus couramment utilisées ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 1.25$ ou $0.9 \pm 50\%$) ne permettent pas d'obtenir des âges cohérents avec l'ordre stratigraphique, avec des âges apparents pour les niveaux à 12.5 et 15.5 cm discordants quel que soit le modèle de correction choisi.

Les essais conduits pour simuler une composition de la phase détritique permettant d'obtenir des âges corrigés en cohérence stratigraphique (méthode strutage, Roy-Barman et Pons-Branchu, 2016) se sont révélés infructueux et suggèrent donc, soit qu'une partie au moins des niveaux analysés se sont comportés en système ouvert (mobilisation des radio-éléments et âges faussés) soit que la composition de la phase détritique varie de manière drastique pendant la croissance de la stalagmite.

cm/Top	[²³⁸ U] ppm	[²³² Th] ppb	δ ²³⁴ UM (‰)	(²³⁰ Th/ ²³⁸ U)	(²³⁰ Th/ ²³² Th)	Age (kyr BP)
0.5	0.298 ± 0.002	3.82 ± 0.03	9.76 ± 1.28	0.0622 ± 0.0004	15.42 ± 0.11	6.881 ± 0.059
2.5	0.337 ± 0.003	1.77 ± 0.02	9.80 ± 1.13	0.0587 ± 0.0008	35.11 ± 0.49	6.475 ± 0.102
9.5	0.307 ± 0.002	1.54 ± 0.01	9.40 ± 0.74	0.0692 ± 0.0003	42.13 ± 0.20	7.690 ± 0.044
12.5	0.266 ± 0.002	7.60 ± 0.06	7.38 ± 0.93	0.2134 ± 0.0006	22.64 ± 0.07	25.931 ± 0.116
15.5	0.270 ± 0.002	18.13 ± 0.15	6.81 ± 1.23	0.1679 ± 0.0007	7.60 ± 0.03	19.858 ± 0.124
15.5	0.270 ± 0.002	8.10 ± 0.07	7.37 ± 1.03	0.1721 ± 0.0007	18.17 ± 0.08	20.385 ± 0.117
19.5	0.258 ± 0.002	0.75 ± 0.01	7.40 ± 1.36	0.0686 ± 0.0004	70.60 ± 0.46	7.633 ± 0.062
26.5	0.271 ± 0.002	0.59 ± 0.01	7.35 ± 1.14	0.0727 ± 0.0004	100.73 ± 0.50	8.110 ± 0.052
28.5	0.319 ± 0.003	0.12 ± 0.001	6.06 ± 1.14	0.0788 ± 0.0004	646.28 ± 2.91	8.844 ± 0.052
30.5	0.338 ± 0.003	1.28 ± 0.01	6.40 ± 1.09	0.0795 ± 0.0003	64.31 ± 0.24	8.927 ± 0.046

Tableau IV- 1: Concentrations en uranium et thorium, ratios isotopiques et âges

$\delta^{234}\text{U} = (\{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}\}_{\text{mesu}}/\{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}\}_{\text{equ}} - 1) \times 1000$ avec $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{equ}} = 54.97 \times 10^{-6}$ (ratio molaire, (Hai Cheng et al., 2013)). Les âges sont exprimés en âges BP (Avant 1950 ou “before present” en anglais).

¹⁴C

Les données ¹⁴C obtenues sont présentées dans le (Tableau IV- 2). Elles s'échelonnent entre 38.46 ± 0.15 et 86.85 ± 0.21 pMc.

La chronologie ¹⁴C dans les spéléothèmes est compliquée par la présence en plus ou moins grande quantité de carbone mort, provenant soit de l'encaissant calcaire soit de matière organique ancienne issue du sol (voir par exemple Gascoyne et Nelson, 1983; Goslar et al., 2000; Genty et al., 2001). La comparaison entre les chronologies ¹⁴C et U-Th est couramment utilisée pour déterminer cette proportion de carbone mort, qui peut varier dans le temps en fonction des paramètres paléo-environnementaux (e.g. Griffiths et al., 2012; Noronha et al., 2014). Dans certains cas cependant, notamment pour des sites ne permettant pas d'obtenir des chronologies U-Th fiables, le ¹⁴C a été utilisé seul comme chronomètre pour des spéléothèmes, en supposant une proportion de carbone mort constante sur des périodes assez courtes, et en le contraignant si possible sur une partie de l'enregistrement (Hodge et al., 2011, Hua et al., 2012; 2017; Miklavič et al., 2018).

Les données ¹⁴C ont été corrigées de 5 et 10 % de carbone mort, puis des âges ont été calibrés (pour les valeurs corrigées à 5 et 10% de carbone mort, mais aussi pour les valeurs sans correction, correspondant à 0% de carbone mort), en utilisant le site OxCal 4.2 (Bronk Ramsey, 2013) et la courbe de calibration IntCal13 (Reimer et al., 2013).

Les âges obtenus et présentés en tableau 2 montrent dans les 3 cas (0%, 5% et 10% de carbone mort) une bonne cohérence stratigraphique.

Sample number	Cm/Top	pMC	Age yr cal (0% DCP)	Age yr cal (5% DCP)	Age yr cal (10 % DCP)
SacA45317 GifA16086	0.5	86.85 ± 0.21	1173 - 962	687 - 660	430 - 296
SacA45318 GifA16087	2.5	66.70 ± 0.19	3564 - 3400	3020 - 2869	2675 - 2352
SacA43961 GifA15560	9.5	59.23 ± 0.23	4846 - 4628	4287-4086	3690 - 3510
SacA43962 GifA15561	12.5	58.90 ± 0.20	4865 - 4663	4405 - 4152	3707 - 3579
SacA43963 GifA15562	19.5	49.10 ± 0.18	6627 - 6413	6182 - 5995	5651 - 5585
SacA43964 GifA15563	28.5	39.52 ± 0.16	8362 - 8194	7953 - 7798	7567 - 7440
SacA45319 GifA16088	30.5	38.46 ± 0.15	8539 - 8409	8165 - 8012	7709 - 7606

Tableau IV- 2: Résultats ^{14}C (pMC) et âges calibrés en supposant a) 0% DCP, b) 5% dcp and c) 10% DCP. Les âges ont été calibrés en utilisant la courbe de calibration IntCal13 (Reimer et al., 2013)

Modèle chronologique

La cohérence stratigraphique des âges obtenue avec le ^{14}C est respectée, même pour le niveau à 12.5 cm, très discordant pour les âges U/Th, suggérant que les anomalies d'âge pour les niveaux à 12.5 (et 15.5 cm) ne sont pas dues à une ouverture du système géochimique, qui perturberait aussi les âges ^{14}C mais à une composition en thorium de la phase détritique très différente pour ces niveaux.

Le modèle chronologique choisi pour la stalagmite Can 1 est donc basé sur les âges ^{14}C , corrigés de 10% de carbone mort. La stalagmite de Candamo recouvre donc la période comprise entre 0,37 et 7,66 cal kans BP ce qui comprend l'Holocène moyen et l'Holocène tardif.

Ces âges basés sur le ^{14}C corrigé de 10% de DCP ont été utilisés pour construire un modèle de croissance en utilisant le logiciel MODAGE (Hercman & Pawlak, 2012). Ce modèle chronologique donne des âges légèrement plus jeunes que les âges U/Th à la base de la stalagmite, et beaucoup plus jeunes pour le sommet. Le choix de 10% de carbone mort est motivé par le fait qu'il s'agit d'une valeur de carbone mort compatible avec les sites karstiques sous des sols peu développés (e.g. voir synthèse dans (Rudzka-Phillips et al., 2013).

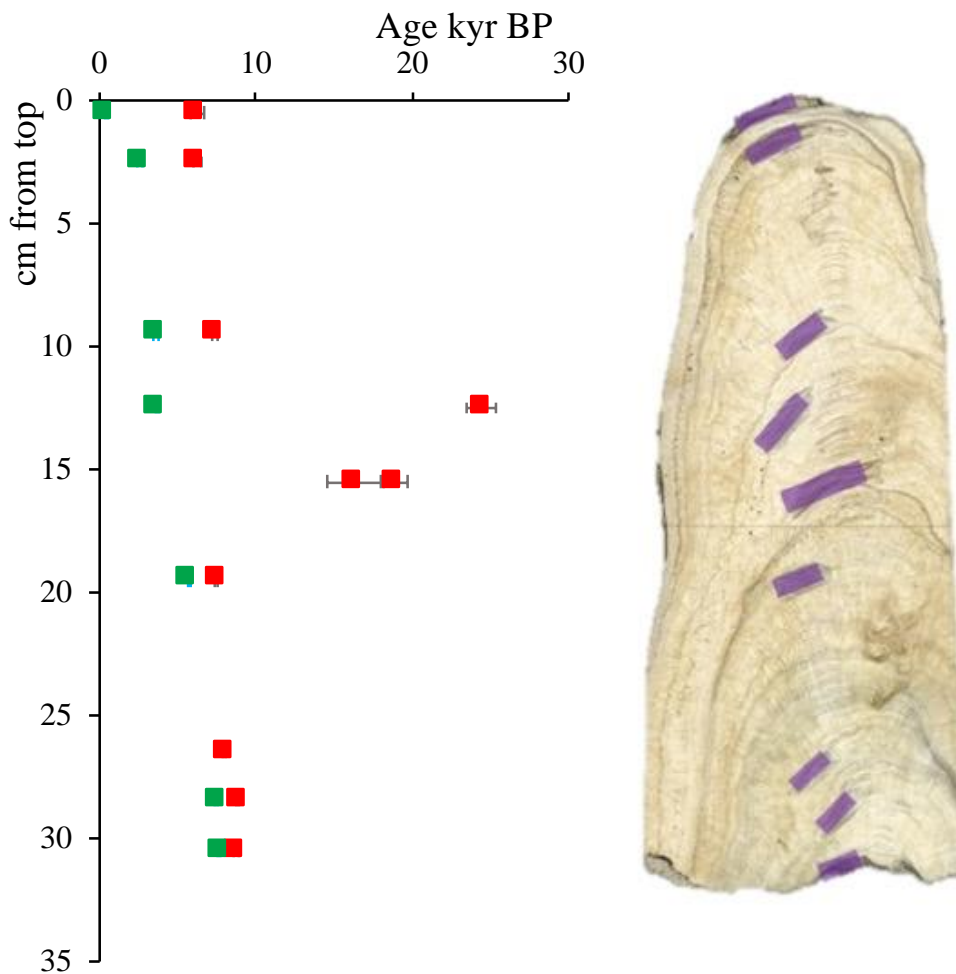


Figure IV- 1: Chronological model of the Can1 speleothem. Red squares are U-Th ages corrected by classical method, green squares correspond to ^{14}C ages calibrated (see text for details). Uncertainties are given at 2σ

La Figure IV- 2 compare les âges U-Th avec les teneurs en Mn, Cs et terres rares (REE) mesurés le long de l'axe de croissance. Il apparait que la zone montrant des âges « anormaux » est très riche en ces éléments par rapport à la moyenne de la stalagmite, mais pas en Th. La teneur en Th faible pour la zone d'âges anormaux suggère que ce décrochement des âges n'est pas dû à un apport plus important de matériel détritique. Les pics importants en REE, Mn et Cs suggèrent un changement environnemental important pour cette période. Les âges discordants de cette période pourraient ainsi être dus à la présence d'une phase détritique non pas plus importante en quantité (marquée par le contenu en Th), mais provenant d'une source différente avec un rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ beaucoup plus élevé, permettant d'expliquer ces âges apparents très élevés. Cette source différente pourrait aussi expliquer la différence d'âge importante entre le ^{14}C et l'U-Th au sommet de la stalagmite.

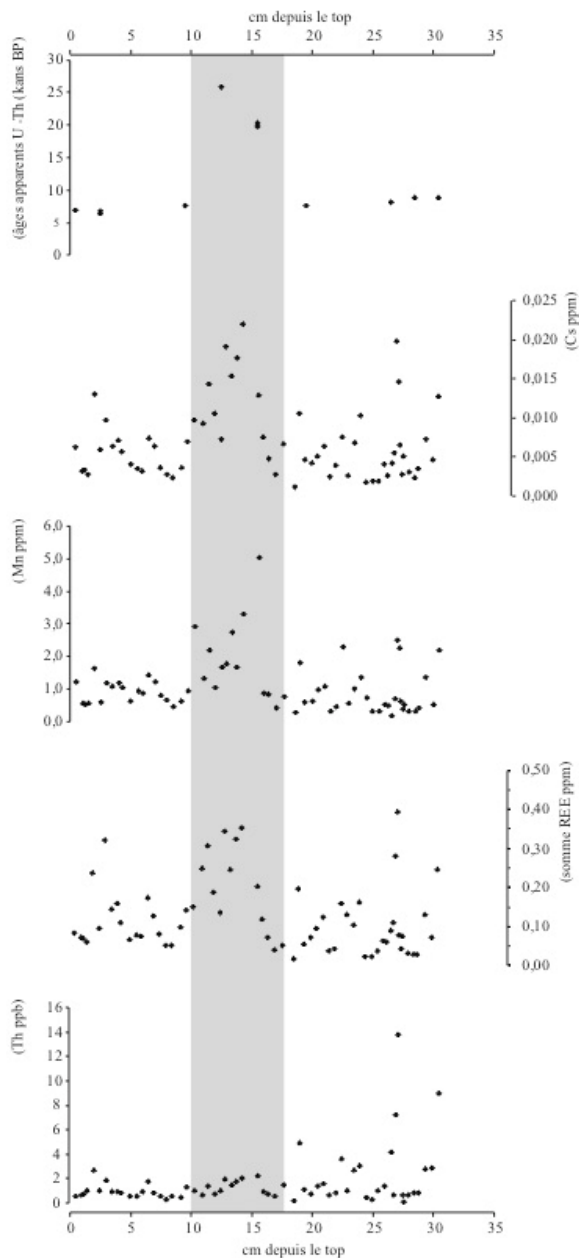


Figure IV- 2: Comparaison des concentrations en Cs, Mn, REE et Th de la stalagmite Can1 avec les âges apparents U-Th

IV.2.2. Les isotopes stables du strontium, de l'oxygène et du carbone

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés, montrent peu de variation et sont cohérents avec la signature des calcaires encaissants, estimée grâce à son âge et la courbe d'évolution de ce rapport en milieu océanique (Howarth et McArthur, 1997 ; McArthur et al., 2001), excepté pour le niveau de la base de la stalagmite, qui montre une valeur beaucoup plus élevée (0.708461 ± 19.5 ppm). Cette signature plus élevée pourrait correspondre à celle du sol (non étudié ici) ou à l'apport de strontium de la formation géologique différente présente à proximité (dévonien).

Cm/Top	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \pm$ (ppm)
6.5	0.708211 (19.5)
8	0.708222 (19.5)
9.2	0.708200 (19.5)
14.3	0.708214 (20.5)
15.6	0.708197 (19.5)
16	0.708185 (19.5)
17	0.708177 (19.5)
17.7	0.708175 (19.5)
26	0.708213 (19.5)
26.6	0.708176 (19.5)
27	0.708247 (19.5)
27.5	0.708226 (19.5)
28	0.708461 (19.5)

Tableau IV- 3: Ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et erreur analytique associée (ici présentée en ppm).

$\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$

Les valeurs mesurées pour $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sont présentées dans un tableau en annexe 6. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ varient peu, de -5,87 à -4,37 ‰, les valeurs les plus négatives correspondant aux données des niveaux les plus anciens et celles de $\delta^{13}\text{C}$ varient de -8,51 à -5,35 ‰, les valeurs les plus négatives étant celles du milieu de la séquence (entre 11 et 14 cm environ).

IV.2.3. Éléments en traces et terres rares

Les données des éléments en traces et des terres rares (pour lesquelles nous utiliserons le sigle REE pour la suite du chapitre) sont données en document annexe (Annexe 7.2).

La variation des teneurs en éléments en traces peut être décrite en plusieurs grands groupes d'éléments.

Le groupe 1 (Th, Li, Rb) avec les teneurs les plus fortes pour des niveaux autour de 27 cm.

Le groupe 2 (Sr, Ba et Mg) avec une corrélation entre Sr et Ba et une anti-corrélation de ces deux éléments avec Mg, particulièrement visible entre 11 et 14cm où les concentrations en Mg sont minimum et celles de Sr et Ba maximum.

Le groupe 3 (REE, Y, Cs, Mn), présentant des valeurs minimums entre 11 et 14 cm. Ces éléments présentent des variations corrélées entre elles : Cs vs somme de REE : $r^2 = 0.85$; Cs vs Mn : $r^2 = 0.62$; Cs vs Y : $r^2 = 0.47$; Y vs somme des REE : $r^2 = 0.56$.

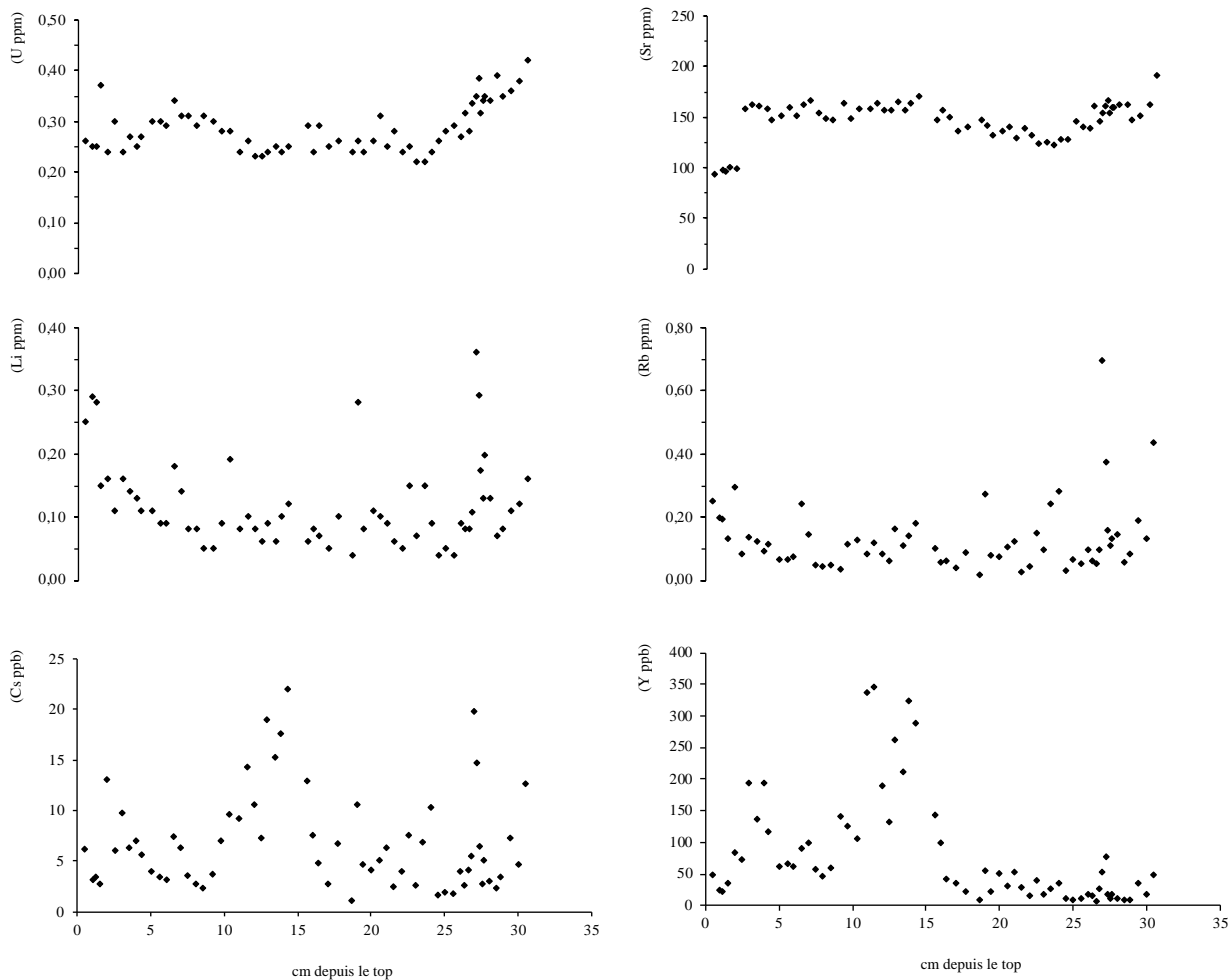


Figure IV- 3: Variation des teneurs en U, Sr, Li, Rb, Y et Cs mesurés le long de l'axe de croissance de la stalagmite Can 1.

IV.3. Discussion

IV.3.1. La variation du Mg et du Sr comme traceur paléo-hydrologique

Le Mg et le Sr font partie des premiers éléments traces à avoir été utilisés dans les reconstitutions paléo-environnementales à partir des éléments en traces dans les spéléothèmes. Deux mécanismes peuvent principalement expliquer leurs variations i) le phénomène de « prior calcite

precipitation (PCP) » c'est-à-dire la précipitation de calcite dans l'épikarst (les fissures du karst), au-dessus de la grotte, ii) une dissolution incongruente de la roche-mère.

Lorsque le temps de résidence de l'eau dans le karst est important, la vitesse de percolation est ralentie ce qui favorise le dégazage du CO₂ et entraîne la précipitation de calcite en amont de la stalagmite dans l'épikarst, phénomène appelé « PCP » (e.g. Fairchild et al., 2000; Huang et Fairchild, 2001; Fairchild et McMillan, 2007 ; Fairchild et Treble, 2009). Il peut également avoir lieu lorsque le karst n'est pas saturé en eau et que des poches d'air favorisent le dégazage de CO₂ (Regattieri et al., 2014). Or cette réaction de précipitation de calcite prélève préférentiellement le Ca²⁺ et laisse les éléments traces dont le coefficient de partage eau-calcite est inférieur à 1 (comme Mg et Sr) en solution (Morse et Bender, 1990 ; Banner et al., 1996; Huang et Fairchild, 2001). La stalagmite alimentée par cette eau sera donc enrichie en Mg et Sr proportionnellement au Ca, conduisant à des concentrations plus élevées en ces éléments. Ces périodes de plus faible alimentation en eau et de dégazage sont associées à des périodes relativement plus sèches (e.g. Johnson et al., 2006; Regattieri et al., 2014). La PCP influence donc de la même manière le Mg et le Sr et conduit à leur corrélation et leur augmentation pendant les périodes sèches.

Un second mécanisme a été décrit pour expliquer la variation de Sr et Mg : la dissolution incongruente de la roche-mère. En effet, si le calcaire est en partie dolomitique, comme c'est le cas à Candamo, la calcite ayant un état de saturation inférieure à la dolomite, un temps de résidence prolongé de l'eau dans le karst pourra continuer à dissoudre la dolomite alors même que la saturation est atteinte pour la calcite. La dolomite étant enrichie en Mg et moins concentrée en Sr que la calcite, cela peut entraîner une anti-corrélation du Mg et du Sr dans le spéléothème (e.g. Roberts et al., 1998 ; Hellstrom et McCulloch, 2000 ; Fairchild et al., 2006). Un faible Mg/Ca et fort Sr/Ca peut donc représenter un court temps de résidence alors qu'un fort Mg/Ca et faible Sr/Ca pourra être indicateur d'un temps de résidence plus long (Roberts et al., 1998).

Ainsi, ces deux mécanismes traduisent un contexte climatique plus sec avec i) dans le cas de la PCP une augmentation du dégazage de CO₂ qui favorise la précipitation de calcite et conduit à une augmentation à la fois des teneurs en Mg et en Sr ou ii) dans le cas de la dissolution incongruente, un temps de résidence plus long qui favorise la dissolution de dolomite et tend à une augmentation de Mg (Fairchild et al., 2000).

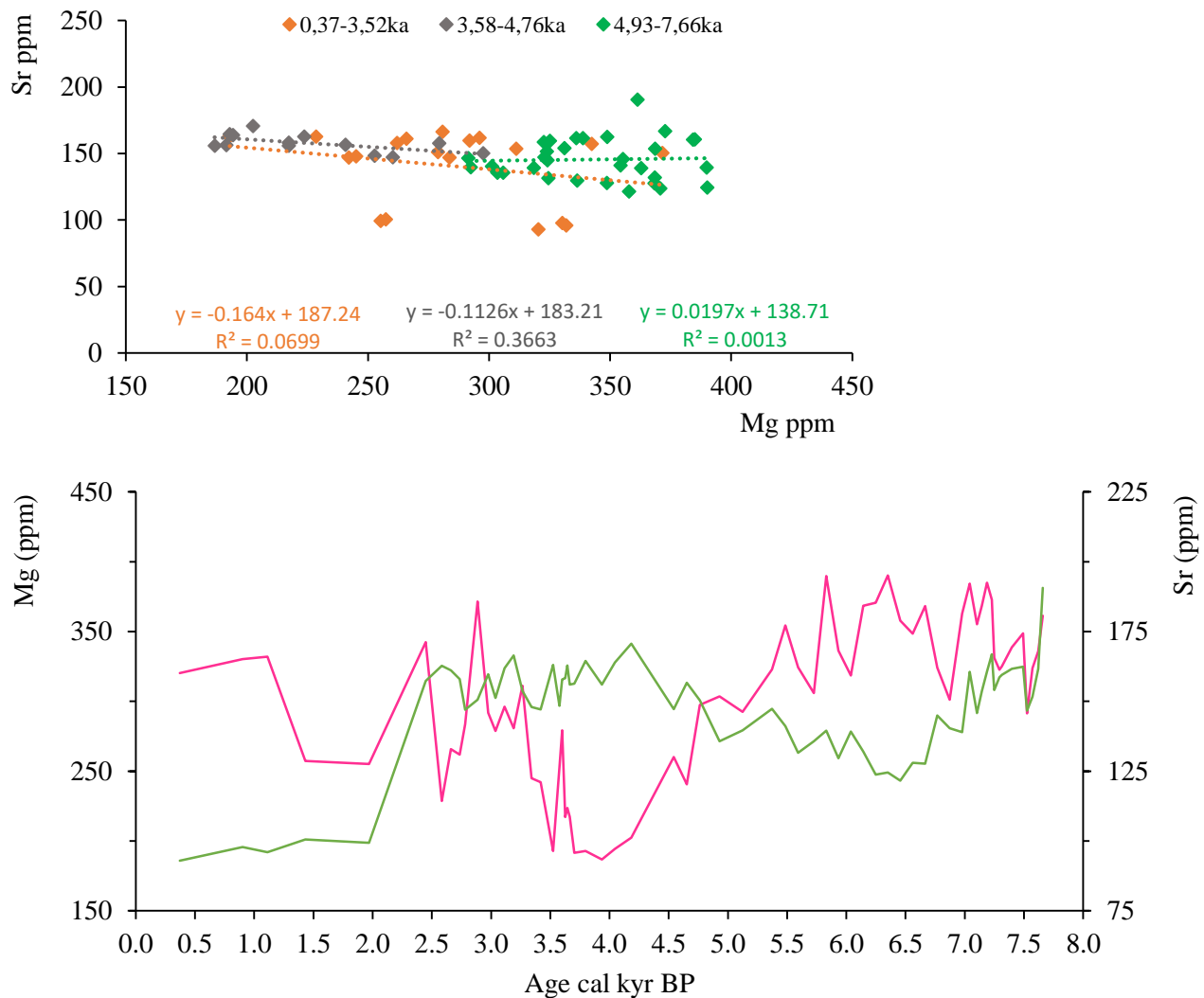


Figure IV- 4 : Evolution dans le temps (figure du bas) des teneurs en Mg (rose) et Sr (vert) et représentation des variations en Sr en fonction de celles en Mg (figure du haut)

Dans la stalagmite Can1, les teneurs en Mg et en Sr ne semblent pas présenter de corrélation, exceptée pendant la période de 3,58 à 4,76 cal kans BP pour laquelle ils sont anti-corrélés avec un $R^2=0,37$ (Figure IV- 4). La PCP entraînant normalement une corrélation positive de ces deux éléments, ce mécanisme ne semble donc pas exercer de contrôle sur la géochimie de l'eau d'alimentation. En supposant que la dissolution incongruente de la dolomite soit le facteur de contrôle majeur, elle traduirait ici une période plus sèche au début de la croissance de Can1, de 7,66 à 4,93 cal kans BP, suivie d'une période plus humide de 4,76 à 3,58 cal kans BP puis enfin une dernière période de 3,52 à 0,37 cal kans BP à nouveau relativement plus sèche (Figure IV- 4). Il s'agit à présent de comparer ces hypothèses de variations hydrologiques avec les variations d'autres éléments traces dont les variations sont liées à d'autres facteurs.

IV.3.2. Les éléments alcalins et les terres rares comme traceurs de changement environnemental

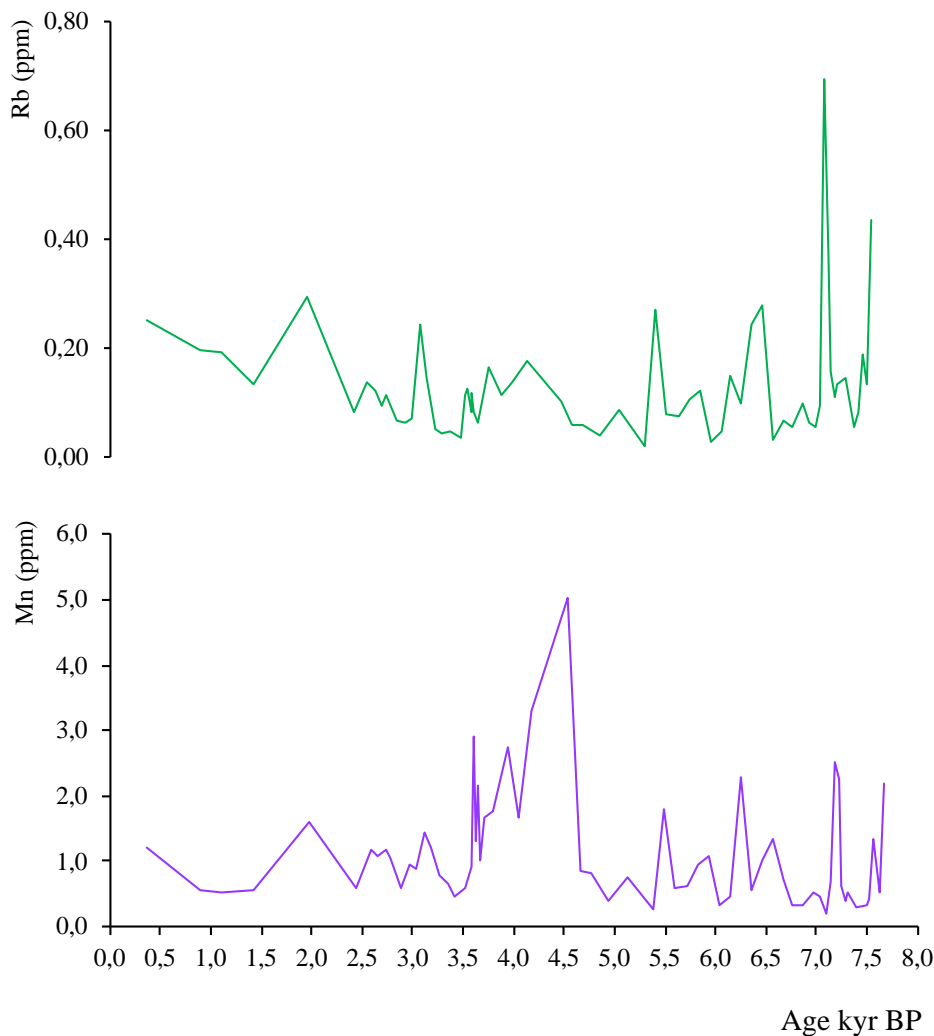


Figure IV- 5: Variations temporelles du rubidium-Rb et du manganèse-Mn

Comme présenté dans les résultats, les teneurs en Li, Rb et Th sont maximales au début de la séquence enregistrée, entre 7,66 et 4,93 cal kans BP. Cette période sera appelée P1 pour la suite.

Les teneurs en Mn (Figure IV- 5) mais aussi en REE, Y et Cs sont quant à elles, maximales entre 4,76 et 3,58 cal kans BP (qui correspond à la période P2), puis diminuent pour la période la plus récente (P3) au niveau du début de la séquence.

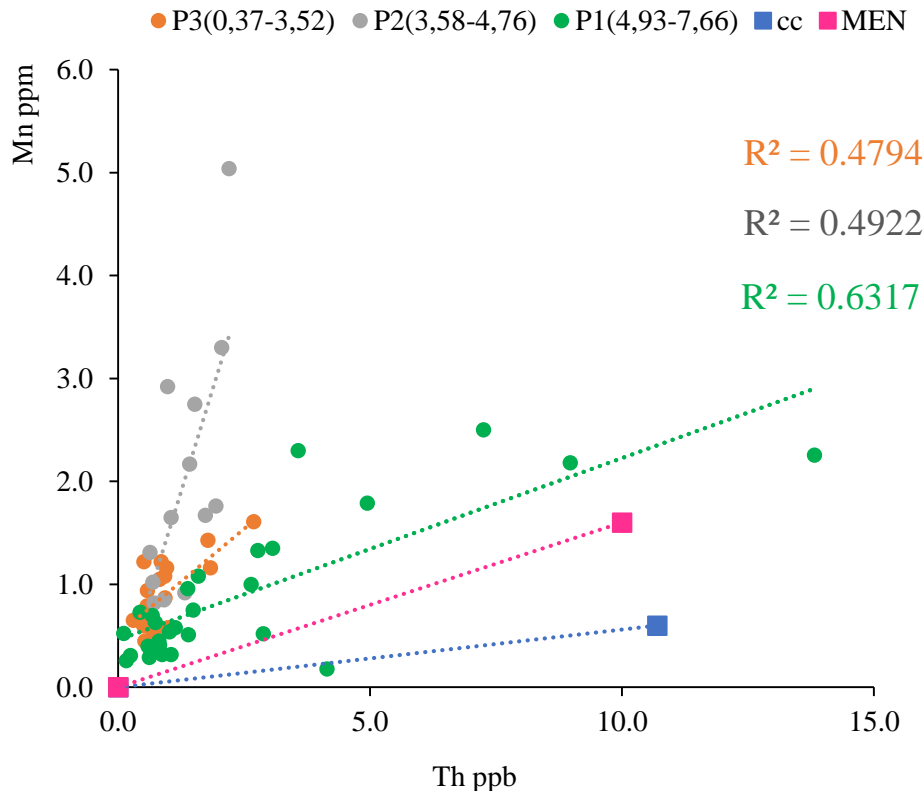


Figure IV- 6 : Concentrations du Mn et du Th dans la stalagmite Can1 pendant les trois périodes identifiées comparées aux valeurs de la croûte continentale supérieure (Taylor et McLennan, 1995) représentative de la phase riche en argiles (carrés bleus) et aux valeurs de la phase inférieure à 300kDa de la rivière Mengong, riche en matière organique (Viers et al., 1997) (carrés roses).

Le manganèse se retrouve sous différents états d'oxydation dans les sols : II, et IV. La concentration d'ions Mn^{2+} dans le sol est en partie contrôlée par les réactions redox (Adriano, 2001). Le manganèse peut être adsorbé sur les argiles et maintenu en position non échangeable dans leurs inter-feuillets, mais il peut également être complexé par la matière organique (MO) sous forme Mn^{2+} . Or la MO, au-delà de son potentiel de complexation, peut affecter l'état redox du sol. En conditions « d'inondation » du sol, la décomposition de la MO par l'activité biologique, en utilisant l'oxygène présent dans le sol, va entraîner une réduction des conditions et produire du CO_2 et des acides organiques. Le Mn insoluble (Mn^{4+} sous forme de MnO_2) est alors transformé en sa forme soluble (Mn^{2+}). La matière organique ou des conditions de saturation du sol et de limitation d'aération, peuvent donc potentiellement être responsables de la solubilisation du manganèse dans le sol (Meek et al., 1968; Mandal et Mitra, 1982; Förstner, 1985).

Le thorium quant à lui peut être présent sous différentes formes dans le sol, mais est généralement considéré comme élément insoluble lors de processus d'altération. Il se retrouve sous forme d'ions libre, ou adsorbé sur des oxydes ou encore co-précipité dans du matériel humique. Il semble que les acides humiques du sol réduisent la quantité de thorium échangeable (Guo et al., 2008). Il peut être

surtout inclus dans des minéraux insolubles (monazites, zircons) ou sorbé sur des argiles. Quelle qu'en soit la raison, il est effectivement considéré comme immobile, mais éventuellement transporté sous forme colloïdale par la MO (Viers et al., 1997).

Le comportement du manganèse et du thorium dans le sol semble donc se distinguer vis-à-vis de l'augmentation de matière organique, avec une solubilisation du Mn et une diminution de la fraction échangeable du Th.

Dans la stalagmite Can1, deux sources se distinguent d'après les deux trends observés (Figure IV- 6) ; d'une part, une source commune aux périodes 1 et 3 enrichie en Th comparé au Mn et d'autre part, une source différente pendant la période 2 enrichie en Mn. Ces deux sources plus ou moins diluées dans la calcite semblent contenir toutes deux du Mn et du Th en proportions différentes (Figure IV- 6). Les valeurs de Mn et Th de l'étude de (Viers et al., 1997) ont été ajoutées afin de comparer les tendances observées dans Can1 avec une source connue pour être riche en MO. Or, ces valeurs sont éloignées de celles obtenues pendant la période P2. Une des hypothèses pouvant expliquer cet écart serait que bien que cette rivière soit riche en matière organique, elle contienne également une quantité importante d'argiles. Ainsi, un mélange de colloïdes organiques et de minéraux aurait finalement constitué la fraction inférieure à 300kDa analysée par (Viers et al., 1997). Ainsi, cette comparaison ne permet pas d'identifier un pôle « matière organique » pouvant expliquer l'enrichissement en Mn.

Par ailleurs, les éléments Cs et Rb, correspondant à la famille des alcalins, présentent également ces deux évolutions distinctes (Figure IV- 7). Les éléments alcalins sont des éléments ayant une affinité avec les argiles et sont mobiles durant l'altération (Millot et al., 2010 ; Kisakürek et al., 2004). Cependant le Cs semble avoir un comportement différent du Rb vis-à-vis de la MO. En effet, différentes études ont montré que la MO diminue l'affinité du Cs pour les minéraux argileux et ainsi réduit leur capacité à l'immobiliser dans le sol (Maguire et al., 1992 ; Staunton et Levacic, 1999 ; Dumat et Staunton, 1999 ; Staunton et al., 2002). Bien que le comportement du Cs vis à vis de la MO et des argiles ne soit pas systématique et dépende du type de sol, de la minéralogie et la nature des composants du sol, du type et de la taille des minéraux argileux (Dumat et Staunton, 1999), la présence de MO et d'acides humiques semble entraîner des modifications significatives sur la mobilité du Cs. C'est donc un apport de MO qui pourrait expliquer le comportement différent du Cs et du Rb tout comme le Mn et le Th.

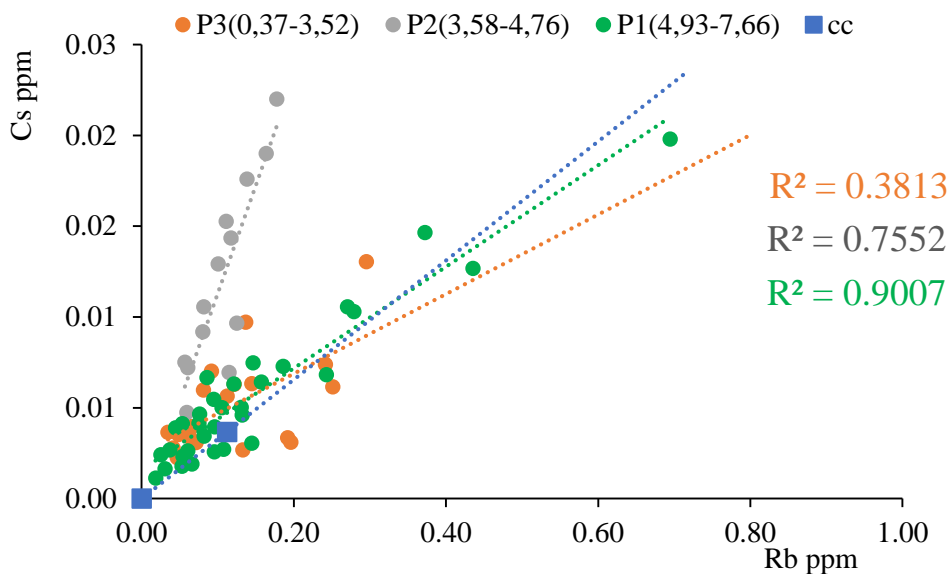


Figure IV- 7 : Concentrations en Cs et Rb dans la stalagmite Can1 comparées aux valeurs de la croûte continentale supérieure (ici diluée) (Taylor et McLennan, 1995) représentative de la phase riche en argiles

Les valeurs de la croûte continentale d'après (Taylor et McLennan, 1995) ont été rajoutées à ces graphiques (Figure IV- 6, Figure IV- 7) afin d'illustrer la composition supposée de la phase argileuse. De la même manière, les teneurs en Mn et Th de la matière organique du fleuve MEGONG sont données sur la Figure IV- 6 : Concentrations du Mn et du Th dans la stalagmite Can1 pendant les trois périodes identifiées comparées aux valeurs de la croûte continentale supérieure (Taylor et McLennan, 1995) représentative de la phase riche en argiles (carrés bleus) et aux valeurs de la phase inférieure à 300kDa de la rivière Mengong, riche en matière organique (Viers et al., 1997) (carrés roses). à titre indicatif afin d'illustrer la phase riche en matière organique (Viers et al., 1997). Il semble que les périodes de fortes concentrations en Li, Rb et Th (P1 et P3) correspondent aux valeurs proches de la croûte continentale supérieure riche en argiles, alors que la période enrichie en Cs et Mn correspond plutôt aux valeurs de la MO du fleuve MEGONG (P2) (Figure IV- 6, Figure IV- 7). Cette observation semble donc confirmer l'hypothèse qu'un apport supplémentaire de MO s'ajoute à une simple altération de la fraction argileuse du sol (équivalent à la croûte continentale) durant P2 et explique l'enrichissement en Cs et Mn (Figure IV- 6, Figure IV- 7).

Ainsi, étant donné que le Mn, le Th et les alcalins (Rb et Cs) peuvent tous provenir du sol et être liés aux argiles, la MO peut être le facteur discriminant pour expliquer la différence de trend observée pendant la période P2 de 4,76 à 3,58 cal kans BP correspondant à l'enrichissement en Mn et Cs par rapport aux autres éléments.

Enfin, l'augmentation du Li, Rb et Th qui serait liée à une altération de sol et un apport particulaire argileux peut également être tracée par le fractionnement des terres rares légères (LREE) allant du lanthane (La) au Gadolinium (Gd) et lourdes (HREE) du Terbium (Tb) au Lutécium (Lu). En effet, ces deux groupes de REE n'ont pas le même mécanisme de transport puisque les HREE sont plutôt complexées aux ions carbonates et transportées en complexes solubles alors que les LREE sont plutôt associées et stabilisées par les particules et colloïdes (e.g. Elderfield et al., 1990; Sholkovitz et al., 1992; Tanizaki et al., 1992; Lee et Byrne, 1993; Byrne et Sholkovitz, 1996; Zhou et al., 2008; Bourdin et al., 2011). Les produits d'altération sont souvent enrichis en LREE comparé aux HREE (Nesbitt, 1979 ; Gallet et al., 1996). L'augmentation du rapport LREE/HREE entre 7,66 et 6,00 cal kans BP et entre 1,5 et 0,37 cal kans BP indique donc des périodes d'altération de sol et d'apport particulaire, en accord avec l'augmentation du Th, Li et Rb (Figure IV- 8).

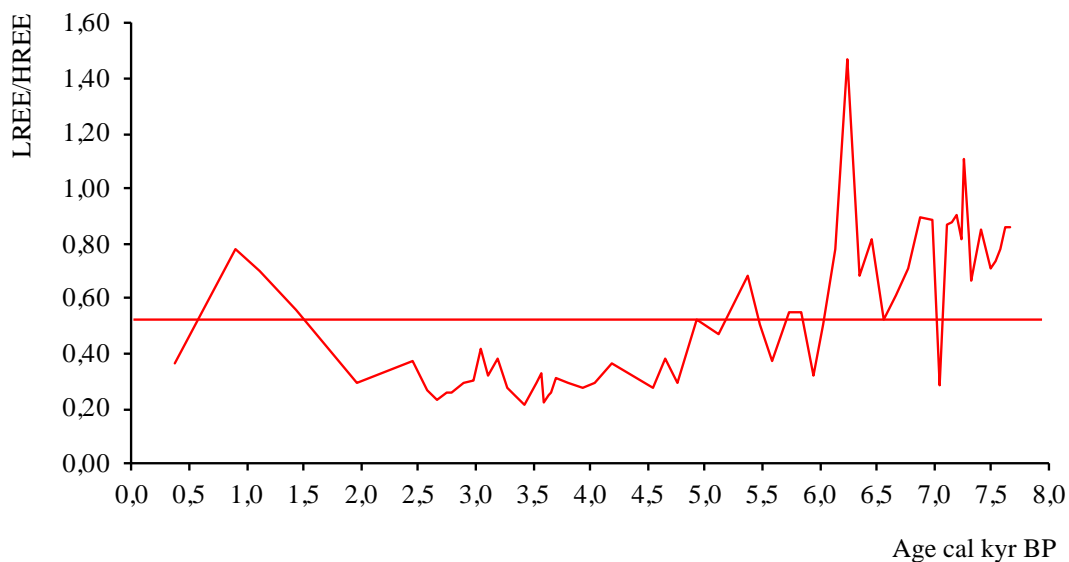


Figure IV- 8: Variation du rapport terres rares légères sur terres rares lourdes (LREE/HREE) au cours du temps

En conclusion :

Les variations des teneurs en Li, et Rb présentent une évolution similaire avec le Th, et pourraient donc être liées à un apport détritique particulaire. L'augmentation du rapport LREE/HREE, lors des périodes présentant des teneurs fortes en Li, Rb et Th serait lui aussi à un apport particulaire.

Les variations en Cs montrent une évolution différente des autres métaux alcalins (Li, Rb) mais commune au Mn. Ces variations semblent liées à un apport de matière organique et une modification de l'état redox du sol.

La période P2 (entre 4,76 et 3,58 kans cal BP) pour laquelle l'enrichissement en Mn et Cs a pu être interprétée comme un enrichissement du sol en matière organique est la période pour laquelle les âges

U-Th montrent une discordance importante (âge apparent entre 19 et 25 kans pour une base de stalagmite datée à moins de 8 kans), attribuée à une phase détritique extrêmement enrichie en ^{230}Th .

IV.3.3. Les isotopes du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) comme indicateur des paléo-environnements

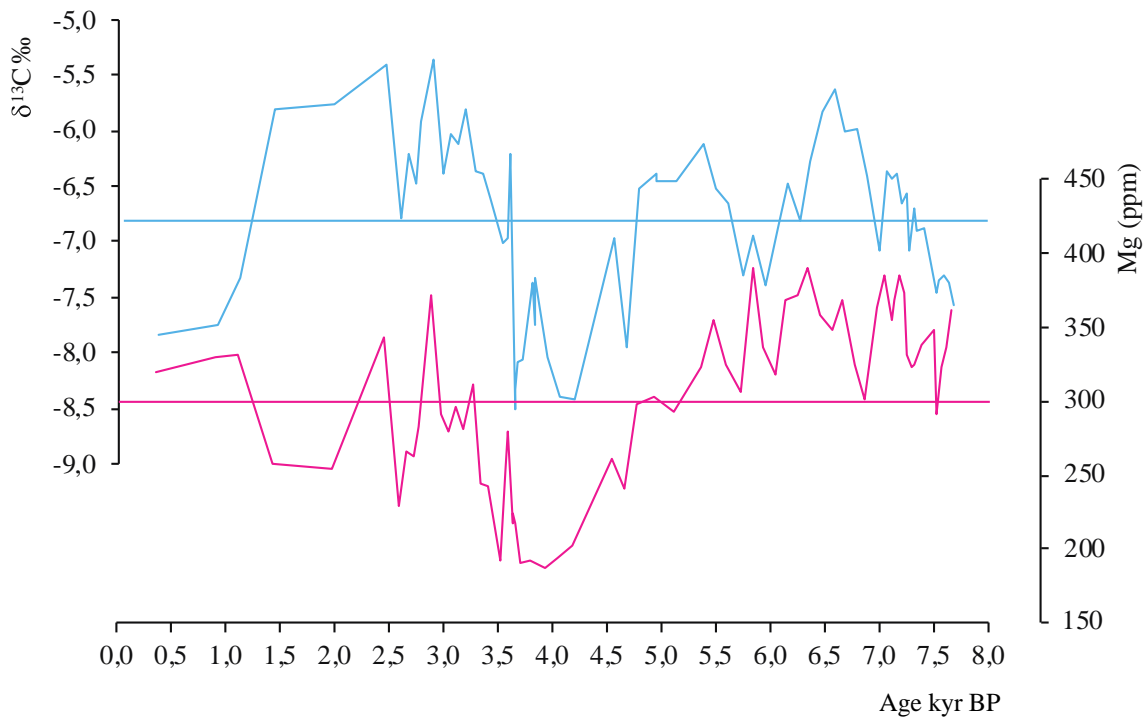


Figure IV- 9: Évolution des teneurs en Mg (rose) et variation du $\delta^{13}\text{C}$ au cours du temps.

Le $\delta^{13}\text{C}$ peut être influencé par différents paramètres tels que i) l'intensité de dissolution de la roche-mère, ii) le fractionnement isotopique qui peut lui-même être dû à une ventilation plus importante dans la grotte, un long temps de percolation de l'eau qui favorise le dégazage (Frisia et al., 2011), iii) un changement du type de végétation (domination de plantes C3, $\delta^{13}\text{C}$ du spéléothème entre -14‰ et -6‰ ; végétation majoritairement C4, $\delta^{13}\text{C}$ moyen entre -6‰ et +2‰) ou de la densité de végétation qui modifie le taux de CO_2 produit dans le sol (Rudzka et al., 2011; Fairchild et Baker, 2012) iv) ou encore l'absence/présence de sol (Hendy, 1971 ; Bar-Matthews et al., 1996; Genty et al., 2001).

Il est souvent difficile de déterminer quel facteur est prépondérant sur le contrôle des variations observées dans le spéléothèmes. L'interprétation préalable des éléments traces peut permettre de préciser ces différentes hypothèses. Dans Can1, les variations de $\delta^{13}\text{C}$ sont corrélées à celles du Mg (Figure IV- 9). Dans cette étude (voir plus haut), les variations des teneurs en Mg sont interprétées en

termes d'hydrologie, avec la diminution de ses concentrations pendant la période P2 (entre 4,76 et 3,58 kans cal BP) traduisant une augmentation de l'alimentation en eau et donc un contexte plus humide. Cette période, marquée par une augmentation en Mn, Cs et REE a de plus été interprétée comme présentant des fortes teneurs en MO dans le sol sus-jacent à la grotte. La diminution du $\delta^{13}\text{C}$ peut donc traduire ici la mise en place de végétation et une augmentation de l'activité biologique dans le sol (qui dans ces régions est limitée par la quantité d'humidité) et qui entraîne une production de CO_2 biogénique dans le sol et une diminution du $\delta^{13}\text{C}$ (Figure IV- 9).

IV.4.4. Liens avec le contexte climatique régional

L'étude des variations des teneurs en Mg, REE, Mn et Cs, ainsi que les variations du $\delta^{13}\text{C}$ dans la stalagmite Can1 ont permis de mettre en évidence un période humide entre 4,76 et 3,58 kans cal BP (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). La transition identifiée ici à 4.76 kans peut être mise en relation avec la transition depuis la période « Atlantique » vers la période « Subboréale », ces périodes correspondant aux chronozones définies par les pollens en Europe (Mangerud et al., 1974; Reille et De Beaulieu, 1988 ; Ravazzi, 2003).

Cette période est reconnue comme une transition vers des conditions plus sèches en Europe (Starkel et al., 2006). Plus généralement la période identifiée autour de 5,0-4,5 cal kans BP est une inversion abrupte des conditions climatiques dont les causes peuvent être multiples parmi lesquelles ; un changement des paramètres orbitaux, de la circulation océanique, ou encore de l'activité solaire peut être proposé comme facteur de contrôle (Michel Magny, 2004). Ce changement est également visible à travers l'inversion de tendance du méthane atmosphérique dans les glaces du Groenland GRIP (Blunier et al., 1995) ou par une activité solaire plus faible comme indiquée par le taux maximum de ^{14}C atmosphérique (Stuiver et al., 1998). L'enregistrement climatique de Can 1, dans cette zone côtière pourrait donc témoigner d'une inversion brutale des conditions atmosphériques avec la fin d'une dominance de NAO positive et une tendance à une NAO plus variable avec des périodes négatives intenses et un déplacement de l'influence des westerlies plus au sud ce qui a entraîné une augmentation d'humidité au nord de 40°N (Olsen et al., 2012 ; Magny et al., 2013).

De plus, la transition entre la phase « Subboréale » et « Subatlantique » autour de 2,8 cal kans BP est un évènement reconnu dans les deux hémisphères et qui a été décrit comme une transition vers un climat plus humide et froid dans de nombreuses études du nord de l'Europe (e.g. Kilian et al., 1995 ; Speranza et al., 2000 ; Blaauw et al., 2004 ; Wang et al., 2012). Cette transition peut être corrélée à la diminution du $\delta^{13}\text{C}$ et dans une moindre mesure des teneurs en Mg dans la stalagmite Can1 autour de 2,89-2,78 cal kans BP.

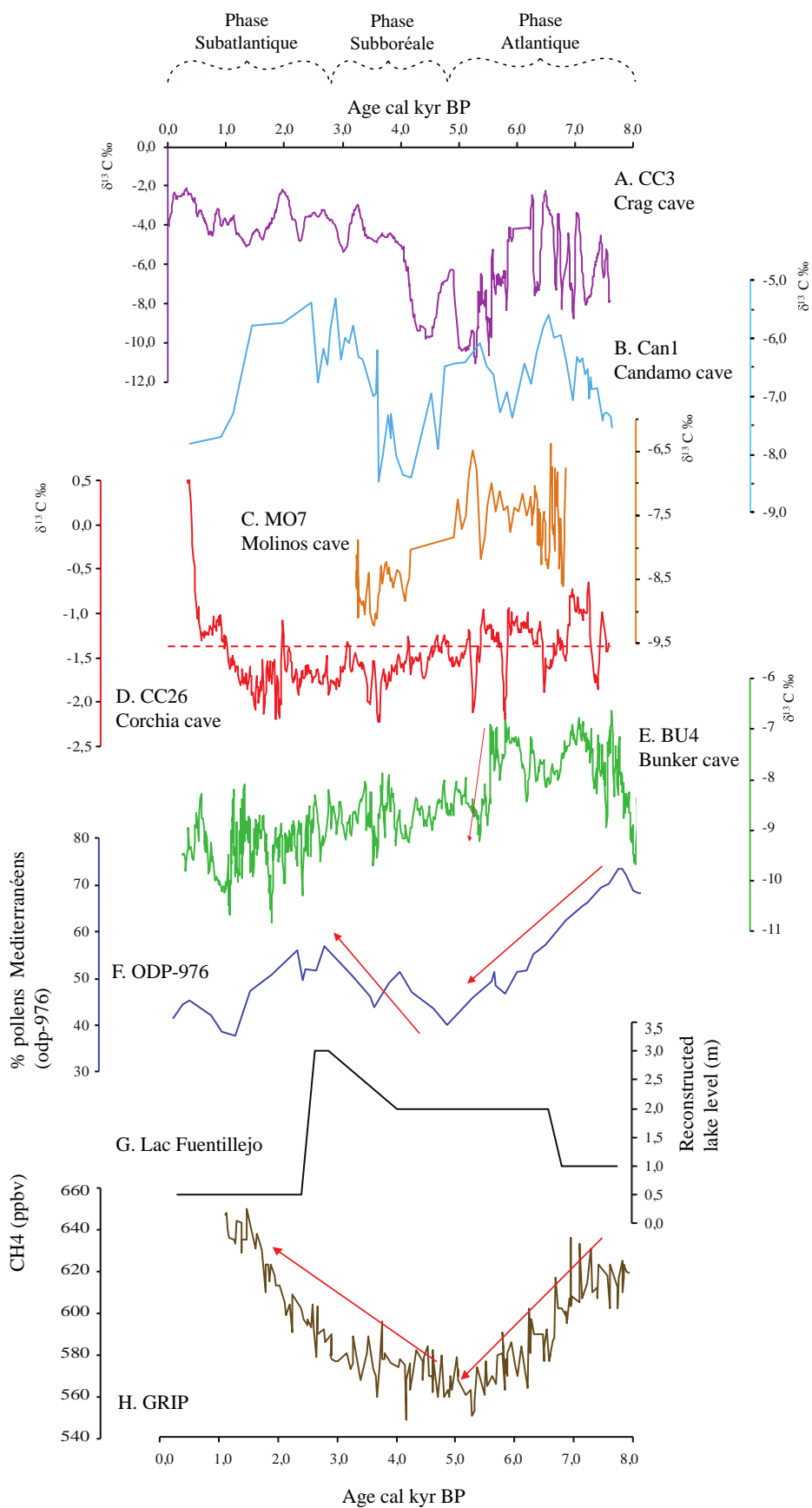


Figure IV- 10: Comparaison du $\delta^{13}\text{C}$ de Candamo avec des enregistrements climatiques régionaux : i) le $\delta^{13}\text{C}$ de différentes grottes interprété en terme de changement de densité de végétation (diminution du $\delta^{13}\text{C}$ lorsque la végétation et l'activité microbienne du sol augmente) : A) CC3, Crag cave, Irlande (McDermott, Matthey et Hawkesworth, 2001) ; B) Candamo cave cette étude, C) MO7, Molinos

cave, Spain (Ana Moreno et al., 2017a) ; D) CC26, Corchia cave, Italie (Zanchetta et al., 2007) la droite pointillée horizontale représente la valeur moyenne; E) BU4, Bunker cave, Germany (Fohlmeister et al., 2012) ii) F) une courbe de pourcentage de pollens méditerranéens de la carotte ODP-976 dans la mer d'Alboran (Chabaud et al., 2014) ; G) la reconstitution des variations du niveau du lac Fuentillejo en Espagne (Vegas et al., 2010) ; H) L'enregistrement de GRIP de la teneur en méthane atmosphérique CH₄ (Extier et al., 2018)

IV.5. Conclusion

En conclusion, l'utilisation des éléments en traces Mg et Sr dans un contexte d'encaissant dolomitique a permis de mettre en évidence des variations de recharge hydrologique avec une période d'humidité plus importante à Candamo entre 4,76 et 3,58 cal kans BP par rapport au reste de la période de croissance (entre 7,66 et 0,37 kans BP environ).

L'étude des éléments alcalins ainsi que du Th et du Mn a révélé un changement environnemental associé à cette période plus humide puisque l'augmentation du Mn et du Cs dans la stalagmite suggère un apport de matière organique dans le sol permettant le transport de ces éléments du sol jusqu'à la grotte.

Le rapport LREE/HREE a confirmé cette hypothèse d'un changement de source des éléments mesurés dans la stalagmite. D'une part une source associée à du matériel argileux riche en Th, Li et Rb ainsi qu'en LREE (transport particulaire) durant la période P1 (7,66-4,93) cal kans BP et la période P3 (3,52-0,37) cal kans BP, et d'autre part, pendant la période P2 (4,76-3,58) cal kans BP, le transport des HREE complexées aux ions carbonates ainsi que du Cs et Mn sous forme de colloïdes liés à la MO (période de fort développement de la végétation). Notons que pendant cette période P2 pour laquelle nous suggérons une forte activité des sols, les âges U-Th ont montré des inversions très importantes, avec des âges apparents de plus de 19 kans BP, interprétés comme la présence d'apport de matériel détritique présentant des rapports $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ très élevés, différents des argiles. Une étude isotopique (du Th) des différentes phases du sol permettrait de mieux contraindre ce phénomène. Le changement notable des conditions environnementales enregistré dans la stalagmite Can1 à partir de 4,76 cal kans BP peut être attribué à la réorganisation générale de circulation atmosphérique avec un passage du mode de NAO positive à négative (Olsen et al., 2012 ; Magny et al., 2013) qui modifie le régime des pluies sur le continent.

CHAPITRE V.

Variabilité climatique de l'Holocène tardif en Andalousie, dans le sud de l'Espagne déduit de l'étude de spéléothème de la grotte de Nerjà

Ce chapitre est rédigé sous forme d'article en anglais, en vue d'une soumission prochaine. Ci-dessous, une synthèse rédigée en français présente les idées qui y sont développées.

Les traceurs géochimiques mesurés dans des stalagmites aragonitiques bien datées du sud de l'Espagne sont utilisés pour reconstituer la variabilité climatique de l'Holocène tardif entre 4,60 et 0,34 kans BP dans la région ouest de la Méditerranée.

Le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et les éléments traces Al, Li et Rb ont permis d'identifier les périodes de forte contribution du sol dans la composition du spéléothème ainsi que des changements de couvert végétal au-dessus de la grotte.

De plus, les variations de concentrations en U et en Sr ont été interprété comme des marqueurs de « prior aragonite precipitation », phénomène plus important durant les périodes sèches et se traduisant par des teneurs plus faibles en U et Sr, ici entre $4,54 \pm 0,057$ et $2,10 \pm 0,591$ kans et entre $0,71 \pm 0,124$ et $0,34 \pm 1,600$ kans (Petite période glaciaire). Durant les périodes plus humides, ce phénomène diminue et correspond à des teneurs plus élevées en U et en Sr, ici de $1,71 \pm 0,075$ à $0,71 \pm 0,124$ BP (Dark age et période médiévale).

Le $\delta^{13}\text{C}$ et le fractionnement des terres rares (LREE/HREE et Ce*) sont liés à l'activité du sol et permettent d'identifier deux épisodes d'activité accrue dans le sol, l'un centré autour de 3,16 kans BP à l'âge du bronze et l'autre centré autour de 1,60 kans BP pendant la période ibérique romaine humide.

Descriptions des archives du site

	Stalagmites	Roche-mère	Sols
Longueur	Stm9a: 7cm Stm9b: 4.5cm		
Couleur, aspect	Alternance de parties grises translucides et de parties blanches opaques	GN16-10 : grise, patine extérieure grise à marron, cassure fraîche grise GN16-11 : rouge, présence de clastes, composition hétérogène	Sédiment intérieur : prélevé à l'intérieur de la grotte, près du lieu d'échantillonnage des stalagmites (José-Luis Sanchidrian). Couleur grise Sol-extérieur : Prélevé à l'extérieur de la grotte à la perpendiculaire au-dessus de l'emplacement des stalagmites. (José-Luis Sanchidrian) Couleur brun foncé
Minéralogie	Aragonite	GN16-10 : Calcite, dolomite GN16-11 : dolomite	
Age	Stm9a : 8 points de datation U-Th et ¹⁴ C ; Stm9b : 6 points U-Th et ¹⁴ C		

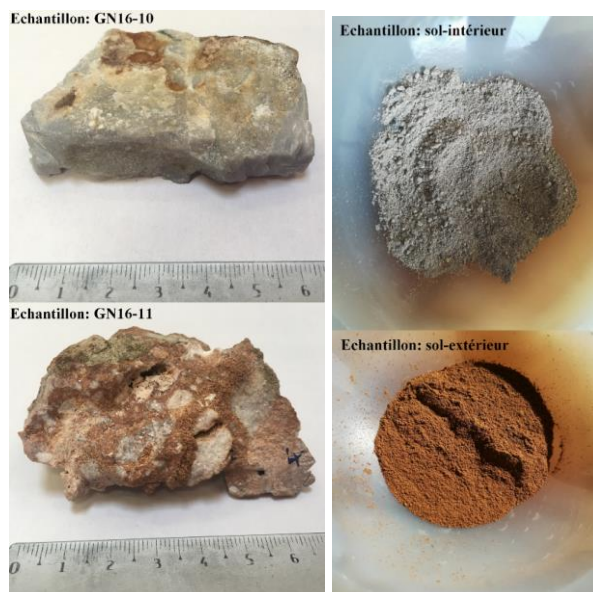
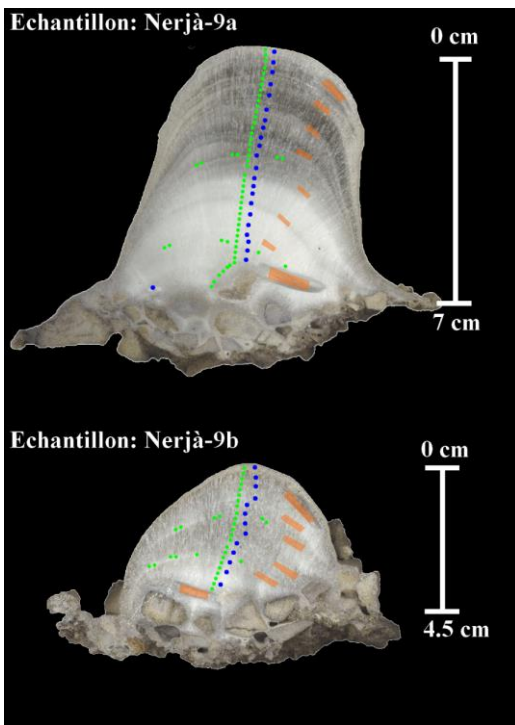





Illustration des prélèvements pour les différentes analyses



-  Points de datation U-Th
-  Tracé de prélèvement pour les éléments trace et l'isotopie du strontium
-  Tracé de prélèvement des isotopes stables carbone et oxygène

Late Holocene climate variability in Southern Spain inferred by speleothems from Nerjà cave

Authors: L. Drugat, E. Pons-Branchu, H.Valladas, E. Douville, D. Blamart, C. Cisnéros, J.L Sanchidrian, L.Bordier, L.Foliot

ABSTRACT

Geochemical tracers measured in well dated aragonitic stalagmites from southern Spain are used to reconstruct late Holocene (4.60 to 0.34 kyr BP) climate variability in the west Mediterranean region. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and trace element derived from detrital input (Al, Li, Rb ...) allow to identify periods with high soil contribution for the speleothem composition. The period, between 2.99 ± 0.428 to 2.10 ± 0.346 kyr BP is interpreted to be the beginning of a wet period (Iberian roman humid period), without still a vegetation cover (higher $\delta^{13}\text{C}$, low LREE/HREE).

U and Sr content variations were linked to prior aragonite precipitation, more important (low U and Sr content) during dry periods, here between 4.54 ± 0.057 and 2.10 ± 0.591 kyr and 0.71 ± 0.124 to 0.34 ± 1.600 kyr BP (Little Ice Age) and less important (high U and Sr content) during the wet period from 1.71 ± 0.075 to 0.71 ± 0.124 kyr BP (Dark age and medieval climate).

$\delta^{13}\text{C}$ and rare earth element fractionation (LREE/HREE and Ce*) are linked to soil activity and allow to identify two episodes with enhanced soil activity one centered around 3.16 kyr BP during the bronze age and one centered around 1.60 kyr BP during the Iberian roman humid period. These tracers also permitted to identify the 4.2 kyr BP dry event.

V.1. INTRODUCTION

Located at the confluence between high and low latitudes, the Mediterranean basin is subject to both the European climate of mid-latitudes with the atmospheric and oceanic influence of the North Atlantic region (Nieto & Rodríguez-Puebla, 2006; Beghin et al., 2016) but also to the influence of subtropical regions via African and Asian monsoons due to the migration of the intertropical convergence zone (ITCZ) (Lionello et al., 2006; Fletcher et al., 2010; Rodrigo-gámiz et al., 2011). Different studies have taken interest on the late Holocene, around the Mediterranean through marine cores (e.g. Rodrigo-gámiz et al., 2011; Chabaud et al., 2014; Cisneros et al., 2016; Margaritelli et al., 2016), lake records (e.g. Valero-Garcés et al., 2006; Martín-Puertas et al., 2008; Martín-Puertas et al., 2009; Zielhofer, et al., 2017) or speleothems (e.g. Martin-Chivelet et al., 2011; Domínguez-villar, 2013; Walczak et al., 2015; Ruan et al., 2016). Generally, the late Holocene has been described as a

cooling period due to the decrease of summer insolation in the northern Hemisphere (Cacho et al., 2001; Scaffi et al., 2001; Wanner et al., 2008). However, some heterogeneity on Late Holocene climate reconstructions and the precise timing of the different periods around the Mediterranean Basin still exist. For instance, the temperature increases during the medieval warm period identified in terrestrial records was associated to a cooling trend in marine cores close to Minorca (Cisneros et al., 2016). One of the difficulties is that reconstructions based on pollen or sedimentological records from lakes or costal marine zones are in some cases modified by human activities (cultures, pastoralism, water drainage or demographic pressure), mainly since the roman period (e.g. Reale & Dirmeyer, 2000.; Carrión et al., 2010; Corella et al., 2013; Ramos-Román et al., 2018).

We present the study of two speleothems from Nerjà's cave that grew during the late Holocene.

Trace elements, including the poorly studied rare earth elements, and isotopic composition of strontium, oxygen and carbon are discussed for environmental reconstructions, including the influence of soil weathering or the transition between dry/wet climate. These reconstructions are then compared to regional or hemispheric climatic records in order to discuss the distinction between local or regional forcing.

V.2. REGIONAL SETTING

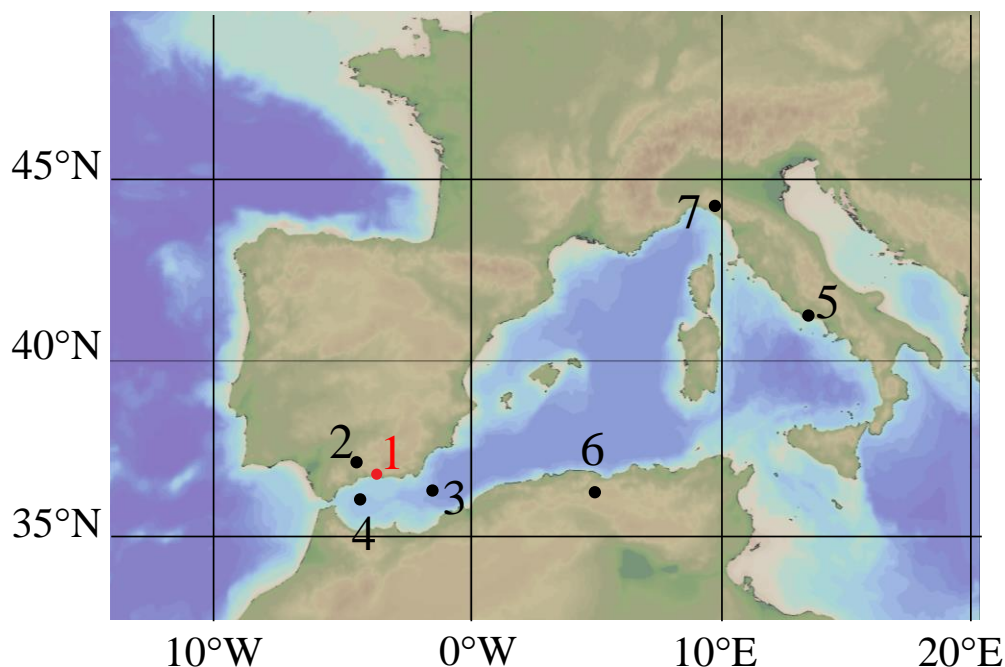


Figure V- 1: Geographical map of the south-west Europe and North Africa with location of the studied site and the records used for comparison (ocean data view (Schlitzer, 2015)). 1: Nerja cave (this study); 2: Zoñar lake (Martín-Puertas et al., 2009); 3: TTR300G core (Martín-Puertas et al., 2010); 4: ODP976 core, Alboran sea (Martín-Puertas et al., 2010); 5: Core SW104-C5, Tyrrhenian sea (Margaritelli et al., 2016); 6: Gueldaman cave (Ruan et al., 2016); 7: Renella cave (Drysdale et al., 2006).

The Nerjà cave is located in the south of Spain at around 60 kilometers from Malaga and 1 km far from the Mediterranean Sea. It is formed in a 500 meters thick, dolomitic carbonate formation, from the Triassic period. The beds where the cave develops are nearly horizontal and the carbonate formation is underlain by a thick sequence of schists, mostly Palaeozoic in origin. The bedrock and soil, has been characterized as very rich in organic matter content above the cave, and the dolomitic formation is highly fractured and partly plugged by carbonate or clays (Batiot et al., 2003). The soil cover is scarce and patchy, rarely exceeding 15 cm thick. The present-day vegetation consists mainly in shrubs and pine trees with mainly xerophytic plants (Benavente et al., 2011).

Southern Iberia is known to be a seismically active area, since it is the convergence zone between Eurasian and African plates and certain number of seismic and tsunamis events have been documented during the Holocene (e.g. Luque et al., 2002; Silva et al., 2005; Gràcia et al., 2010; Silva et al., 2015).

The climate of the area is Mediterranean with a mean annual temperature of 18.5°C and 534 mm of precipitation (90% of them happening during the winter) (Walczak et al., 2015, AEMET).

Nerjà cave is a very large (surface of ca. 35 484 m² and length of ca. 4843 m) touristic cave, and has two levels. Previous studies of this cave include: i) prehistoric occupations and illuminations (e.g. Medina-Alcaide et al., 2015), parietal art and their dating (Sanchidrián, 1994; Sanchidrián et al., 2017; Valladas et al., 2017), hydrology and water infiltration (Batiot et al., 2003.; Benavente et al., 2011) or climatic reconstructions using speleothems study (Walczak et al., 2015; Tortosa et al., 2002; Jordá Pardo et al., 2012). None of the previous studies were focused on the late Holocene climate.

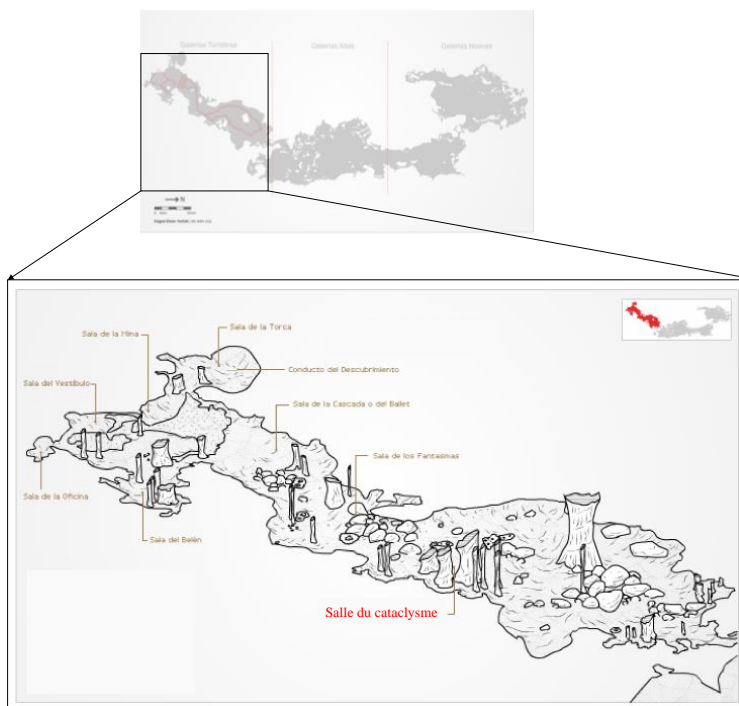


Figure V- 2: Image tirée du site de la Fondation de la grotte de Nerjà (Fundacion, 2017)

V.3. MATERIAL AND METHODS

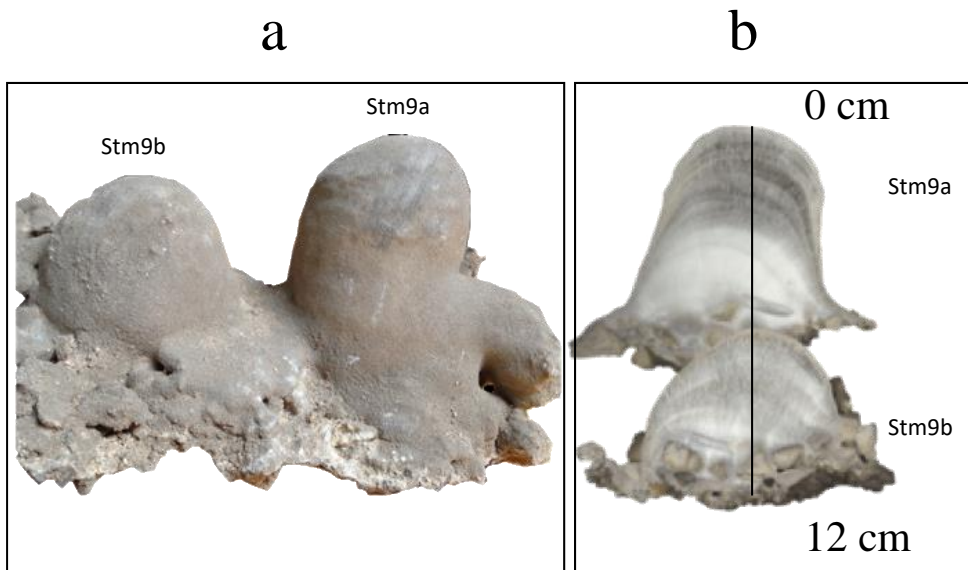


Figure V- 3: Pictures of the two stalagmites used in this study. (a) general view of the two specimens (stm9a and stm9b) and (b) corresponding cross sections showing the internal structures of the speleothems.

Two stalagmites have been collected in 2016 in the lower level of the cave, in the cataclysm room. The first one (Stm9a) is 7 cm high and displays a color change at 3.5 cm from the top: lower part is mainly white while upper part is darker. The second stalagmite (Stm9b) is 5 cm high and displays alternation between white opaque levels and grey translucent levels.

X-ray diffraction analysis allowed to identify aragonite for both facies in the two stalagmites, although a few amounts of calcite was detected during the analysis, it can be explained by recrystallization during the sampling or by heating during the samples preparation while crushing. Above the cave, one soil sample (Nerjà-soil) and two bedrock samples (GN16-10: bedrock 1 and GN16-11: bedrock 2) were collected. The bedrock 1 is grey while bedrock 2, more altered, is red with some white clasts (see supplementary material).

V.3.1. U/Th analysis

14 samples were cutted using diamond micro saw along the growth axis of the stalagmites (8 for Stm9a and 6 for Stm9b) for U/Th analysis.

Between 50 and 200 mg of aragonite were cut for each sample. They were dissolved with diluted hydrochloric acid in beakers where a weighed amount of a ^{229}Th , ^{233}U and ^{236}U spike had been added. After iron co-precipitation, uranium and thorium fractions were separated and purified using a U-teva resin (Eichrom technology) in nitric media.

The detail of U-Th separation and purification can be found in (Pons-Branchu, et al., 2014).

The U and Th isotopic compositions were then analyzed on the Thermo Neptune Plus multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS) fitted with a jet interface and an aridus desolvating system, at the Laboratoire des Sciences du Climat (LSCE, France). For U and Th mass fractionation correction, we used the exponential law (normalized to the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope ratio of 137.88, (Cowan & Adler, 1976)) and standard/sample bracketing.

^{230}Th and ^{234}U were measured on the axial electron multiplier, in jumping mode, while ^{229}Th , ^{232}Th , ^{233}U , ^{236}U , ^{235}U and ^{238}U were measured on Faraday cups. In order to measure all the isotopes during the same sequence, U and Th fractions were mixed in sufficient proportions to be able to measure the signal at mass 229 and 233 between 2 and 30 mV and ^{238}U between 3 and 15 V on a Faraday cup. Raw data were corrected for peak tailing, hydride interference and chemical blank.

V.3.2. Trace elements analysis

30 samples were collected along the growth axis of both stalagmites, 8 samples from the two different pieces of the bedrock and 1 from the soil sample.

For the bedrock and the stalagmites, 5 to 8 mg of powder were extracted using a stainless-steel micro drill with a diamond tip. Trace-grade HNO_3 and Milli-Q water were systematically used for dissolutions and dilutions. The samples were dissolved in 0.5N HNO_3 , and diluted to obtain solutions containing 100 ppm of calcium. Finally, they were centrifuged in order to eliminate possible particles like clay that can plug the nebulizer. The analysis was performed with a Quadrupole ICP-MS (ICP-QMS) XseriesII Thermo Fischer Scientific at the LSCE, Gif/Yvette, France. The analytical protocol was based on standard addition method for Ca- 100 ppm solutions at 0.5 N HNO_3 (Rosenthal et al., 1999; Harding et al., 2006; Bourdin et al., 2011).

Isotopes used in this study to determine elementary concentrations are ^7Li , ^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{55}Mn , ^{85}Rb , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{137}Ba , ^{138}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{168}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{238}U .

A standard at Ca-100 ppm was analysed every 10 samples to correct the long-term drift for each mass. All the samples were analysed in a random order, TE concentrations and their associated uncertainties at 95% of confidence were verified and validated by analysing three SRM carbonates referenced JCP-1 (aragonite coral), JCT-1 (aragonite giant clam), or calcite BAM (Bourdin et al., 2011 ; Case et al., 2010). Relative precision is of 1–3% for alkali metals and uranium and 5 % for Y and Mn and about 10 % for REE within CaCO_3 (bedrock and stalagmite).

Soil samples were sieved in 3 different granulometric sizes: i) Nerjà-soil < 2mm; ii) 2mm > Nerjà-soil > 63 microns; iii) Nerjà-soil < 63 microns.

They were then slightly grinded and 100 mg of each was weighed and put in Teflon bottles for mineralization, the protocol's details can be found in (Le Pape et al., 2012; (Froger et al., 2018).

V.3.3. Stable isotopes analysis

The samples were drilled along the growth axis center with a dental drill (0.5 mm diameter) in order to collect around 100 micrograms. Then 76 carbonates samples were analyzed with a VG-OPTIMA mass spectrometer (LSCE, Gif-sur-Yvette) after 105% orthophosphoric acid reaction at 90 °C. "Classical Hendy tests" (Hendy et Wilson, 1968; Schwarcz, 1986) were performed on 21 samples coming from 4 layers to check for lateral isotopic variation along the laminae. The data are expressed in the conventional delta notation (δ) relative to the V-PDB and the analytical error is 0.08 ‰ for O and 0.05 ‰ for C (2σ).

V.3.4. Strontium isotopes analysis

Around 10 to 20 mg of powder were collected for 11 samples of Nerjà's stm9a and stm9b stalagmites, four of bedrocks GN16-10 and GN16-11, one from each of the granulometric fractions of the soil sample and finally, two water samples (ca 6-7 ml for each analysis) from two different parts of the cave close to samples location (Sala de los organos and Sala del fantasmas). Water samples were duplicated in order to test reproducibility of the chemistry and measurement. Stalagmites and bedrocks samples were dissolved in HNO₃ 3N while a fraction of previously dissolved soil samples (see section 2.2) and water samples were dried and dissolved in HNO₃ 3N. Sr fractions were purified on Sr-Spec columns (Pin et al. 1994). Analyses were performed on the Thermo Neptune Plus multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS) at the Laboratoire des Sciences du Climat (LSCE, France).

V.4. RESULTS

V.4.1. U/Th ages

Cm from top	[²³⁸ U] ppm	[²³² Th] ppb	(²³⁰ Th/ ²³⁸ U)	(²³⁰ Th/ ²³² Th)	Corrected ages (kyr BP)	δ ²³⁴ U _i
9a						
0.50	7.63 ± 0.06	0.630 ± 0.005	0.0048 ± 0.00006	177 ± 2.1	0.438 ± 0.009	26.4 ± 1.1
1.00	8.76 ± 0.07	0.337 ± 0.003	0.0068 ± 0.00004	542 ± 3.5	0.658 ± 0.007	27.7 ± 1.7
1.70	9.56 ± 0.08	0.255 ± 0.002	0.0091 ± 0.00005	1046 ± 5.3	0.905 ± 0.007	25.7 ± 0.8
2.60	9.15 ± 0.07	0.247 ± 0.002	0.0111 ± 0.00006	1263 ± 7.3	1.121 ± 0.008	28.5 ± 1.0
3.50	8.35 ± 0.07	0.692 ± 0.005	0.0138 ± 0.00008	509 ± 3.0	1.407 ± 0.013	25.7 ± 1.1
4.40	9.69 ± 0.08	0.199 ± 0.002	0.0146 ± 0.00005	2177 ± 6.7	1.495 ± 0.007	26.9 ± 1.3
5.00	8.77 ± 0.07	0.199 ± 0.002	0.0149 ± 0.00005	2008 ± 7.2	1.529 ± 0.009	25.7 ± 1.4
6.0	9.83 ± 0.08	0.479 ± 0.004	0.0160 ± 0.00014	1005 ± 8.7	1.645 ± 0.018	26.7 ± 0.9
9b						
0.50	3.03 ± 0.02	0.910 ± 0.007	0.0207 ± 0.00012	212 ± 1.2	2.148 ± 0.024	26.7 ± 1.0
1.25	3.28 ± 0.03	0.751 ± 0.006	0.0228 ± 0.00023	305 ± 3.0	2.366 ± 0.034	31.2 ± 1.3
2.15	3.32 ± 0.03	1.05 ± 0.008	0.0248 ± 0.00012	240 ± 1.2	2.584 ± 0.025	27.2 ± 1.0
2.90	2.43 ± 0.02	0.898 ± 0.007	0.0263 ± 0.00057	217 ± 4.7	2.743 ± 0.075	27.7 ± 1.2
3.50	1.50 ± 0.01	0.934 ± 0.007	0.0358 ± 0.00044	175 ± 2.1	3.777 ± 0.069	26.9 ± 1.1
4.50	1.69 ± 0.01	0.702 ± 0.006	0.0405 ± 0.00061	298 ± 4.5	4.312 ± 0.083	25.1 ± 1.0

Tableau V- 1: U and Th contents, isotopic ratios and ages for stm9a and stm9b stalagmites. Ages are expressed in kyr BP (before 1950) and are corrected from detrital ²³⁰Th ages using (²³⁰Th/²³²Th)₀ = 1.5 ± 50%). δ²³⁴U_i is the δ²³⁴U at initial time (using ²³⁰Th/²³⁴U ages). Uncertainties are given at 2σ.

The uranium (²³⁸U) concentrations range between 1.50 ± 0.01 and 9.69 ± 0.08 ppm, while the ²³²Th concentrations range between 0.199 ± 0.002 and 1.05 ± 0.008 ppb (Tableau V- 1). The ²³⁰Th/²³²Th ratio ranged from 175 ± 2 to 2177 ± 7, indicating a very low proportion of detrital thorium. Ages are reported as kyr BP “before 1950”. Stalagmite Stm9b is the oldest with ages between 4.31 ± 0.08 and 2.15 ± 0.02 kyr BP and Stm9a is the youngest with ages between 1.650 ± 0.018 and 0.438 ± 0.009. As their growth follow each other, they are considered as only one stalagmite for the chronological model and the interpolated ages. The chronological model was constructed independently for each stalagmite using the MOD-AGE software (Hercman & Pawlak, 2012) which is based on the corrected ages. Hence, the Nerjà record (between 4.65±/-0.57 to 0.30±/-1.89 kyr BP covers seven periods of archaeological changes often related to major climatic changes (Copper age, Bronze Age, Iron Age, Roman Period, Dark Age, Medieval Age and Little ice age) clearly identified in the Mediterranean region. However, as (Cisneros et al., 2016; Margaritelli et al., 2016) underlined, the limits for these periods can vary around the Mediterranean basin.

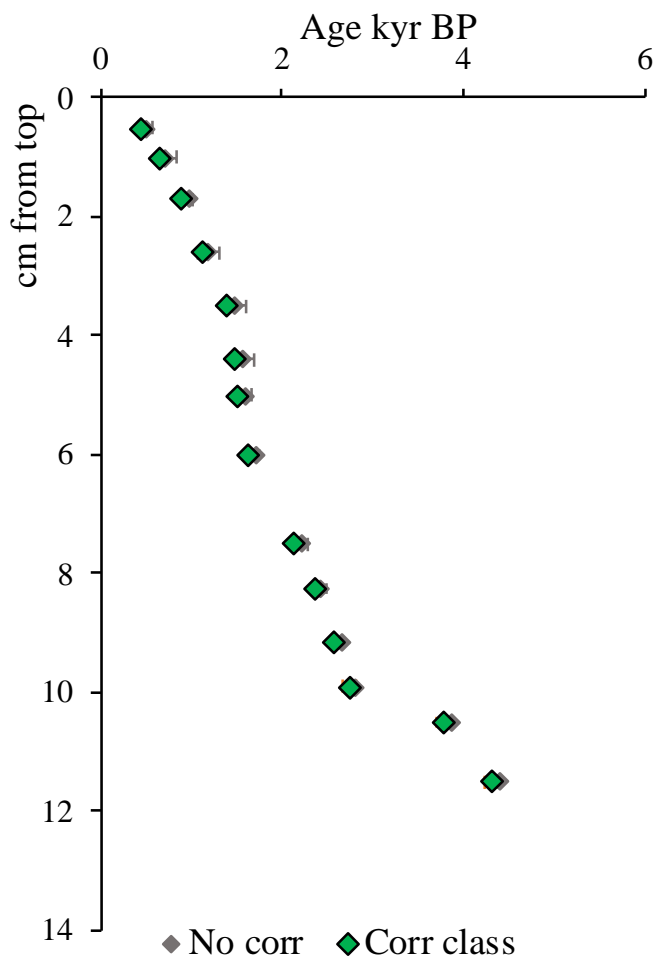


Figure V- 4: Chronological model of the stm9a and 9b speleothems. Grey diamonds are the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dates with no correction and green diamonds are the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ corrected with classical method (see text for details). Uncertainties are given at 2σ .

The reason why the stalagmite 9b stopped growing at 2.10 kyr BP, to be replaced by the growth of stalagmite 9a next to it, is unknown. However, some studies in the area have underlined well-known events of earthquakes and tsunamis during the Holocene and more precisely, it can be suggested, that the widespread regional events identified between 2300 and 2000 yr BP (Luque et al., 2002; Silva et al., 2005; Gràcia et al., 2010) may be at the origin of this small re-routing of water in the karst.

The growth rate has a mean value of 0.044 mm/yr on the entire record with a maximum rate for the 1.821 ± 0.161 and 1.469 ± 0.067 kyr BP. The higher growth rate periods, correspond to the white parts of the stalagmites, while lower growth rate correspond to darker parts (Figure V- 5). This could be due to a change of crystallography with a more compact aragonite during low water supply and a less compact aragonite during fast precipitation.

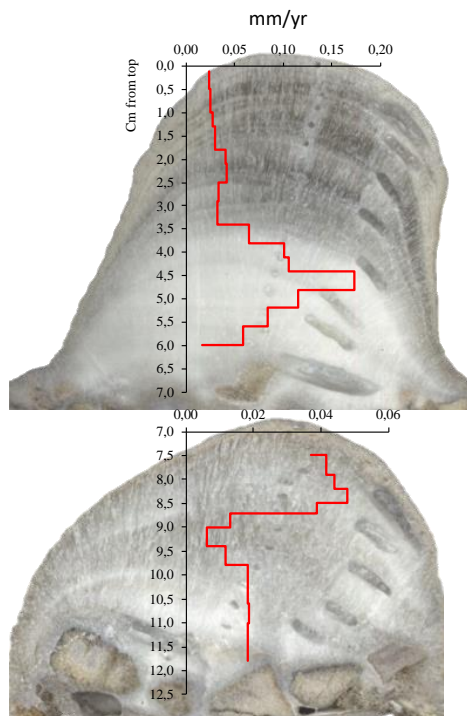


Figure V- 5: Growth rate compared with colored changes in Stm9b and Stm9a

V.4.2 Trace elements

In the stalagmites, Li concentrations are comprised between 0.02 and 0.36 ppm with a mean value of 0.10 ppm, Rb varies between 0.0081 and 0.0707 ppm with a mean value of 0.026 ppm, Al content vary between 4.07 and 67.34 ppm with a mean value of 19 ppm, Sr concentrations range from 312.6 and 499.6 with a mean value of 435.3 ppm, Ba content varies from 30.12 to 43.88 ppm with a mean value of 38.94 ppm and finally U concentrations vary from 0.71 to 11.32 ppm with a mean value of 6.09 ppm (Figure V- 6). The sum of rare earth elements (SumREE) vary between 0.87 and 34.87 ppb with an extra value of 206.29 ppb and a mean value of 14.28 ppb. La concentrations (light REE) range from 0.06 ppb to 7.07 and the Lu concentrations (heavy REE) from 0.015 ppb and 1.42 ppb (Figure V- 6). The REE concentrations quantified in stm9a and 9b, the bedrock and the soil were normalized to the North American Shale Composite (NASC) concentrations (Gromet et al., 1984) in order to smooth the concentration variations that are not related to Earth surface processes (Bourdin et al., 2011). Li display a high correlation with Mg, Al, Mn and Rb on the entire record (respectively $r^2=0.92$, $r^2=0.92$, $r^2=0.85$ and $r^2=0.78$). The REE display a high correlation with Al ($r^2=0.82$) and with Mn ($r^2=0.85$). Sr and U display a high correlation with a $r^2=0.60$ (see supplementary material for all the correlation plots).

The two bedrock and soil samples display heterogeneous trace elements content. Their mean values are summarized in table 3.

	Li (ppm)	Mg (ppm)	Al (ppm)	Mn (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)	U (ppm)	SumREE (ppb)
GN16-10 (bedrock 1)	1.04	223.75	25.59	192.50	0.076	168.62	2.46	0.82	88
GN16-11 (bedrock 2)	0.67	91.77	482.81	114.21	0.28	106.37	14.97	0.37	561
Nerjà- soil<2mm	18.11	83088.02	33805.97	576.37	44.03	103.57	141.74	2.77	5929
2mm>Nerjà -soil>63µm	15.66	92339.21	29102.32	526.46	36.14	104.04	117.80	2.67	4923
Nerjà-soil <63 µm	36.05	36823.54	68575.16	894.05	95.89	111.84	276.41	3.33	12381

Tableau V- 2: Trace elements and rare earth elements concentrations in the bedrock and soil samples

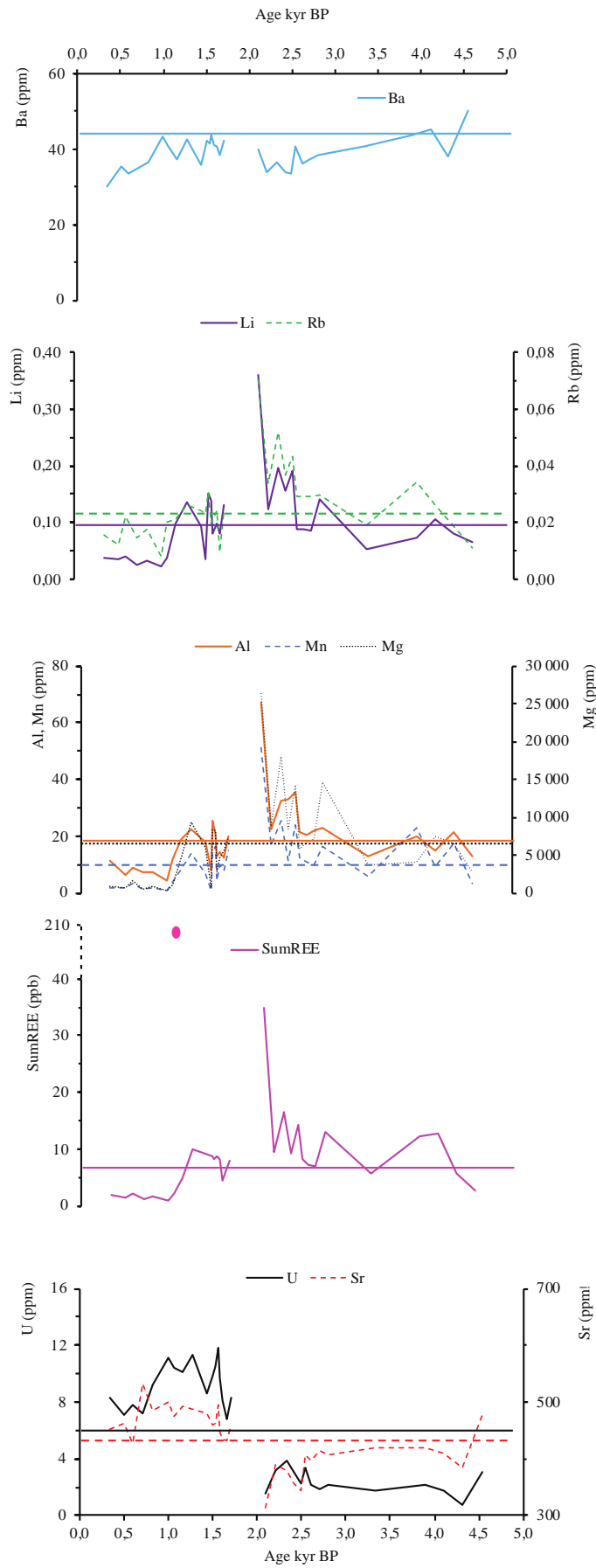


Figure V- 6: Trace elements and rare earth elements variations in stalagmites 9a and 9b.

V.4.3 Stable isotopes

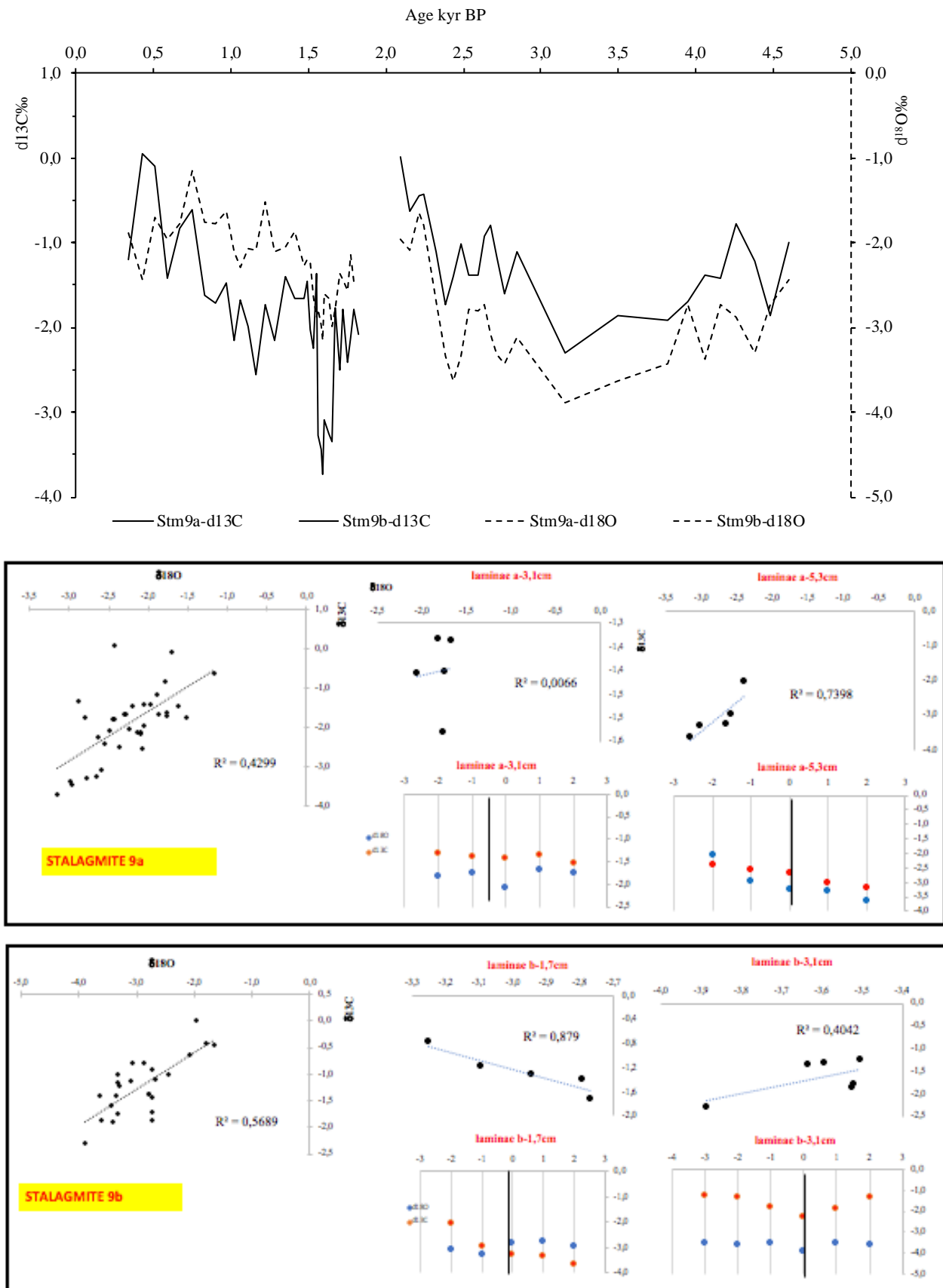


Figure V- 7: $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ variations in 9a and 9b stalagmites and Hendy test for the 4 laminae analyzed.

The temporal resolution of these stable analysis depending on the growth rate of the stalagmite is comprised between 335 years for the slowest growth period and 11 years for the fastest.

The $\delta^{13}\text{C}$ varies between -3.72 ‰ and 0.06 ‰ and the $\delta^{18}\text{O}$ varies between -3.89 ‰ and -1.16 ‰ with higher values for the youngest part of Stm9b and Stm9a (Figure V- 7). On the entire record, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ are not correlated ($r^2=0.05$). This correlation was also tested on 4 individual growth laminae and revealed strong correlation in 2 cases (r^2 sup 0.7) but with no sign of consistent enrichment along the laminae tested. Thus, the kinetic fractionation hypothesis was not retained (see annexe 6).

The $\delta^{18}\text{O}$ displays a lower mean value in the Stm9b (-2.91‰) than in Stm9a (-2.25‰) whereas the $\delta^{13}\text{C}$ mean value is higher in Stm9b (-1.22‰) than in Stm9a (-1.93‰).

V.4.4 Strontium isotopes

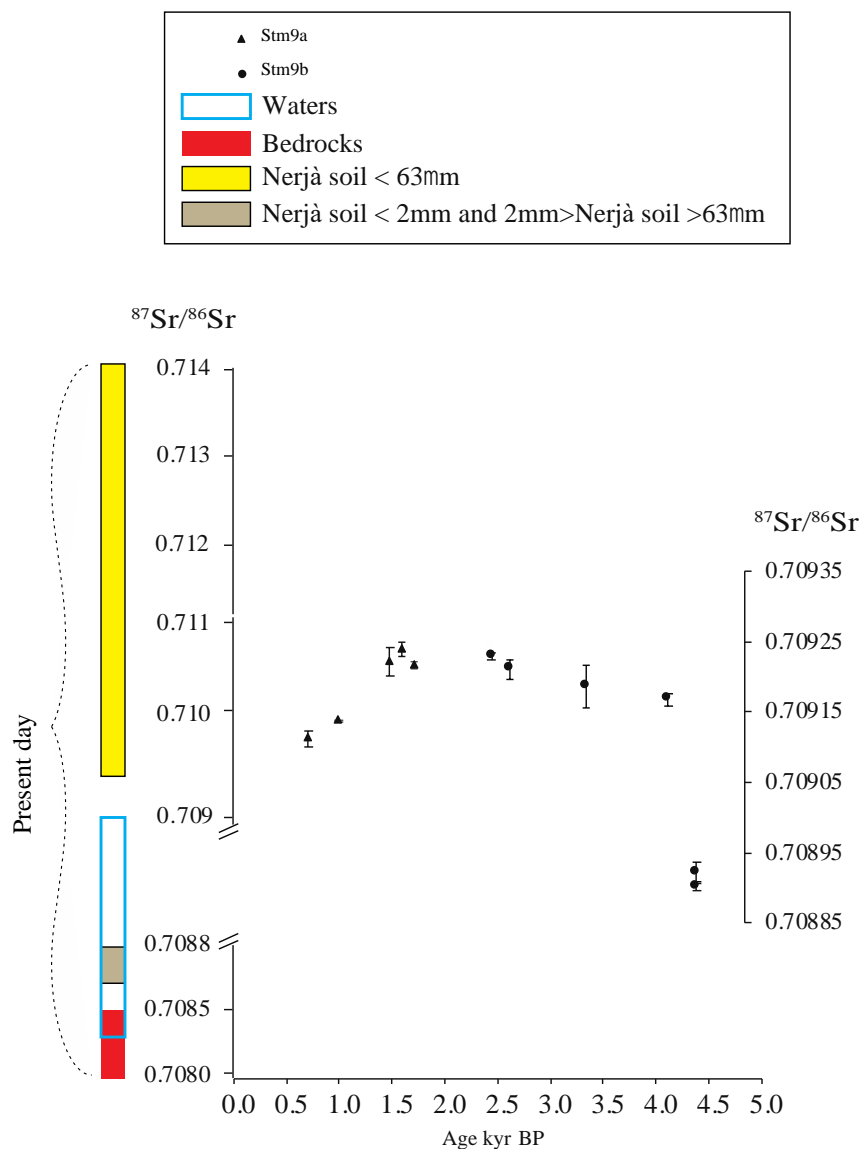


Figure V- 8: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ on stalagmites stm9a and stm9b, on the bedrock, soil and water samples. B: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the two stalagmites

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios range between 0.70890 ± 21.1 ppm and 0.70924 ± 26.8 ppm within the stalagmites, those of the bedrock between 0.70807 ± 24.3 ppm and 0.70847 ± 24.3 ppm (Figure V- 8). Soils values range between 0.71034 ± 28.7 ppm and 0.71375 ± 28.5 ppm (for the finest granulometry) and values for the water between 0.70835 ± 22.8 ppm and 0.70902 ± 43.1 ppm. Sr isotopic composition is the highest for the finest fraction, with values closed to the Saharan dust ones (Krom et al., 1999). Data for the replicate analysis of water sample are identical. Within the two speleothems, the ratio is above the mean value (0.70914) for the interval 4.11 to 1.48 kyr, and lower for the beginning of the sequence (around 4.38 kyr) and at the top (1.00 to 0.71 kyr).

	Age kyr BP	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Err (ppm)
Stm9a	0.713	0.70911	28.28
	0.996	0.70914	24.97
	1.482	0.70922	29.43
	1.597	0.70924	24.83
	1.713	0.70922	26.01
Stm9b	2.440	0.70923	34.75
	2.614	0.70921	26.46
	3.332	0.70919	27.89
	4.109	0.70917	28.74
	4.376	0.70890	28.75
	4.376	0.70891	24.25

	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Err (ppm)
GN16-10-1	0.70807	21.20
GN16-10-2	0.70809	25.03
GN16-11-1	0.70847	27.99
GN16-11-2	0.70830	27.06
Nerjà-soil<2mm	0.71088	28.67
2mm>Nerjà-soil>63µm	0.71034	28.69
Nerjà-soil <63µm	0.71375	28.55
Water (Sala de los organos)	0.70901	32.90
Water (Sala del fantasmas)	0.70836	22.76

Tableau V- 3: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in Stm9b, Stm9a, bedrock and soil

V.5. DISCUSSION

V.5.1 Trace elements (Al, Li, Rb, Mn, Mg) and Sr isotopes: soil contribution/weathering

Trace element content variation within speleothems is usually linked with change in their concentration in percolating water (due to dissolution process changes, water flux or different contribution of multiple sources) or to the modification of their incorporation due to environmental parameters or prior calcite/aragonite precipitation (e.g. Gascoyne 1983; Roberts et al., 1998; Fairchild et al., 2000; Zhou et al., 2008; Bourdin et al., 2011; Hartland et al., 2012; Zhou et al., 2012). Further information can be given by the isotopic composition of strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio informs about Sr source contribution changes (including bedrock, detrital material and exogenic source) or source mixing, leaching events (e.g. Banner et al., 1996; Bar-Matthews et al., 1999; Frumkin & Stein, 2004; Gabitov & Watson, 2006; Fairchild & Treble, 2009; Hori et al., 2013; Goede, 1994; Goede et al., 1998; Verheyden et al., 2000; Zhou et al., 2009; Zhou et al., 2011).

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios measured for the two stalagmites are comprised between the values measured for the bedrock (low values) and those of the soil (highest ratios) (Figure V- 8). Thus, the period with high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the two stalagmites, between ca 4.11 and 1.48 kyr BP and with maximal ratios between around 2.61 and 1.48 kyr, indicates a high (in the whole period) or very high (for the shortest interval) soil contribution for Sr source, and the periods with lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (at the very beginning of the record around 4.38 kyr and at the top between 1.00 to 0.71 kyr) a higher contribution of Sr from the bedrock.

Al (and Li, Mg, Mn, Rb) display a contrasted trend, with low variability (and values close to mean content) for the beginning of the record (from the beginning to 2.54 kyr BP), a marked increase during the period 2.54-2.10 kyr, a return to mean value between 1.71 to 1.16 kyr (lack of record for the period 2.10-1.71 kyr BP) and a period with very low values between 1.00 and 0.30 kyr BP (corresponding to the top of the speleothem) (Figure V- 9). The strong increase of Al (and Li, Mg, Mn, Rb) corresponds to a stalagmite growth rate increase.

Al (and Li, Mg, Mn, Rb) display highest concentrations during the period with the highest $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (Figure V- 9). Considering that i) Al and Mn are known to be associated with particles and colloids and are deposited within speleothems during infiltration events (Borsato et al., 2007;

Hartland et al., 2012; Belli et al., 2017), that ii) alkalis (like Li and Rb) are easy to be mobilized during weathering process (Palmer & Edmond, 1989; Kisakürek et al., 2004; Millot et al., 2010a), and that iii) all these elements content are correlated, we deduce that their variations within stm9a and stm9b could be due to variation of soil contribution. Moreover, the highest $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (synchronous with these elements increase) was previously attributed to an enhanced soil contribution for this element, indicating a period with high soil weathering and enhanced trace element associated with particles transfer toward epikarst and speleothems.

The relation between soil weathering associated with particles or colloids transport and climate is not direct and equal in all regions (depending on climate and geology). In one hand, one can assume that particles transport is favored during more humid periods, as it is the case for lakes records, with trace elements such as Al, Si, or Ti being considered as a proxy for flood events (e.g. Arnaud et al., 2005). In the other hand, particles and colloids transport from soil to epikarst could be mainly controlled by a low vegetation cover or a degradation of vegetation with no necessary flood event as evidenced in the Salamandre cave, Southern France (Drugat et al., submitted). The occurrence of “flushing events”, with the return to humid conditions just after drier periods with no/low vegetation is also possible, such as the event identified at Clamouse cave using $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratios (Plagnes et al., 2002). In the Nerjà record, the contemporaneity between Al (and Li, Rb, Mn, Mg) and growth rate increase between 2.54 and 2.10 kyr BP could suggest soil weathering due to a wet climate after dry period but this hypothesis is not straightforward as this relation is not confirmed in the entire record like between 1.82 and 1.51 kyr BP.

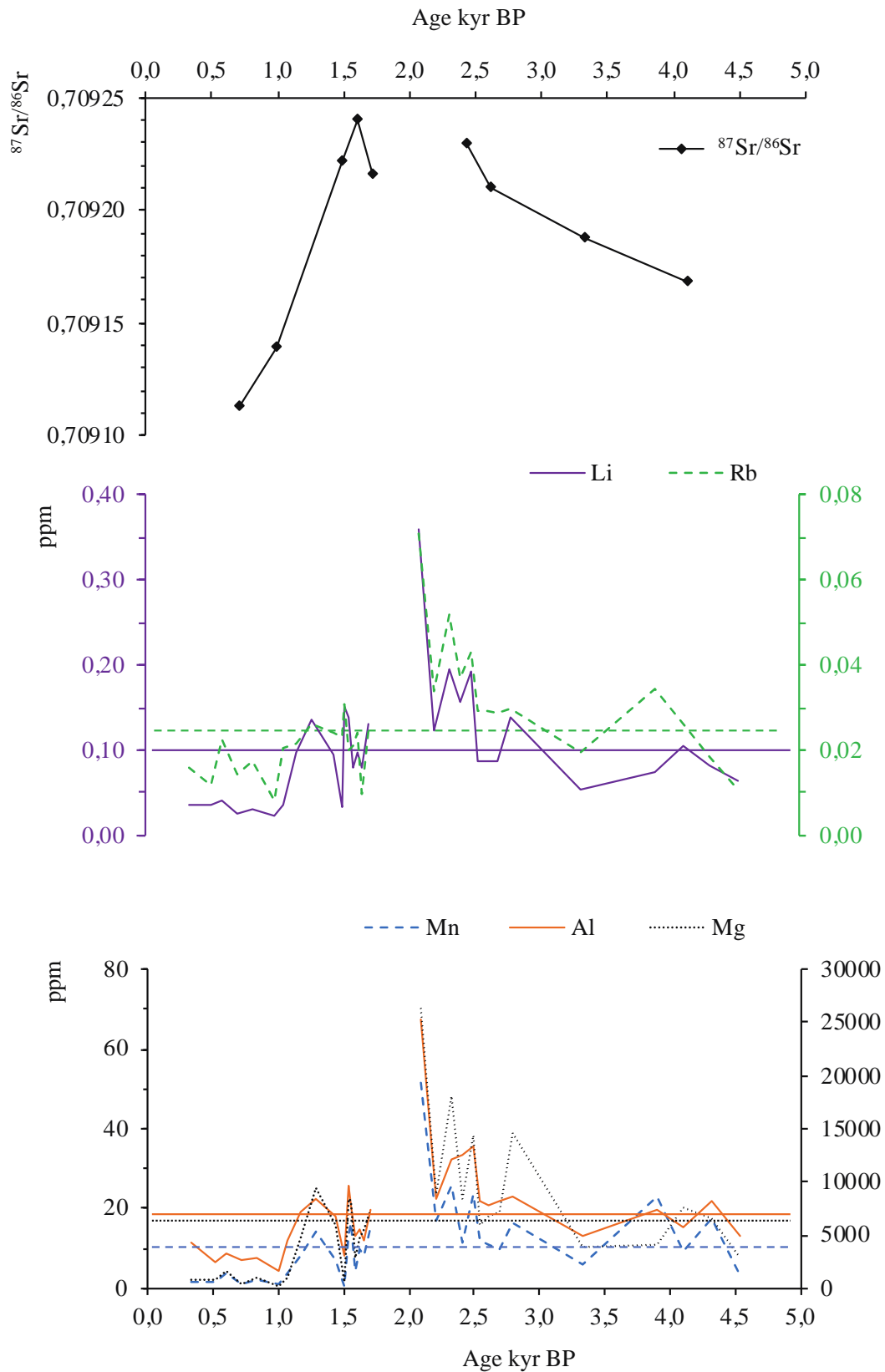


Figure V- 9: Sr isotopes variations compared with detrital elements concentrations (Li, Rb, Al, Mn, Mg). Horizontal lines correspond to the mean value of each element

However, some other elements like U and Sr display a different variability than the detrital elements (Al, Mg, Mn, Rb and Li), suggesting that another mechanism may trigger their concentration variations. It can be questioned if the absence or presence of soil and vegetation is the only parameter or if something else has to be considered.

V.5.2. Paleo-rainfall, vegetation reconstruction

Uranium, Strontium: PAP

Among the studied trace elements, Sr and U contents display very different variations from one stalagmite to another, with significantly lower concentrations in the oldest stalagmite (Stm9b) than in the youngest one (Stm9a), with a factor 1.5 for Sr and 10 for U. However, the Ba has the same mean concentration in the two stalagmites. This allowed to exclude a drastic change in the seepage water origin or pathway that could explain high U and Sr concentration change (Figure V- 10).

Uranium and strontium content display both the same trend, with low content in the Stm9b under their respective mean value between 4.54 and 2.10 kyr BP, followed by high content between 1.71 to 0.71 kyr BP at the beginning of Stm9a.

Prior aragonite precipitation (PAP) happens when aragonite precipitates in the epikarst, before that water reaches the cave, during dry context. For chemical element having partition coefficient between aragonite and water above one (like U and Sr), PAP leads to low concentrations of these elements and higher concentrations in speleothem are typically interpreted as reflecting enhanced infiltration during wetter context (low PAP) (e.g. Johnson et al., 2006; Fairchild & Treble, 2009; Wassenburg et al., 2016 and references therein).

Thus, U and Sr variation within Stm9a and Stm9b reflects dry climate between 4.54 and 2.10 kyr BP, humid conditions between 1.71 to 0.71 kyr BP and drier condition from 0.71 to 0.34 kyr BP (Figure V- 10).

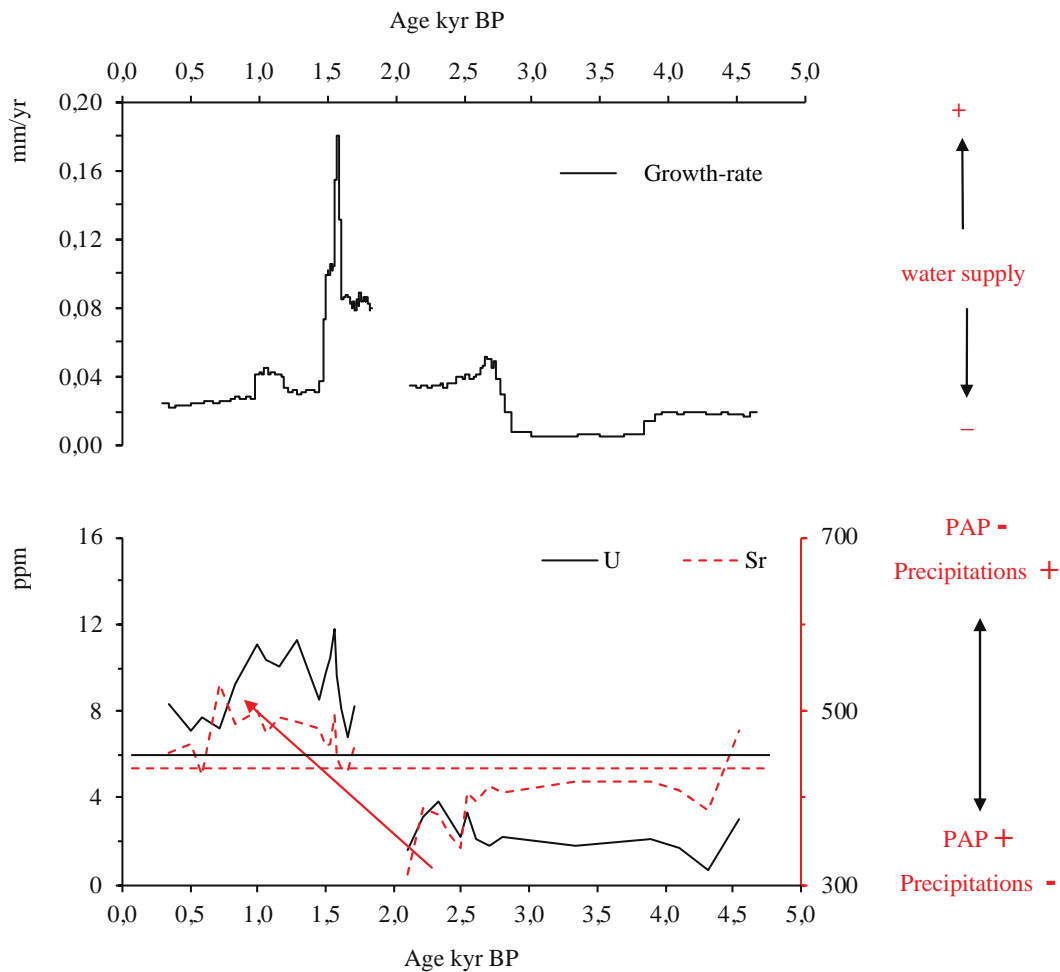


Figure V- 10: U and Sr concentration variations as markers of prior aragonite precipitation

$\delta^{13}\text{C}$ and rare earth elements

A previous study of Cisneros et al., 2011, at Nerjà's cave demonstrated that the $\delta^{13}\text{C}$ variations in speleothems result from the mixing between high $\delta^{13}\text{C}$ from the bedrock and low $\delta^{13}\text{C}$ from biogenic (from soil) CO_2 .

Four periods of higher than the mean value $\delta^{13}\text{C}$, suggesting less vegetation footprint and a major bedrock influence, are noticeable. Around 4.26 ± 0.268 kyr, from 2.99 ± 0.428 to 2.10 ± 0.346 kyr from 1.51 ± 0.035 to 1.35 ± 0.117 kyr and from 1.01 ± 0.092 to 0.34 ± 1.600 kyr. Two periods of lower values suggesting vegetation development and soil activity are identified between 4.16 ± 0.219 and 2.85 ± 0.331 kyr and between 1.82 ± 0.161 and 1.51 ± 0.035 kyr BP.

The rare earth elements are known to be sensitive to particles and/or organic matter transport and their main sources are generally soil and bedrock (e.g. Zhou et al., 2008; Fairchild & Treble, 2009; Pons-Branchu et al., 2014). At Nerjà cave, they are highly correlated ($r^2 = 0.82$ with Al and $r^2 = 0.85$ with Mn) with the detrital elements previously discussed (Al, Li, Rb, Mn, Mg see section 3.2)

implying that they are mostly transported with particles and colloids. Previous studies suggested that the increase of REE and Mn concentrations are related to enhanced weathering from soil or bedrock (e.g. Richter et al., 2004; Zhou et al., 2008; Pazand & Javanshir, 2013). In other cases, it has been suggested that their incorporation rate is controlled by crystallographic process and growth rate kinetics which are driven by climate (Bourdin et al., 2011). From REE data, two parameters can be discussed as palaeoclimatic indicators: the cerium anomaly (or Ce*) and the fractionation between light REE (LREE, corresponding to REE between La and Gd) and heavy REE (HREE, from Gd to Lu). The Ce exists as soluble Ce³⁺ under reducing conditions and as insoluble Ce⁴⁺ when it is oxidized. Ce oxidation can be traced by the Ce-anomaly (Ce*) that represents the deviation of Ce⁴⁺ compared to the other REE (REE³⁺ only): $Ce^* = (2 * Ce) / (La + Pr)$. During oxidative conditions, the Ce* is more negative. HREE have smaller ionic radius than the calcium, and are more incorporated during high growth rate periods (Bourdin et al., 2011) while the LREE have a bigger ionic radius. Hence, the LREE/HREE ratio should decrease during high growth rate period if the main control is crystallographic. In Nerjà's stalagmites, the opposite trend is observed, and the crystallographic control is put aside. The other possibility is fractionation during transport : the HREE are dominantly complexed by carbonate ions and transported as soluble complexes, whereas the LREE are more associated with particles and colloids (e.g. Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1992; Tanizaki et al., 1992; Zhou et al., 2008; Bourdin et al., 2011). The important increase of LREE/HREE ratio simultaneously with the minimal $\delta^{13}C$ and maximum growth rate period between 1.82 and 1.50 kyr BP (Figure V- 11) could thus, be attributed to short but very marked periods of vegetation bloom. The period with decreasing $\delta^{13}C$ and high LREE/HREE ratio ca 4.16 ± 0.219 and 3.50 ± 0.520 kyr BP could also correspond to a short period of biological bloom. The Ce anomaly display low values during these two short periods of high LREE/HREE ratio and low $\delta^{13}C$, indicating more oxidative conditions within the soil, and supporting the reconstruction of vegetative bloom within the soil.

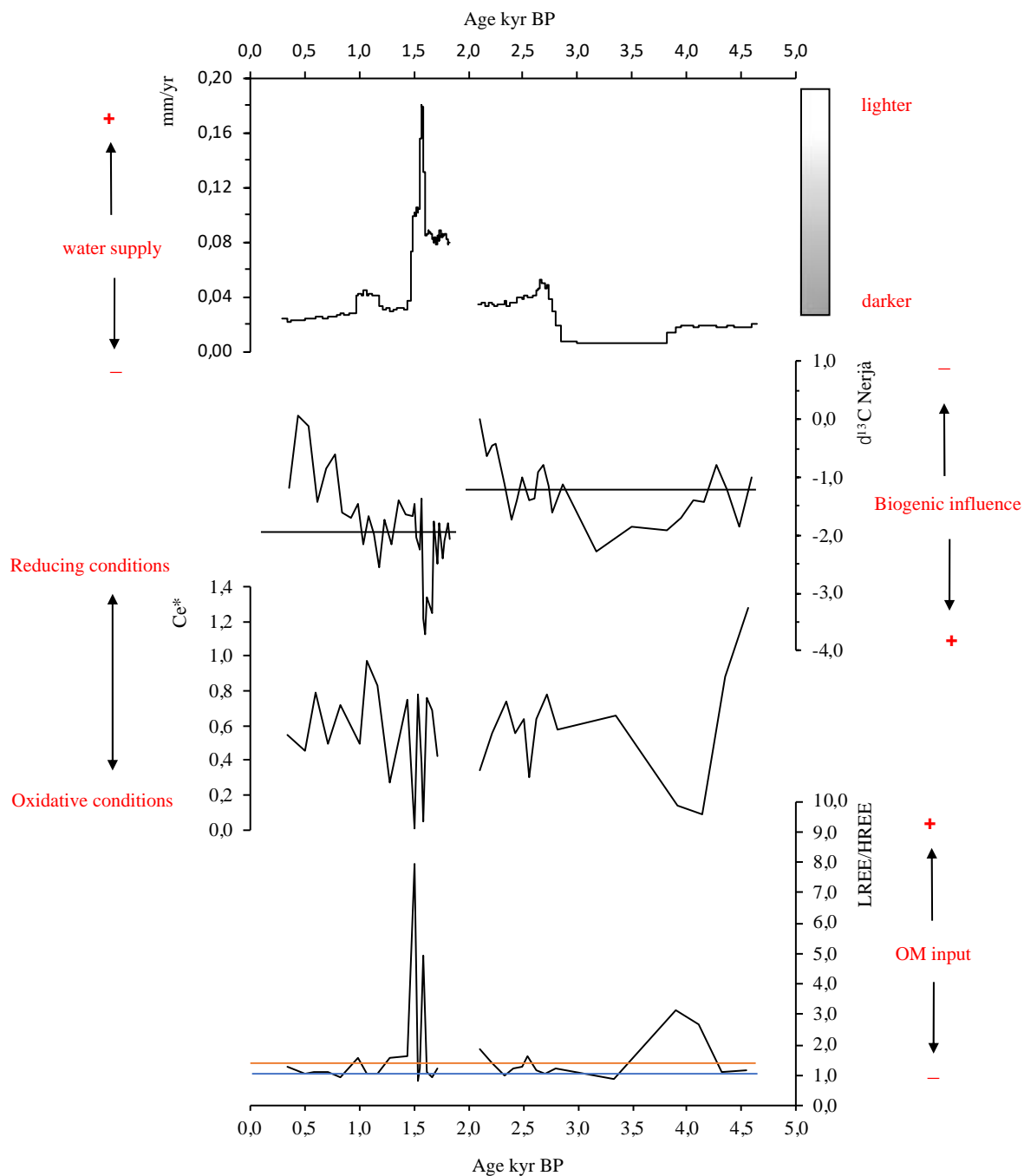


Figure V- 11: Growth rate displaying water infiltration variations, $\delta^{13}C$ of stalagmites displaying the vegetation influence (the black horizontal lines are the mean value of $\delta^{13}C$ in each stalagmite), the Ce^* anomaly illustrating changes in the redox conditions, and LREE/HREE fractionation indicative of organic matter transport (blue line corresponds to the bedrock mean value and orange line to the soil mean value).

V.5.3. Climatic interpretations

The study of Nerjà's stalagmites geochemistry is globally consistent with the general climatic setting of the Iberian Peninsula, but present some particularities. The $\delta^{13}C$ variations at Nerjà display a very

similar trend with the pollens record of the Tyrrhenian sea (Figure V- 12) (Margaritelli et al., 2016). This confirm that the main control for $\delta^{13}\text{C}$ is the change of vegetation.

The first climatic event recorded at Nerjà is the well-known 4.2 dry event recognized in Stm9b by a $\delta^{13}\text{C}$ increase (until -0.78 per mil) above the mean value. At the regional scale, this event corresponds to extreme aridity in the central and eastern Mediterranean, but also in the western part of the basin and in a large number of sites at mid-latitudes (Drysdale et al., 2006; Bar-Matthews & Ayalon, 2011; Railsback et al., 2011; Zanchetta et al., 2014; Margaritelli et al., 2016; Ruan et al., 2016; Railsback et al., 2018).

During the Bronze Age between 4.16 and 2.99 kyr BP, the growth rate is low and the U and Sr too which suggest still a relatively dry context but the lower $\delta^{13}\text{C}$ value and the LREE/HREE increase at the beginning, illustrates the establishment of a vegetation cover just after the 4.2 event. This is also visible in the pollen record of the Tyrrhenian sea (Figure V- 12) (Margaritelli et al., 2016).

Then the conditions at Nerjà started to change during the end of the Bronze Age, the Iron Age and the beginning of the Iberian roman humid period (between 2.99 and 2.10 kyr BP). The growth rate displays a significant increase simultaneously with the detrital elements (Al, Mn, Mg Li, Rb) and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio. These variations suggest wetter conditions than before which is globally consistent with the establishment of the warm and wet Iberian Roman Humid Period (IRHP), defined around 2.60 kyr BP in the region (e.g. Martín-puertas et al., 2009; Martín-Puertas et al., 2010; Dermody et al., 2012; Mulitza et al., 2010; Margaritelli et al., 2016; Ramos-Román et al., 2018). In the Zonar lake, 100km far from Nerjà, the lower Zr/Ca and the higher Rb/Al and Mg/Al indicate a decrease of Saharan dust input and flooding episodes (Figure V- 12). However, the $\delta^{13}\text{C}$ of Stm9b increase, reflects a less vegetation cover and soil activity. A deforestation period has been highlighted by (Oldfield et Dearing, 2003) around 2,80 kyr BP corresponding to the Bronze age and by Carrion et al., 2010 at Baza, 100 km far from Nerjà, around 2.56 kyr cal BP, which could explain the drastic increase of $\delta^{13}\text{C}$ still during a wet context. The peak of Al, Li, Rb, Mn and Mg and $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ ratio, previously mentioned at 2.71kyr BP (see section 4.1) could also be explained by this hypothesis, through a flush of detrital elements, because a deforestation can led to a soil destabilization and an enhanced transport of soil contribution and soil enriched elements.

Then, no record of the period between $(2.10 \pm 0.346$ and $1.83 \pm 0.172)$ a wet period from 1.82 to 1.09 kyr BP maximum between 1.82 to 1.51 kyr BP (increase of U and Sr concentrations and growth rate)

is accompanied by the establishment of a vegetation cover and high soil activity (low $\delta^{13}\text{C}$, high LREE/HREE, low negative Ce*). This is globally consistent with the warm and wet Iberian Roman Humid Period (IRHP) identified by still high Rb/Al and Mg/Al content in Zonar lake and minimum Zr/Al in the 300G core and by higher proportion of river contribution in the core GeoB9501 from Africa (e.g. Martin-Puertas et al., 2009; 2010; Mulitza et al., 2010).

Finally, at Nerjà cave, a return to drier conditions and a decrease of vegetation from 1.02 to 0.30 kyr BP (encompassing the medieval climate anomaly 1.09-0.70 kyr and the little ice age 0.70-0.30 kyr BP) characterized the end of our record with a decrease of all our proxy and increase of $\delta^{13}\text{C}$. These two periods are less regionally homogeneous as a gradual decrease of humidity starting at 1.4 kyr BP is described at Zonar lake while the MCA (Martin-Puertas et al., 2009) seems to begin dry and end wet like the LIA at Padul lake (Sierra Nevada Spain) (Ramos-Roman et al., 2018).

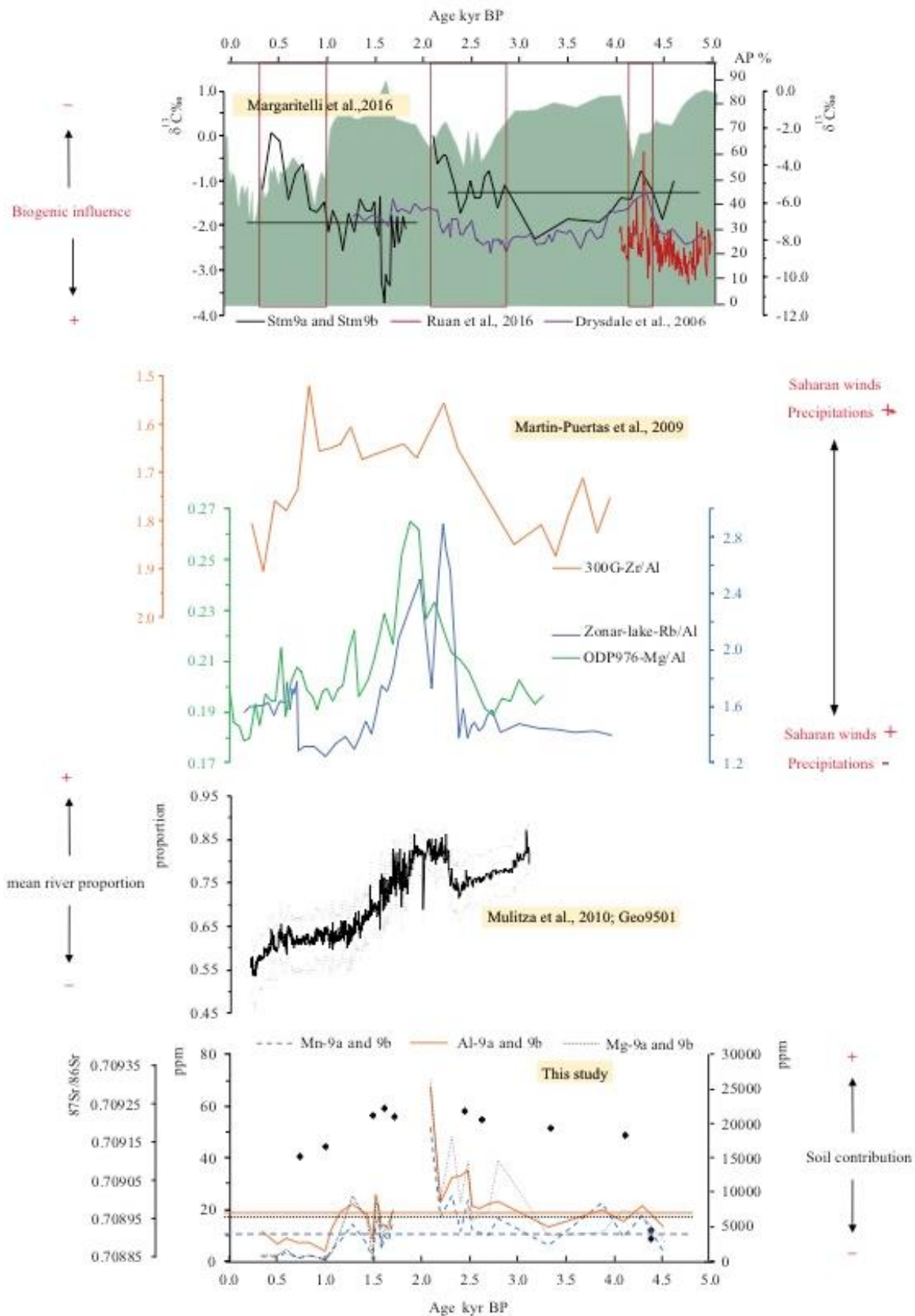


Figure V- 12: Comparison of Nerjà record $\delta^{13}\text{C}$ with regional speleothem records (Drysdale et al., 2006; Ruan et al., 2016) and with the pollen curve from the Tyrrhenian sea -Margaritelli et al., 2016). The detrital elements (Al, Mn and Mg) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio from Nerjà are compared with the record from Zonar lake and cores 300G, ODP976 (Martin-Puertas et al., 2009) and from the core Geo9501 from east Africa (Mulitza et al., 2010). The horizontal lines represent the mean value of each trace elements and the mean value of $\delta^{13}\text{C}$.

V.6. CONCLUSION

The analysis of two twin aragonitic stalagmites from Nerjà cave (Southern Spain), allows to discuss the sensibility of geochemical tracers to different climate parameters and reconstruct climate variability in this Mediterranean region.

The determination of strontium isotopic composition ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in percolating water, speleothems, cave bedrock and the soil overlying the cave permitted to highlight that Sr sources vary with time, with a strongest proportion of Sr from the soil during a short period (2.61 ± 0.087 to 1.48 ± 0.057). For the same period, the increase of speleothem growth rate and the very high concentration of trace elements that are known to be transported with particulate phase (e.g. Al, Li ...) are identified. They are attributed to the occurrence of a wet period, without important soil activity (no/few vegetation), resulting in soil alteration and mobilization of soil particles (section 5.1.).

Sr and U contents display very similar trend, with low concentration within the period 4.54 ± 0.057 to 2.10 ± 0.591 kyr, and higher (respectively 1.5 and 10 fold) during the following period (1.71 ± 0.075 to 0.71 ± 0.124 kyr BP) and a slow decrease for the last period (0.71 ± 0.124 to 0.34 ± 1.600 kyr BP). Their variations are discussed in terms of prior aragonite precipitation (PAP), higher for low Sr and U content, due to dry climate.

$\delta^{13}\text{C}$ and REE fractionation (variation of the LREE/HREE and Ce^*) are interpreted as proxies for soil activity (vegetation). They permitted to identify two periods with enhanced soil activity (low $\delta^{13}\text{C}$, negative Ce^* and high LREE/HREE ratios), the first one between 4.16 ± 0.219 and 2.85 ± 0.331 kyr corresponding to the copper age and bronze age periods and the second one between 1.82 ± 0.161 and 1.51 ± 0.035 kyr BP encompassing the Iberian roman humid period. The first one is included in a relatively regionally dry period, and the second within a humid period.

Three periods of vegetation cover degradation are identified, the first one centered at 4.16 kyr BP corresponding to the 4.2 dry event, the second one between 2.99 ± 0.428 and 2.10 ± 0.346 kyr during the IRHP interpreted as a possible deforestation event, and the last one from 1.01 ± 0.092 to the end of the record at 0.34 ± 1.600 kyr BP corresponding to the medieval climate anomaly and the little ice age.

CHAPITRE VI.

A. Conclusions sur les principaux traceurs géochimiques étudiés

J'ai utilisé au cours de cette thèse plusieurs techniques et traceurs géochimiques qui m'ont permis d'établir un cadre chronologique précis pour les échantillons étudiés et de pouvoir comparer les proxies entre eux pour les reconstitutions paléo-environnementales.

Ainsi, les proxies géochimiques tels que le $\delta^{13}\text{C}$ (cas de Candamo et Nerjà) ou le rapport Mg et Sr (Candamo) sont interprétés pour les reconstructions de paléo-humidité et variation du couvert végétal, et le taux de croissance des stalagmites est utilisé comme indice de disponibilité en eau. Le traceur $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a lui, permis de discuter de la variation de source de cet élément (sol vs roche-mère), dans le cas de la grotte de Nerjà par exemple. Dans cette conclusion, j'ai choisi de mettre l'accent sur deux proxies géochimiques très peu utilisés encore pour l'étude des spéléothèmes: les concentrations en éléments alcalins (Rb-Cs-Li) ou en terres rares, mais aussi les spectres (incluant leurs anomalies) de terres rares.

VI.1. L'utilisation des éléments alcalins pour reconstituer des changements environnementaux

Les éléments alcalins (ici lithium-Li, rubidium-Rb et césium-Cs) étant connus pour être représentatifs de phases détritiques (argiles, minéraux silicatés) la variation de leur concentration a été étudiée afin de retracer une potentielle influence de sol sus-jacent à la grotte dans la composition élémentaire des spéléothèmes.

Ces éléments alcalins ont montré des comportements différents dans chacun des 3 sites étudiés. Parmi les éléments alcalins étudiés, une attention toute particulière a été portée au Cs car son comportement varie parfois des autres alcalins. Les concentrations en Rb et Cs ont été comparées pour chacun de ces trois sites et représentées sur un même graphique. Leurs concentrations ont ensuite été normalisées à deux éléments présents dans les sols mais pouvant avoir des comportements différents

à savoir le thorium-(Th), élément abondant dans les argiles et présent sous forme insoluble et le manganèse Mn pouvant être affecté par des changements d'oxydo-réduction et devenir plus mobile.

La stalagmite de la grotte de la Salamandre est celle qui présente les plus fortes teneurs en Cs et Rb par rapport aux deux autres sites. Les teneurs en ces éléments sont très bien corrélées (figure VI-1), témoignant d'un même mécanisme de transport ou d'incorporation ou des mêmes sources pour ces éléments.

Dans le diagramme Cs normalisé au Mn et au Th (figure VI-2), deux tendances distinctes peuvent être observées, ce qui a été interprété comme l'existence de sources et transport différents. Pendant la période de croissance la plus ancienne de la stalagmite (entre 13,43 et 13,11 kans BP, période du Bölling-Alleröd), l'apport des éléments alcalins semble lié au Th (apport via les argiles) et témoigne de l'altération du sol. Pendant les deux autres périodes de croissance de la stalagmite (de 12,70 à 12,30 kans BP pendant le Younger-Dryas et 11,31 à 11,15 kans BP au début de l'Holocène), nous suggérons au contraire que l'apport de ces éléments alcalins s'est fait via des colloïdes organiques issus de dégradation de végétation pendant lesquelles le Cs (et les autres alcalins car leur concentrations co-varient) est préférentiellement transporté avec le Mn.

Dans le cas de la stalagmite Can1 de la Peña de Candamo, détaillée dans le Chapitre 4, le Cs a été présenté comme ayant un comportement différent des autres alcalins Li et Rb, comme on peut le comprendre à la lecture de la figure VI-1, avec la présence de deux alignements de points. Les niveaux de la stalagmite déposés pendant la période P2 (4,76-3,58 cal kans BP) sont enrichis en Cs par rapport aux autres alcalins (ici Rb). Afin de comprendre, d'où peut provenir ce Cs en excès comparé aux autres alcalins, ses concentrations ont été normalisées au Mn et au Th. Sur le graphique Cs/Mn vs Cs/Th (figure VI-2), le rapport Cs/Mn ne varie presque pas, indiquant une source commune de ces deux éléments, alors que le rapport Cs/Th varie, témoignant de sources différentes pour ces deux éléments. Ainsi, dans le cas de ce site, la corrélation entre les teneurs en Cs et Mn est interprétée comme liée à leur transport favorisé par la présence de matière organique (développement du couvert végétal), importante pendant une période restreinte (entre 4,76 et 3,58 kans cal BP). Cette corrélation entre les teneurs en Cs et Mn observée à Candamo correspond aux périodes YD et HO de la stalagmite de la Salamandre (Figure VI-2) pour laquelle l'interprétation a été la même (lien avec un développement de matière organique).

Les stalagmites du site de Nerjâ (Stm9a et Stm9b) (Chapitre 5), présentent les plus faibles concentrations en Rb et Cs parmi les 3 sites étudiés. Les teneurs en Cs et Rb présentent 2 tendances

(figure VI-1) avec un enrichissement en Cs par rapport au Rb dans la stalagmite 9a, témoignant de deux sources pour ces deux éléments. Tout comme dans le cas de Candamo, la normalisation au Mn et au Th permet d'identifier une corrélation entre Cs et Mn suggérant une source et un transport commun pour ces éléments.

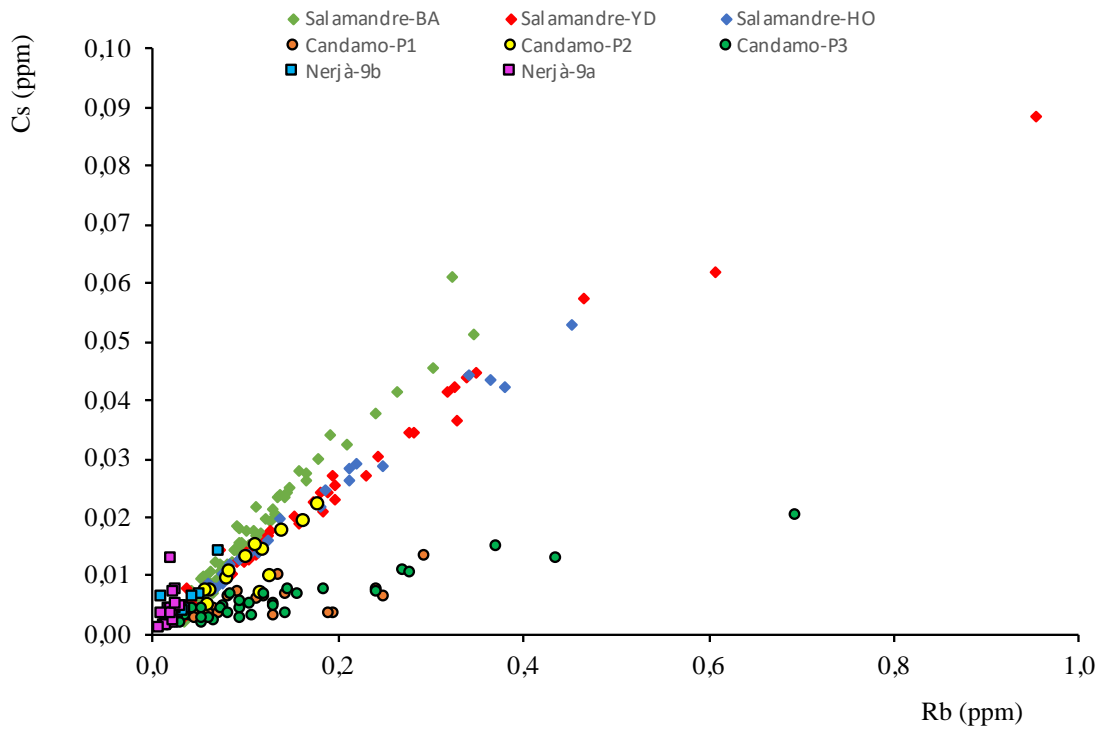


Figure VI- 1: Diagramme Cs vs Rb pour les stalagmites des 3 grottes étudiées.

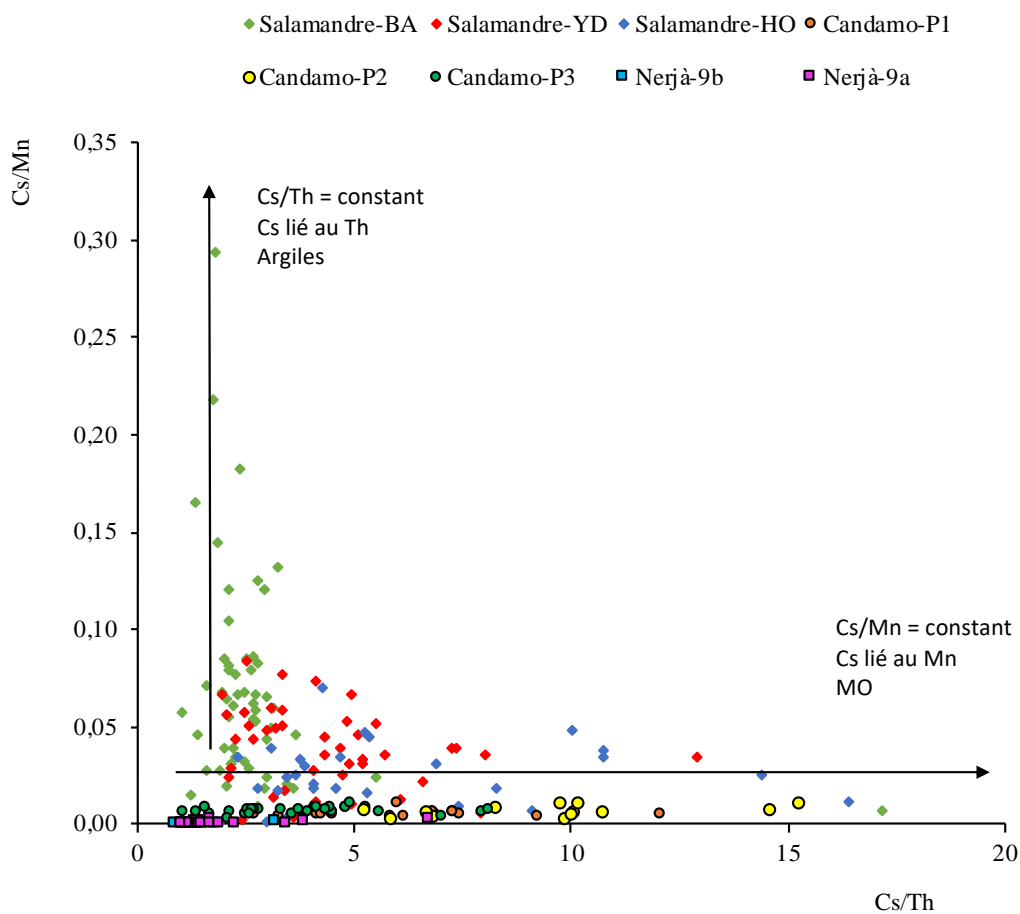


Figure VI- 2: Diagramme Cs/Mn vs Cs/Th pour les stalagmites des 3 grottes étudiées.

VI.2. L'utilisation des terres rares pour reconstituer des changements environnementaux

Les terres rares (REE) sont la plupart de temps étudiées après normalisation à un spectre de référence (ici le NASC - North American Shale Composite - (Gromet et al., 1984)).

Dans ce manuscrit, nous avons mis l'accent sur i) l'abondance des terres rares (somme des REE), ii) l'anomalie en Ce (ou Ce*), cette terre rare ayant 2 états d'oxydation, et une anomalie négative témoignant de conditions oxydantes (précipitation de Ce⁴⁺ insoluble) ; iii) les spectres des terres rares dans les stalagmites étudiées et leur comparaison quand cela est possible soit au sol soit à la roche mère ; iv) le fractionnement entre les terres rares légères (LREE du lanthane-La au Gadolinium-Gd) et lourdes (HREE, du Terbium-Tb au Lutécium-Lu) ; Les deux groupes de REE n'ayant pas le même mécanisme de transport puisque les HREE sont plutôt complexées aux ions carbonates et transportées en complexes solubles alors que les LREE sont plutôt associées et stabilisées par les particules et colloïdes (e.g. Elderfield et al., 1990; Sholkovitz et al., 1992; Tanizaki et al., 1992; Lee et Byrne, 1993; Byrne et Sholkovitz, 1996; Zhou et al., 2008; Bourdin et al., 2011). Les produits d'altération sont souvent enrichis en LREE comparé aux HREE (Nesbitt, 1979 ; Gallet et al., 1996).

Un dernier mécanisme possible n'a pas été mis en évidence ici : la différence d'incorporation des HREE et des LREE en fonction des taux de croissance (Bourdin et al., 2011).

VI.2.1. Grotte de la Salamandre

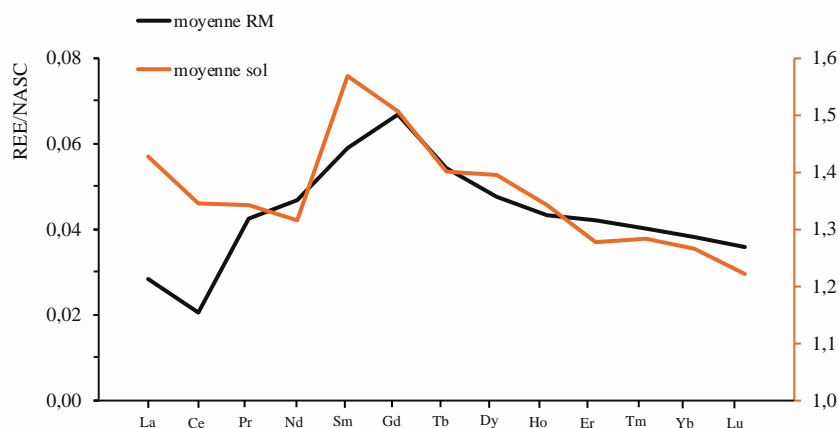
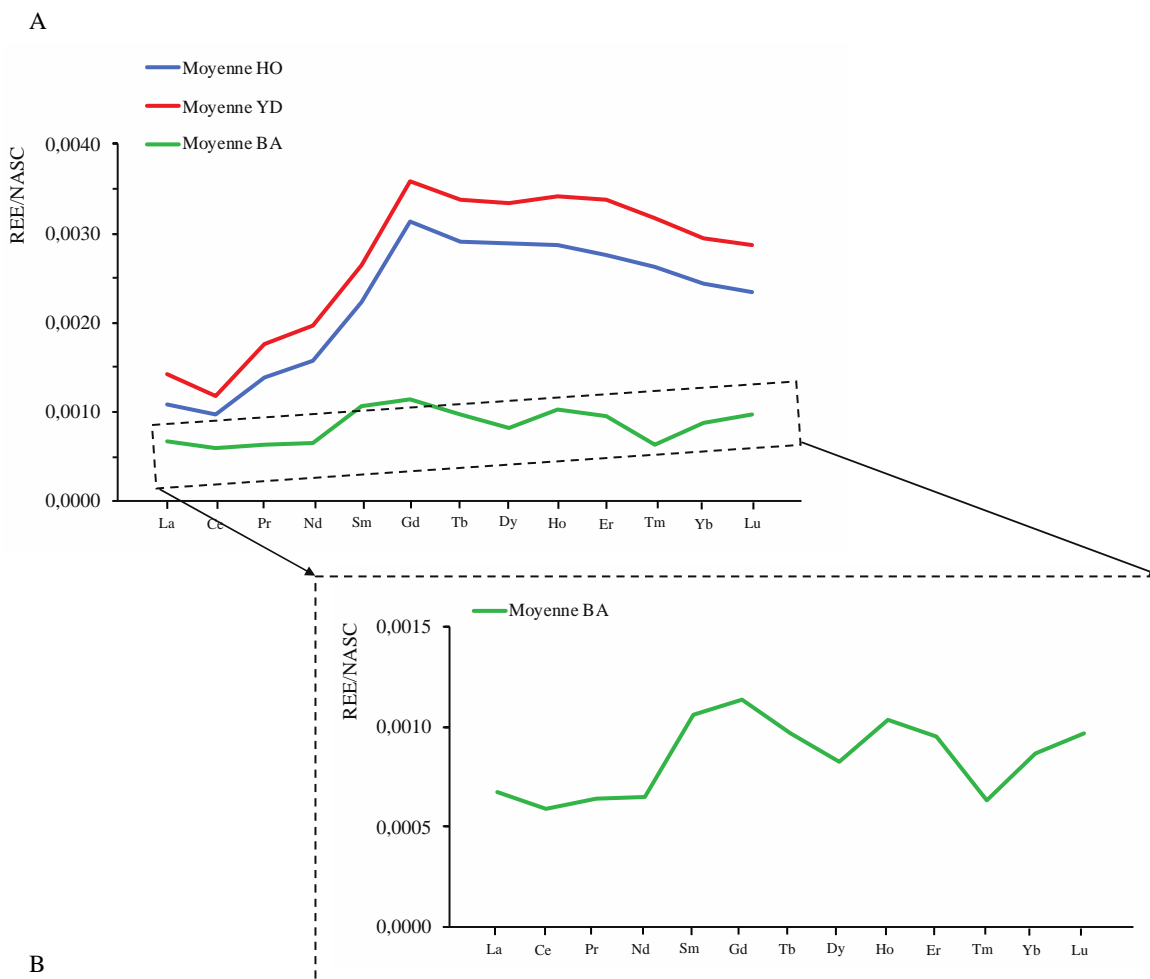
Pour ce cas d'étude, nous avons pu comparer les données acquises sur la stalagmite avec les sources potentielles (sol et roche mère, voir Figure VI- 3a et Figure VI- 3b). Pour la stalagmite, nous avons de plus mis en évidence que le spectre des REE est différent suivant la période de croissance du spéléothème considérée (Holocène, Younger-Dryas ou Bölling-Alleröd). Les spectres de REE présentent les caractéristiques suivantes :

Sol : enrichissement en terre rares légères (LREE), pas d'anomalie en Ce

Roche-mère : appauvrissement en LREE, anomalie négative en Ce

Stalagmite : un spectre « plat » et pas d'anomalie en Ce pour la période représentant le Bölling-Alleröd, un spectre présentant un enrichissement en REE lourdes et une légère anomalie en Ce pour les périodes Holocène et Younger-Dryas (Figure VI- 3a)

Ainsi, la comparaison de ces spectres a permis de proposer que la source principale des REE soit le sol pendant la période du Bölling-Alleröd et la roche mère pendant le Younger Dryas et l'Holocène (appauvrissement en LREE et apparition d'anomalie négative en Ce). Ces données sur les terres rares confirment les hypothèses proposées par l'étude des éléments alcalins et de leur comparaison avec le Mn et le Th, et notamment celle d'une phase d'altération du sol pendant le Bölling-Alleröd (faible Cs/Th et fort Cs/Mn).



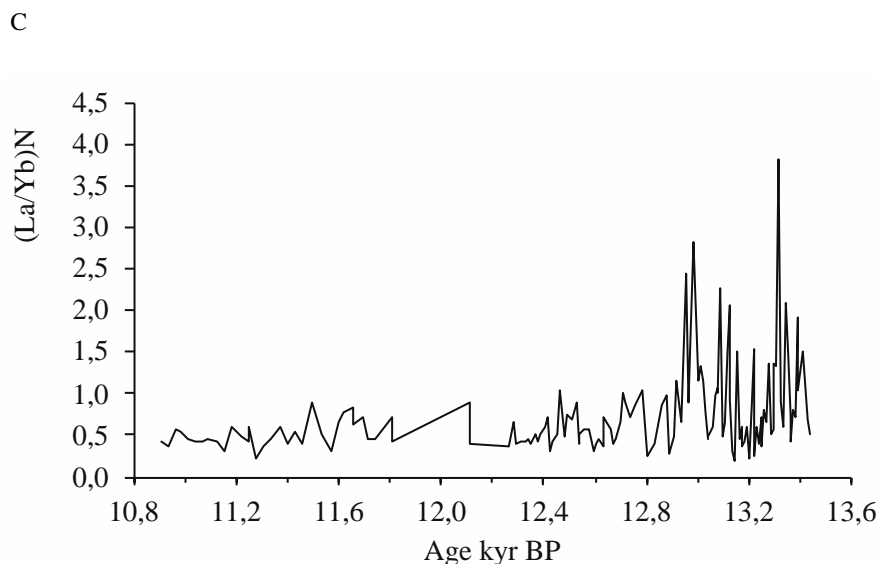
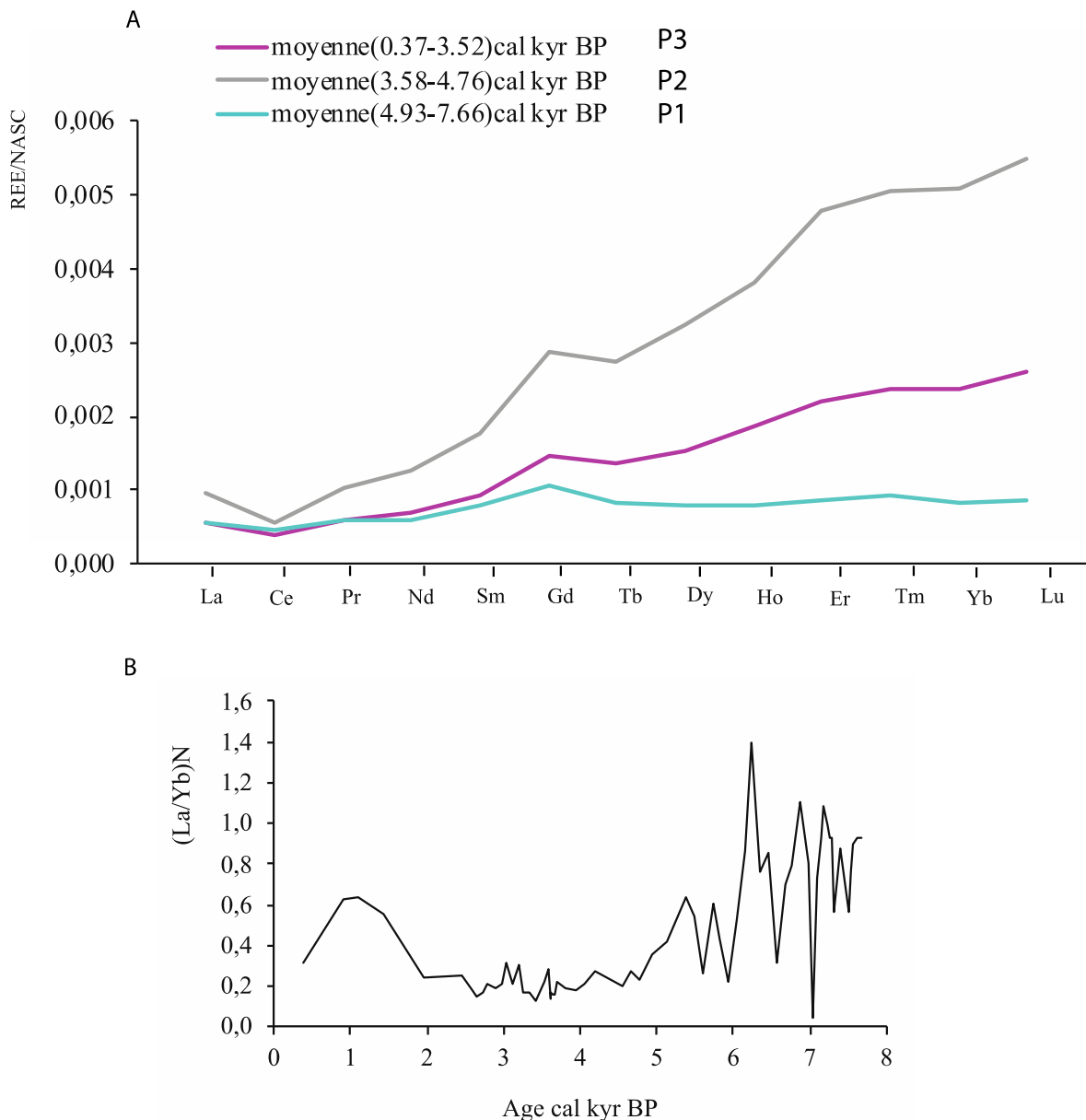


Figure VI- 3: REE pour les échantillons de l'aven de la Salamandre. A : Patterns pour les échantillons de la stalagmite séparés en 3 périodes de croissance (Ho : Holocène, YD : Younger-Dryas et BA : Bölling-Alleröd) ; B : spectre des REE pour la roche mère (RM) et le sol au-dessus de la grotte ; C : l'évolution du rapport La/Yb représentant le rapport LREE/HREE.

VI.2.2. La Peña de Candamo

Pour le site de Candamo, seule la stalagmite a été étudiée. Les spectres de terres rares ne peuvent donc pas être comparés à la roche-mère ou au sol mais leur changement d'allure couplé aux autres proxies peut tout de même informer sur des variations de contribution entre différentes sources. En effet, la période de (7,66 – 3,93) cal kans BP (bleu = P3) est très appauvrie en HREE comparée aux deux autres périodes et présente une anomalie en Ce beaucoup moins négative ($Ce^*=0,88$) que pendant les autres périodes. Cela suggère qu'une source appauvrie en HREE et ayant une anomalie en Ce positive ou nulle, peut avoir contribué pendant cette période. Par ailleurs, pour les points analysés correspondant à la période de (4,76-3,58) cal kans BP (grise=P2), un fort enrichissement en HREE et a une anomalie en Ce plus négative ($Ce^*=0,58$) sont observés (Figure VI- 4).



ppm/NASC	LREE	HREE	Ce*
moyenne(0.37-3.52)cal kyr BP	0,0047	0,0143	0,66
moyenne(3.58-4.76)cal kyr BP	0,0085	0,0302	0,58
moyenne(4.93-7.66)cal kyr BP	0,0041	0,0059	0,83

Figure VI- 4: : Les terres rares pour la stalagmite Can 1 de la grotte de Candamo. A : spectre des terres rares pour 3 périodes de croissance ; B : Variation du rapport La/Yb (LREE/HREE) ; tableau : valeurs normalisées au NASC pour les LREE, les HREE et Ce*

Ces observations couplées aux informations apportées précédemment par les éléments alcalins peuvent confirmer un apport de sol durant la période P3 avec un transport préférentiel des LREE (par rapport aux HREE) par les particules, ce qui est cohérent avec l’hypothèse précédente que les alcalins sont transportés avec le thorium durant cette période.

Pendant la période P2, l'enrichissement en HREE observé est cohérent avec une période significativement plus humide ayant d'une part permis la mise en place de végétation (et l'apport de Cs et Mn par la matière organique) mais également une mobilisation des HREE transportées par des complexes d'ions carbonates.

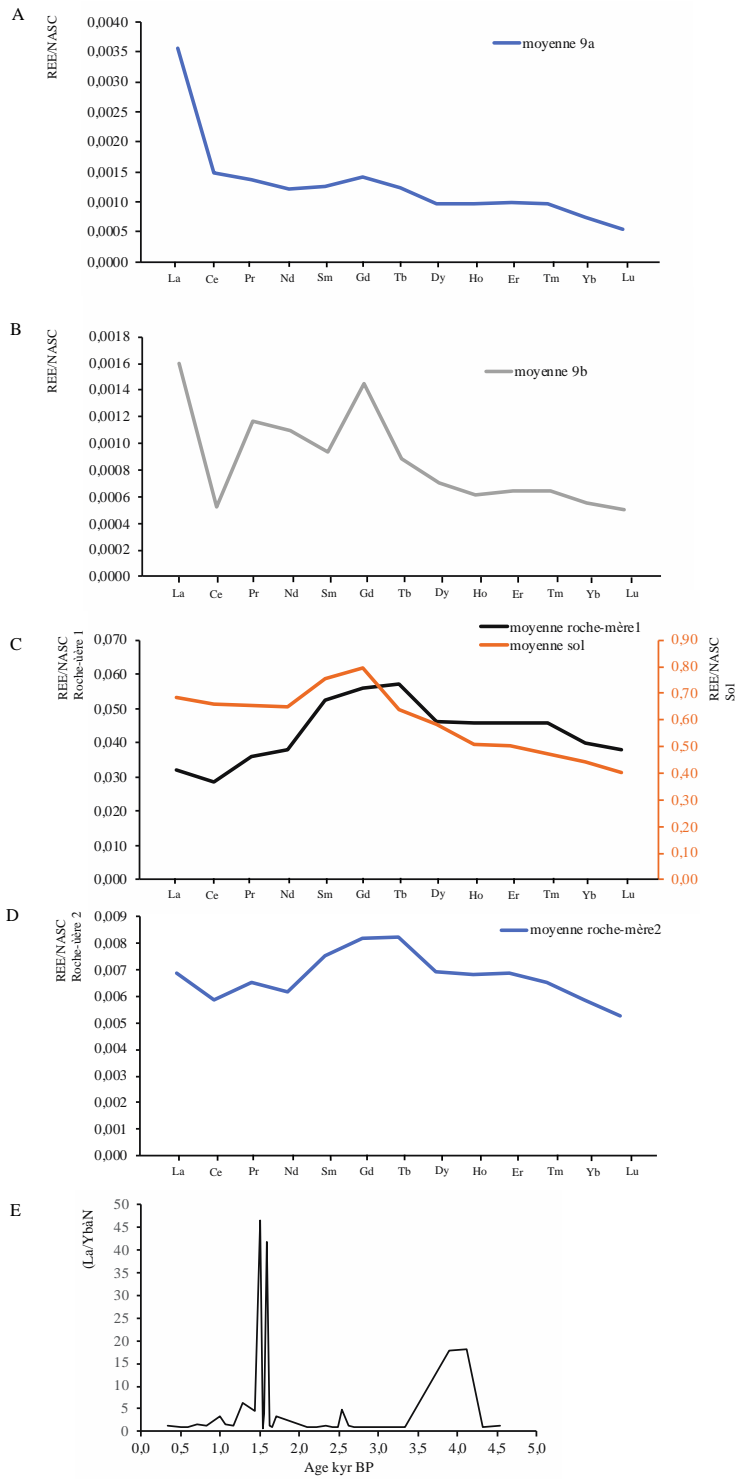
VI.2.3. Grotte de Nerjà

Pour le site de Nerjà, 2 échantillons de roche mère ont été prélevés et analysés, l'un représentant le calcaire dolomitique non altéré, et l'autre le calcaire très altéré. Le sol a également été analysé, ainsi que deux stalagmites prélevées l'une à côté de l'autre mais présentant une même séquence temporelle continue.

Les stalagmites Stm9a et Stm9b ont des concentrations plus faibles en REE que la roche mère ou le sol. Leurs concentrations sont du même ordre de grandeur que celles de la roche mère 2 (RM2). La stalagmite 9a (et dans une moindre mesure la stalagmite 9b également) présente un enrichissement en LREE. Le spectre des deux stalagmites montre une anomalie négative en Ce (Figure VI- 5). Le spectre des REE du sol montre un enrichissement en LREE, mais pas ceux de la roche mère. L'enrichissement en LREE tend à montrer qu'une partie au moins des REE provient du sol au-dessus de la grotte (période d'altération du sol).

Par ailleurs l'anomalie négative en Ce n'étant présente ni dans la roche mère ni dans le sol, elle semble due à d'autres mécanismes ayant entraîné un fractionnement du Ce comme la présence de matière organique pouvant changer les conditions redox du sol (voir Chapitre 5).

L'évolution temporelle du rapport LREE/HREE (Figure VI- 5) montre une grande variabilité, avec de brèves périodes montrant une augmentation brutale de ce rapport (comme autour de 4,0 kans BP et 1.5 kans BP environ), pouvant être interprétée comme le signe d'un apport important via des particules ou colloïdes.



	LREE ppm/NASC	HREE ppm/NASC	Ce⁺
Roche-mère 1	0,243	0,319	0,84
Roche-mère 2	0,041	0,047	0,88
sol	4,191	3,554	0,99
Stm9a	0,010	0,006	0,55
Stm9b	0,007	0,005	0,58

Figure VI- 5: A et B: Spectre des REE pour les stalagmites 9a et 9b respectivement; C: Les 2 échantillons de roche mère et du sol, D: Évolution temporelle du rapport LREE/HREE (ici La/Yb).

- Les spectres de terres rares permettent donc d'identifier des variations de contribution de sources, d'après leur changement d'allure (dissolution de roche-mère ou contribution d'une source exogène). Le fractionnement LREE/HREE montre des changements de transport via des particules solubles ou colloïdes (LREE) ou associées à des complexes d'ions carbonates (HREE). Enfin l'anomalie en Ce peut être indicative de changements redox lorsqu'elle est couplée à des variations de concentrations en U ou Mn.

B. Conclusions sur les périodes climatiques

Ces trois sites d'étude, datés par les méthodes U-Th (pour Salamandre et Nerjà) et ^{14}C (pour Candamo) constituent une séquence temporelle allant de 13,44 à 0,30 kans BP avec des périodes qui se recoupent partiellement. En effet le site de la Salamandre, daté entre 13,44 et 10,91 kans BP, est le plus ancien et est suivi du site de Candamo entre 7,66 et 0,34 cal kans BP. Un « hiatus » de 3,25 kans BP sépare donc ces deux enregistrements. Enfin, le site de Nerjà recoupe celui de Candamo puisqu'il correspond à la période 4,65 à 0,30 kans BP.

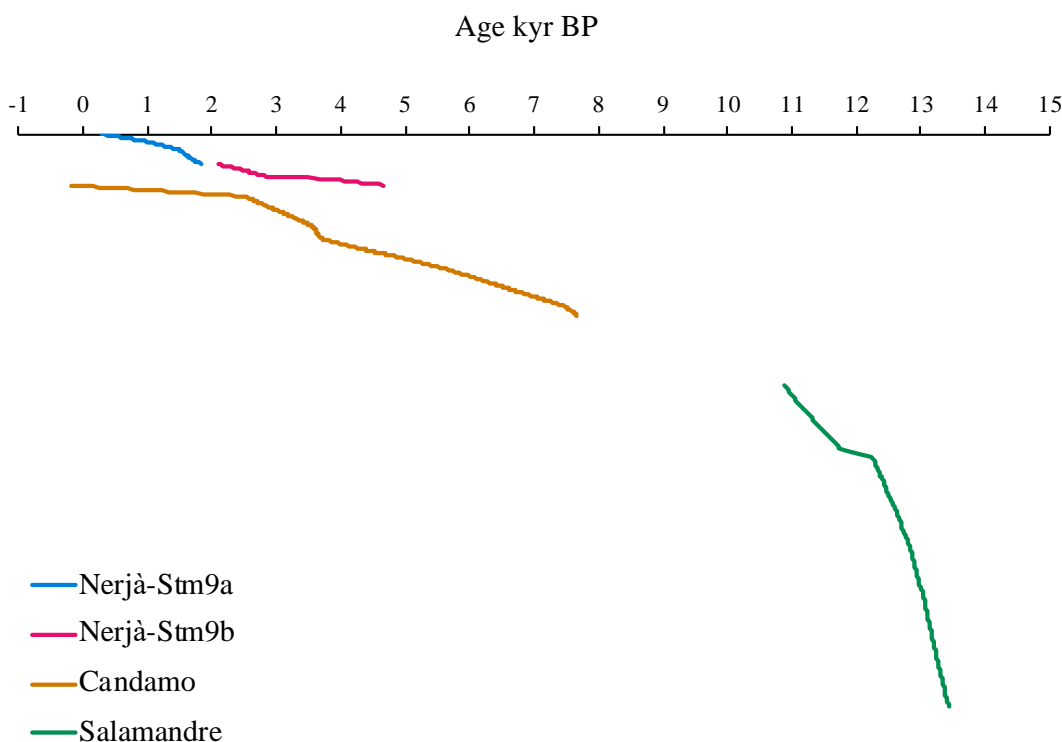


Figure VI- 6: Comparaison de la chronologie des stalagmites étudiées

VI.3. Le climat à la Salamandre

La stalagmite Salam3 du site de la Salamandre dans le sud-est de la France, recouvre la période de 13,44 à 10,90 kans BP, et permet de caractériser la fin du Bölling-Alleröd le Younger Dryas ainsi que la transition vers le début de l'Holocène.

La période humide du Bölling-Alleröd est caractérisée par l'altération du sol sus-jacent à la grotte, qui se traduit par l'augmentation dans la stalagmite du Th et des éléments alcalins ainsi qu'un taux de croissance relativement élevé (1,2mm/an).

La transition vers le Younger-Dryas (12,90 kans BP) est abrupte puisque le taux de croissance de la stalagmite diminue d'un facteur 3. Cependant cette période est encore caractérisée par des conditions relativement humides comme l'illustre l'apport d'éléments alcalins auquel s'ajoute l'augmentation des REE et du Mn associée à un transport de matière organique. La seconde partie du Younger-Dryas est caractérisée par un climat beaucoup plus aride, qui se traduit par la chute de concentrations de l'ensemble des éléments et la diminution du taux de croissance de la stalagmite.

Enfin, la transition avec l'Holocène (11,70 kans BP) est d'abord marquée par l'augmentation du taux de croissance puis, autour de 11,20 kans BP, par un nouvel enrichissement en éléments alcalins et en terres rares.

VI.4. Candamo

Le site de Candamo enregistre l'Holocène moyen et tardif entre 7,66 et 0,34 cal kans BP (âges ^{14}C). L'utilisation des éléments traces couplés à l'étude du $\delta^{13}\text{C}$ a permis de distinguer trois périodes climatiquement différentes. La première entre 7,66 et 4,93 cal kans BP est caractérisée par une recharge en eau assez faible comme en témoignent les concentrations plus élevées en Mg et plus faible en Sr qui peuvent être reliées à la dissolution incongruente de dolomite dans l'épikarst. Cette période relativement sèche est accompagnée de l'altération du sol et d'un apport d'éléments alcalins et de Th. La seconde période entre 4,76 et 3,58 cal kans BP est marquée par des valeurs plus négatives de $\delta^{13}\text{C}$ (jusqu'à -8,51‰), accompagnées de teneurs importantes en Cs et Mn, ce qui traduit un climat significativement plus humide ayant permis l'augmentation de l'activité biogénique du sol et de végétation et donc un apport de matière organique. Enfin un retour à des conditions plus sèches, à partir de 3,52 cal kans BP et jusqu'à la fin de l'enregistrement, est observé, avec une nouvelle augmentation des éléments alcalins et du Th et des valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ atteignant la valeur maximale de -5,35‰ autour de 2,89 cal kans BP.

VI.5. Nerjà

Les deux stalagmites de Nerjà ont permis d'étudier la période de l'Holocène tardif entre 4,65 et 0,30 kans BP.

Le début de l'enregistrement jusqu'à 4,16 kans BP est relativement sec puis entre 4,16 et 2,99 kans BP une amélioration climatique semble apparaître avec une diminution du $\delta^{13}\text{C}$ (jusqu'à -2,29‰), indiquant une augmentation de la quantité de CO_2 biogénique.

A partir de 2,99 kans BP une augmentation constante du $\delta^{13}\text{C}$ jusqu'à la fin de la croissance de la stalagmite Stm9b à 2,10 kans BP est observé. Cette augmentation a été interprétée comme une période de déforestation également associée à une augmentation des éléments alcalins et du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ témoignant d'un apport d'éléments plus important depuis le sol (altération).

Le début de croissance de la stalagmite Stm9a est marqué par une diminution du $\delta^{13}\text{C}$ jusqu'à des valeurs minimales de -3,72‰ à 1,59 kans BP. Cette diminution associée à une augmentation des concentrations en U et Sr ainsi que du rapport LREE/HREE a permis d'identifier un contexte humide caractéristique de la période ibéro-romaine.

Enfin un retour à des conditions plus sèches à partir de 1,02 kans BP marque la fin de l'enregistrement et comprend la période médiévale et le petit âge glaciaire.

VI.6. Synthèse climatique

L'étude de trois sites répartis en France et en Espagne a permis de caractériser les conditions climatiques au cours du Bölling-Alleröd et du Younger-Dryas dans le site de la Salamandre (Gard, Sud de la France) et d'appréhender la variabilité climatique pendant l'Holocène grâce à l'étude des sites de Candamo (Cantabrie, Nord de l'Espagne) et Nerjà (Andalousie, Espagne).

- Le Bölling-Alleröd correspond à des conditions humides dans le sud-est de la France, accompagnées de l'altération du sol, indiquée par une augmentation des éléments alcalins, d'un rapport LREE/HREE élevé et d'un taux de croissance de la stalagmite Salam 3 important.
- La transition vers le Younger-Dryas est marquée par une possible dégradation du couvert végétal, qui se traduit par une augmentation des concentrations en Mn et REE dans la stalagmite Salam 3, ainsi qu'une anomalie plus négative en Ce que dans le reste de la séquence. La deuxième moitié du Younger-Dryas (à partir de 12,3 kans BP) est beaucoup plus

aride que la première puisque le taux de croissance diminue drastiquement ainsi que l'ensemble des teneurs en éléments traces.

- La transition vers l'Holocène est marquée par une amélioration des conditions climatiques, marquée dans notre enregistrement autour de 11,20 kans BP où une nouvelle période d'apport de matière organique est identifiée par l'augmentation des REE et du Mn.
- Le début de l'Holocène n'est pas caractérisé puisqu'aucun enregistrement étudié dans cette thèse ne couvre cette période.
- L'Holocène moyen est marqué par une variabilité des précipitations dans la péninsule ibérique ayant entraîné des changements environnementaux reconnus dans les deux sites étudiés de Candamo et Nerjà.

Leur $\delta^{13}\text{C}$ ont été comparés à d'autres enregistrements afin d'évaluer la cohérence de nos interprétations dans un cadre régional.

Autour de 4,2 kans BP, un événement climatique sec est connu en Europe (principalement du sud) comme dans les enregistrements en Italie de Renella (Drysdale et al., 2006) et Corchia (Zanchetta et al., 2007). Nous retrouvons l'enregistrement de cet épisode à Nerjà (sud de l'Espagne), mais pas à Candamo, dans le nord, sous influence Atlantique. Il est à noter que d'autres séquences sous influence Atlantique comme Crag cave (Irlande, McDermott et al., 2001) ou Molinos (Espagne Moreno et al., 2017) n'enregistrent pas non plus d'épisode sec à 4.2 kans BP, confirmant que cet épisode climatique sec n'est pas généralisé en Europe ou Afrique du nord. Une période plus humide commune à tous les sites suit immédiatement cet événement et se termine par une augmentation importante du $\delta^{13}\text{C}$ (sites de Nerjà et Candamo, mais aussi dans l'étude d'autres séquences comme celle de Sofular cave, (D. Fleitmann et al., 2009) autour de 3,5-3,0 kans, interprété comme une diminution du couvert végétal. Bien qu'un très léger décalage temporel puisse être observé selon les enregistrements, la variabilité générale est identique. Ce retour à des conditions plus sèches est relativement court et se termine autour de 2,0 kans. Un bref événement humide est enregistré autour de 1,6-1,5 kans à Nerjà, Savi, Corchia et Sofular d'une durée moyenne de 400 ans.

Pour la période la plus récente, une augmentation continue du $\delta^{13}\text{C}$, interprétée comme un retour à des conditions plus sèches (moins de végétation) couvrant les périodes du « Dark age », « la période médiévale » et « le petit âge glaciaire » caractérise la fin de l'Holocène dans l'ensemble des enregistrements (Nerjà cave et les sites européens présentés dans ce paragraphe et sur la figure VI-7), excepté pour le site de Candamo, pour lequel le $\delta^{13}\text{C}$ diminue. Or les variations des teneurs en Mg dans la séquence de Candamo, interprétées en termes d'humidité indiquent un climat plus sec, en cohérence avec les autres enregistrements

européens. Le $\delta^{13}\text{C}$ de Candamo, qui diminue à partir de 2,45 kans alors que le climat devient plus sec peut donc être influencé par un autre facteur, peut être en lien avec des activités anthropiques ou biologiques (agriculture, pâturages, micro-organismes dans la grotte ...), ou une ventilation différente de la grotte, qui modifierait le fractionnement des isotopes stables.

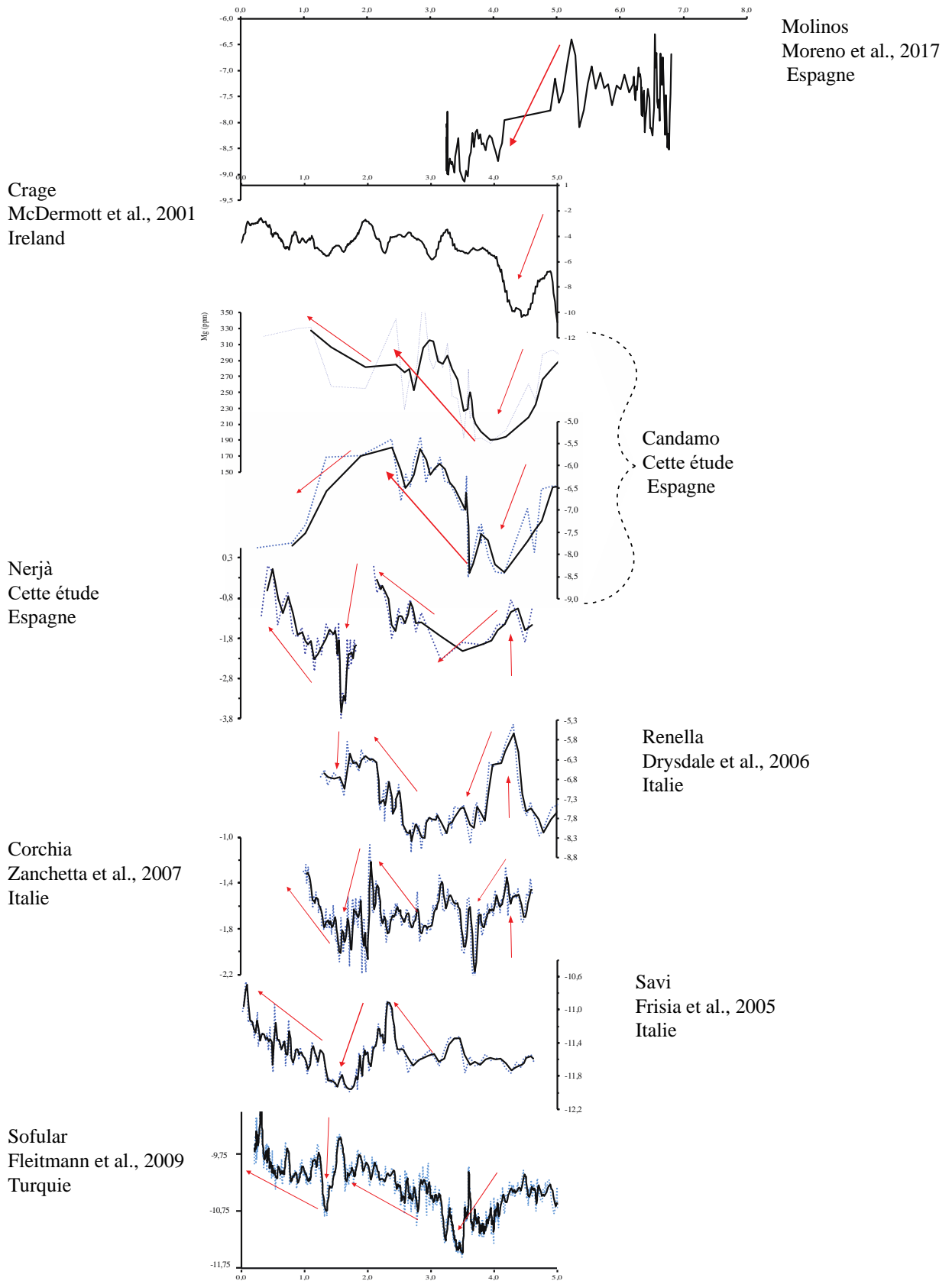


Figure VI- 7: Comparaison du $\delta^{13}\text{C}$ de plusieurs stalagmites à l'échelle régionale

CHAPITRE VII.

Perspectives

VII.1. Perspectives analytiques

Plusieurs pistes de travail peuvent être envisagées pour aller plus loin dans l'interprétation des signaux géochimiques discutés dans cette thèse.

VII.1.1. Sur la connaissance des sites et de la source des éléments

Pour l'un des sites (Candamo), la collecte d'échantillons de sol et de roche-mère nous permettra d'aller plus loin dans notre interprétation notamment sur la variabilité des sources des éléments en traces. Pour l'ensemble des sites, nous avons montré la part importante d'éléments en traces (et notamment les alcalins et les terres rares) provenant du sol ainsi que le rôle important de l'activité biologique pour la mobilisation des éléments qui le constituent. Une caractérisation pédologique (et géochimique) détaillée des sols des différents sites étudiés permettra d'identifier et de caractériser la nature des phases minérales qu'ils contiennent, et des liens éventuels avec la fixation de certains éléments alcalins tels que le lithium ou le césium (Horstman, 1957 ; Ronov et al., 1970 ; Tardy, 1972) ou de la source enrichie en ^{230}Th mise en évidence pour le site de Candamo (Chapitre 4).

VII.1.2. Sur le rôle de la matière organique

Nous avons soulevé au cours de ce travail le rôle majeur de la matière organique dans le transport de certains éléments. L'analyse de la matière organique contenue dans les spéléothèmes (quantitative et qualitative) pourrait permettre d'aller plus loin dans nos interprétations.

Peu de laboratoires travaillent, à l'heure actuelle, sur la matière organique dans les spéléothèmes, mais des études pionnières ont montré que la nature des composés organiques piégés change en fonction du type de sol en surface et peut évoluer dans le temps (Perrette et al., 2008; Wynn et al., 2014; Blyth et al., 2016). L'étude du lien entre les teneurs et spectres de terres rares et le type de composés organiques présents dans les spéléothèmes pourrait permettre de mieux contraindre le mode de transport de ces éléments et le lien avec les variations climatiques.

Ainsi l'utilisation de spectro-fluorescence pourrait permettre de quantifier le carbone organique présent, et d'analyser la complexation des métaux avec les composés organiques afin de reconstituer des changements environnementaux associés (changement du taux d'érosion du sol, de végétation). La méthode présentée dans l'étude de (Quiers et al., 2015) basée sur le couplage de l'analyse du Carbone Organique Total et de la Fluorescence en phase liquide, ne nécessitant que peu de quantité de matériel, permettrait une étude à haute résolution et de coupler ces résultats à l'étude des éléments en traces.

VII.1.3. Sur la source des éléments

Enfin, des analyses isotopiques du lithium contenu dans les stalagmites pourraient permettre de retracer les périodes d'altération des silicates contenus dans les sols ou la roche-mère au cours du temps (Pogge von Strandmann et al., 2017).

VII.2. Sur les reconstructions climatiques à l'Holocène

Faire un gradient longitudinal en Europe du sud. Dans ce but, un travail de prospection a été mené pour l'étude potentielle d'un quatrième site, localisé dans le sud de l'Italie en Calabre. Il s'agit de la grotte de Morano dans le massif de Pollino. Pour ce site, les datations U-Th effectuées (travail de prospection) ont montré que la stalagmite SP4 couvre la période Holocène de 2,43 à 12,01 kans BP. Sa position géographique sous influence Méditerranéenne contraste avec le site de Candamo de la côte Atlantique Nord ibérique qui couvre en partie la même période de croissance.

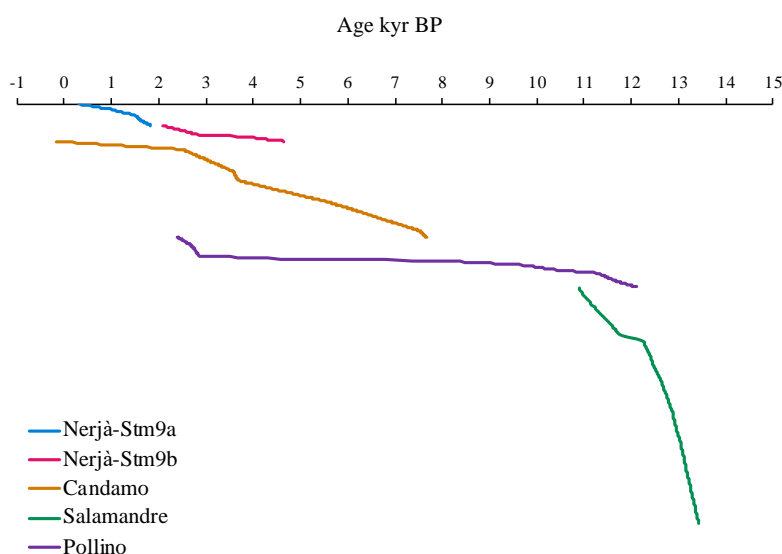


Figure VII- 1: Comparaison de la chronologie du site de Pollino avec les autres sites étudiés

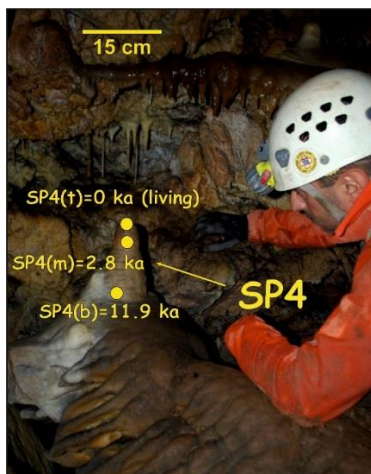
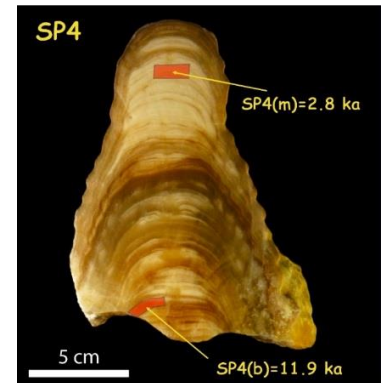
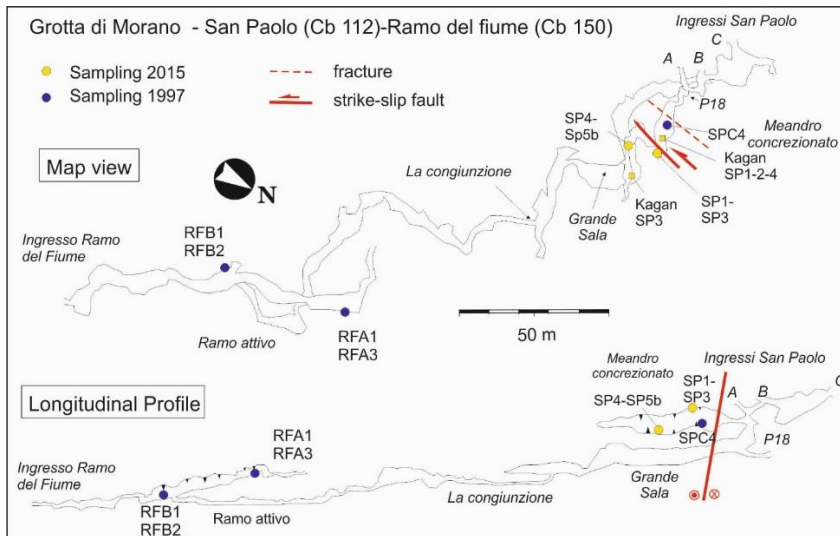


Figure VII- 2: Plan de la grotte de Morano, présentation du prélèvement de la stalagmite dans la grotte et illustration de la stalagmite SP4 en coupe. (Images tirées de Ferranti et al., in prep)

BIBLIOGRAPHIE

- Adriano, D. C. (2001). Manganese in soils. In D. C. Adriano (Ed.), *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of Metals* (Springer, pp. 547–585). New York.
- Affek, H. P., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Matthews, A., & Eiler, J. M. (2008). Glacial/interglacial temperature variations in Soreq cave speleothems as recorded by “clumped isotope” thermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(22), 5351–5360. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.06.031>
- Alibo, D. S., & Nozaki, Y. (1999). Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3), 363–372. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00279-8)
- Allen, J. R. M., & Huntley, B. (2000). Weichselian palynological records from southern Europe : correlation and chronology, 74.
- Alley, R. B. (2000). The Younger Dryas cold interval as viewed from central Greenland. *Quaternary Science Reviews*, 19(1–5), 213–226. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(99\)00062-1](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(99)00062-1)
- Alley, R. B., & Ágústsdóttir, A. M. (2005). The 8k event: Cause and consequences of a major Holocene abrupt climate change. *Quaternary Science Reviews*, 24(10–11), 1123–1149. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2004.12.004>
- Alley, R. B., Meese, D. A., Shuman, C. A., Gow, A. J., Taylor, K. C., Grootes, P. M., ... Zielinski, G. A. (1993). Abrupt increase in Greenland snow accumulation at the end of the Younger Dryas event. *Nature*, 362(6420), 527–529. <https://doi.org/10.1038/362527a0>
- Andrieu, S., Brigaud, B., Rabourg, T., & Noret, A. (2015). The Mid-Cenomanian Event in shallow marine environments: Influence on carbonate producers and depositional sequences (northern Aquitaine Basin, France). *Cretaceous Research*, 56, 587–607. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2015.06.018>
- Arnaud, F., Revel, M., Chapron, E., Desmet, M., & Tribovillard, N. (2005). Alps hydrology Results, 2(November 2004), 1–9.
- Aura Tortosa, J. E., Jordá Pardo, J. F., Badal García, E., Guillem Calatayud, P., Perez Ripoll, M., & Rodrigo García, M. J. (2002). The far south: the Pleistocene–Holocene transition in Nerja Cave (Andalucía, Spain) ! *Quaternary International*, 94–94, 19–30.
- Ayalon, A., Bar-Matthews, M., & Kaufman, A. (1999). Petrography, strontium, barium and uranium concentrations, and strontium and uranium isotope ratios in speleothems as palaeoclimatic

Bibliographie -

- proxies: Soreq Cave, Israel. *The Holocene*, 9(6), 715–722. <https://doi.org/10.1191/095968399673664163>
- Bajo, P., Borsato, A., Drysdale, R., Hua, Q., Frisia, S., Zanchetta, G., ... Woodhead, J. (2017). Stalagmite carbon isotopes and dead carbon proportion (DCP) in a near-closed-system situation: An interplay between sulphuric and carbonic acid dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 210, 208–227. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.038>
- Baker, A., Genty, D., Dreybrodt, W., Barnes, W., Mockler, N., Grapes, J. (1998). Testing theoretically predicted stalagmite growth rate with recent annually laminated samples: implications for past stalagmite deposition.
- Baker, a., Smith, C., Jex, C., Fairchild, I., Genty, D., & Fuller, L. (2008). Annually laminated speleotherms : a review. *International Journal of Speleology*, 37(October), 193–206. <https://doi.org/10.5038/1827-806X.37.3.4>
- Baker, A., Asrat, A., Fairchild, I. J., Leng, M. J., Wynn, P. M., Bryant, C., ... Umer, M. (2007). Analysis of the climate signal contained within $\delta^{18}\text{O}$ and growth rate parameters in two Ethiopian stalagmites>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(12), 2975–2988. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.03.029>
- Baker, A., Smart, P. L., Edwards, L. R., & Richards, D. A. (1993). Annual growth banding in a cave stalagmite. *Nature*, 364, 518–520.
- Baldini, J. U. L., McDermott, F., Baldini, L. M., Ottley, C. J., Linge, K. L., Clipson, N., & Jarvis, K. E. (2012). Identifying short-term and seasonal trends in cave drip water trace element concentrations based on a daily-scale automatically collected drip water dataset. *Chemical Geology*, 330–331, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.08.009>
- Baldini, L. M., McDermott, F., Baldini, J. U. L., Arias, P., Cueto, M., Fairchild, I. J., ... Richards, D. A. (2015). Regional temperature, atmospheric circulation, and sea-ice variability within the Younger Dryas Event constrained using a speleothem from northern Iberia. *Earth and Planetary Science Letters*, 419, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.015>
- Banner, J. L., Musgrove, M., Asmerom, Y., Edwards, R. L., & Hoff, J. A. (1996). High-resolution temporal record of holocene ground-water chemistry: Tracing links between climate and hydrology. *Geology*, 24(11), 1049–1053. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<1049:HRTROH>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<1049:HRTROH>2.3.CO;2)
- Bar-Matthews, M., & Ayalon, A. (2011). Mid-holocene climate variations revealed by high-resolution speleothem records from soreq cave, israel and their correlation with cultural changes. *Holocene*, 21(1), 163–171. <https://doi.org/10.1177/0959683610384165>
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A., & Wasserburg, G. (1999). The Eastern Mediterranean

Bibliographie -

- paleoclimate as a reflection of region events: *Soreq Cave, Israel. Earth and Planetary Science Letters*, 166, 85–95. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00275-1](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00275-1)
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A., & Wasserburg, G. J. (1999). The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq cave, Israel. *Earth and Planetary Science Letters*, 166(1–2), 85–95. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00275-1](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00275-1)
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Matthews, A., Sass, E., & Halicz, L. (1996). Carbon and oxygen isotope study of the active water-carbonate system in a karstic Mediterranean cave: Implications for paleoclimate research in semiarid regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(2), 337–347. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00395-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00395-9)
- Bard, E., Hamelin, B., Arnold, M., Montaggioni, L., Cabioch, G., Faure, G., & Rougerie, F. (1996). Deglacial sea-level record from Tahiti corals and the timing of global meltwater discharge. *Nature*, 382, 241–244.
- Bastin, B., & Gewalt, M. (1986). Analyse pollinique et datation ^{14}C de concrétions stalagmitiques holocènes : apports complémentaires des deux méthodes. *Geographie Physique et Quaternaire*, 40(2), 185–196. <https://doi.org/10.7202/032638ar>
- Batiot, C., Lin, C., Emblanch, C., Carrasco, F., & Blavoux, B. (2003). Use of Total Organic Carbon (TOC) as tracer of diffuse infiltration in a dolomitic karstic system : The Nerja Cave (Andalusia , southern Spain), 30(22), 3–6. <https://doi.org/10.1029/2003GL018546>
- Bau, M., & Bau, M. (1996). Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib Mineral Petrol*, 123, 323–333. <https://doi.org/10.1007/s004100050317>
- Belli, R., Borsato, A., Frisia, S., Drysdale, R., Maas, R., & Greig, A. (2016). Investigating the hydrological significance of stalagmite chemical (Mg, Sr) using Sr isotope and particulate element records across the Late Glacial-to-Holocene transition.
- Belli, R., Borsato, A., Frisia, S., Drysdale, R., Maas, R., & Greig, A. (2017). Investigating the hydrological significance of stalagmite geochemistry (Mg, Sr) using Sr isotope and particulate element records across the Late Glacial-to-Holocene transition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 199, 247–263. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.024>
- Belli, R., Frisia, S., Borsato, A., Drysdale, R., Hellstrom, J., Zhao, J. X., & Spötl, C. (2013). Regional climate variability and ecosystem responses to the last deglaciation in the northern hemisphere from stable isotope data and calcite fabrics in two northern Adriatic stalagmites. *Quaternary Science Reviews*, 72, 146–158. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2013.04.014>
- Benavente, J., Vadillo, I., Liñán, C., Carrasco, F., & Soler, A. (2011). Ventilation effects in a karstic show cave and in its vadose environment, Nerja, Southern Spain. *Carbonates Evaporites*, 26,

Bibliographie -

11–17. <https://doi.org/10.1007/s13146-011-0050-9>

- Bischoff, J. (1968). Kinetics of Calcite Nucleation: Magnesium ion Inhibition and Ionic Strength Catalysis, *73*(10), 3315–3322.
- Blaauw, M., Van Geel, B., & Van Der Plicht, J. (2004). Solar forcing of climatic change during the mid-Holocene: Indications from raised bogs in the Netherlands. *Holocene*, *14*(1), 35–44. <https://doi.org/10.1191/0959683604hl687rp>
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Stauffer, B., & Raynaud, D. (1995). Variations in atmospheric methane concentration during the Holocene epoch. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/374046a0>
- Blyth, A. J., Hartland, A., & Baker, A. (2016). Organic proxies in speleothems—New developments, advantages and limitations. *Quaternary Science Reviews*, *149*, 1–17.
- Bond, G., Broecker, W., Johnsen, S., McManus, J., Labeyrie, L., Jouzel, J., & Bonani, G. (1993). Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature*, *363*.
- Bond, G., Heinrich, H., Broecker, W., Labeyrie, L., McManus, J., Andrews, J., ... Ivy, S. (1992). Evidence for massive discharges of icebergs into the North Atlantic ocean during the last glacial period. *Nature*, *355*, 717–719. <https://doi.org/10.1038/355242a0>
- Bond, G., Kromer, B., Beer, J., Muscheler, R., Evans, M. N., Showers, W., ... Bonani, G. (2001). Persistent Solar Influence on North Atlantic Climate During the Holocene. *Science*, *294*(2001), 2130–2136. <https://doi.org/10.1126/science.1065680>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.12.016>
- Bourdin, C. (2012). *Enregistrement des variations climatiques par les éléments traces dans les stalagmites*.
- 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*(1–2), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.08.006>
- Brauer, A., Endres, C., Gu, C., Litt, T., Stebich, M., & Negendank, F. W. (1999). High resolution sediment and vegetation responses to Younger Dryas climate change in varved lake sediments from Meerfelder Maar, Germany, *18*.
- Brauer, A., Haug, G. H., Dulski, P., Sigman, D. M., & Negendank, J. F. W. (2008). An abrupt wind

Bibliographie -

- shift in western Europe at the onset of the Younger Dryas cold period. *Nature Geoscience*, *1*(8), 520–523. <https://doi.org/10.1038/ngeo263>
- Broecker, W., Bond, G., Klas, M., Clark, E., & McManus, J. (1992). Origin of the northern Atlantic's Heinrich events. *Climate Dynamics*, *6*(3–4), 265–273.
- Broecker, W. S., Olson, E. A., & Orr, P. C. (1960). Radiocarbon Measurements and Annual Rings in Cave Formations. *Nature*, *185*(4706), 93–94. <https://doi.org/10.1038/185093a0>
- Broecker, W. S., & van Donk, J. (1970). Insolation changes, ice volumes, and the O18 record in deep-sea cores. *Reviews of Geophysics*, *8*(1), 169–198. <https://doi.org/10.1029/RG008i001p00169>
- Bronk Ramsey, C. (2013). OxCal 4.2. Web Interface Build.
- Burke, E. J., Brown, S. J., Christidis, N., Eastham, J., Mpelasoka, F., Ticehurst, C., ... Huntington, T. G. (2008). *Climate Change 2014 Synthesis Report. Climate change and water* (Vol. 403). <https://doi.org/10.1073/pnas.1116437108>
- Byrne, R. H., & Sholkovitz, E. R. (1996). Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, *23*, 497–593.
- Cantrell, K. J., & Byrne, R. H. (1987). Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions.
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., & Yeghicheyan, D. (2001). Routine Analyses of trace Elements in Geological Samples using Flow injection and Low Pressure On-Line liquid Chromatography Coupled to ICP-MS : A study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter*, *25*(2–3), 187–198. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00595.x>
- Carlson, A. E., Clark, P. U., Haley, B. A., Klinkhammer, G. P., Simmons, K., Brook, E. J., & Meissner, K. J. (2007). Geochemical proxies of North American freshwater routing during the Younger Dryas cold event. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *104*(16), 6556–6561. <https://doi.org/10.1073/pnas.0611313104>
- Carrion, J. S., Fernández, S., Jiménez-Moreno, G., Fauquette, S., Gil-Romera, G., González-Sampériz, P., & Finlayson, C. (2010). The historical origins of aridity and vegetation degradation in southeastern Spain. *Journal of Arid Environments*, *74*(7), 731–736. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2008.11.014>
- Case, D. H., Robinson, L. F., Auro, M. E., & Gagnon, A. C. (2010). Environmental and biological controls on Mg and Li in deep-sea scleractinian corals. *Earth and Planetary Science Letters*, *300*(3–4), 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.09.029>
- Chabaud, L., Sanchez Goni, M. F., Desprat, S., & Rossignol, L. (2014). Land-sea climatic variability in the eastern North Atlantic subtropical region over the last 14,200 years: Atmospheric and

Bibliographie -

- oceanic processes at different timescales. *The Holocene*, 24(7), 787–797. <https://doi.org/10.1177/0959683614530439>
- Chapman, M. R., & Shackleton, N. J. (2000). Evidence of 550-year and 1000-year cyclicities in North Atlantic circulation patterns during the Holocene. *The Holocene*, 10(3), 287–291.
- Cheng, H., Edwards, R. L., Sinha, A., Spötl, C., Yi, L., Chen, S., ... Zhang, H. (2016). The Asian monsoon over the past 640,000 years and ice age terminations. *Nature*, 534(7609), 640–646. <https://doi.org/10.1038/nature18591>
- Cheng, H., Fleitmann, D., Edwards, R. L., Wang, X., Cruz, F. W., Auler, A. S., ... Matter, A. (2009). Timing and structure of the 8.2 kyr B.P. event inferred from 18O records of stalagmites from China, Oman, and Brazil. *Geology*, 37(11), 1007–1010. <https://doi.org/10.1130/G30126A.1>
- Cheng, H., Lawrence Edwards, R., Shen, C.-C., Polyak, V. J., Asmerom, Y., Woodhead, J., ... Calvin Alexander, E. (2013). Improvements in 230Th dating, 230Th and 234U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 371–372, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.04.006>
- Cisneros, M., Cacho, I., Frigola, J., Canals, M., Masqué, P., Martrat, B., ... Lirer, F. (2016). Sea surface temperature variability in the central-western Mediterranean Sea during the last 2700 years: A multi-proxy and multi-record approach. *Climate of the Past*, 12(4), 849–869. <https://doi.org/10.5194/cp-12-849-2016>
- Collister, C., & Matthey, D. (2008). Controls on water drop volume at speleothem drip sites: An experimental study. *Journal of Hydrology*, 358(3–4), 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.06.008>
- Coplen, T. B. (1996). Editorial : More uncertainty than necessary the most important recommendation in the are not uniquely defined reported that values (expressed relative to values to hundredths data from marine samples on a per mill because the range of a marine core Appen. *Paleoceanographic Currents*, 11(4), 369–370. <https://doi.org/10.1029/96PA01420>
- Corchón, M. S., Garate, D., Rivero, O., Valladas, H., Pons-Branchu, E., Murelaga, X., ... Vicente, F. J. (2015). U-series and 14C datings for a newly discovered decorated area in the Palaeolithic cave of La Peña de Candamo (Asturies, Northern Spain). *Journal of Archaeological Science: Reports*, 3, 371–380. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2015.06.011>
- Corchón Rodríguez, M. S., Garate Maidagan, D., Hernando Álvarez, C., Ortega Martínez, P., & Rivero Vilá, O. (2012). Vers un modèle décoratif pour la grotte de La Peña de Candamo (Asturies, nord de l'Espagne) à la lumière des nouvelles découvertes. *L'art Pléistocène Dans Le Monde = Arte Pleistoceno En El Mundo [Actes Du Congrès IFRAO, Tarascon-Sur-Ariège, Septembre*

Bibliographie -

2010], (226 m), 42–143.

- Corella, J. P., Stefanova, V., El Anjoumi, A., Rico, E., Giralt, S., Moreno, A., ... Valero-Garcés, B. L. (2013). A 2500-year multi-proxy reconstruction of climate change and human activities in northern Spain: The Lake Arreo record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 386, 555–568. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.06.022>
- Corte-Real, J., Zhang, X., & Wang, X. (1995). Large-scale circulation regimes and surface climatic anomalies over the Mediterranean. *International Journal of Climatology*, 15(10), 1135–1150.
- Cottreau, E., Arnold, M., Moreau, C., Baqué, D., Bavay, D., Caffy, I., ... Setti, V. (2007). Artemis, the new 14C AMS at LMC14 in Saclay, France. *Radiocarbon*, 49(2), 291–299. <https://doi.org/10.1017/S0033822200042211>
- Couchoud, I. (2008). *Etude pétrographique et isotopique de spéléothèmes du sud-ouest de la France formés en contexte archéologique Contribution à la connaissance des paléoclimats régionaux du stade isotopique 5.*
- Cowan, G. A., & Adler, H. H. (1976). The variability of the natural abundance of 235U. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(12), 1487–1490. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90087-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90087-9)
- CRMs, N. R. C. for. (n.d.). Belgian Sedimentary Rock Reference Materials. *Geostandards News-Letter*, 12, 13–38.
- Dansgaard, W., Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N. S., Hammer, C. U., ... Bond, G. (1993). Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature*, 364(6434), 218–220. <https://doi.org/10.1038/364218a0>
- Day, C. C., & Henderson, G. M. (2013). Controls on trace-element partitioning in cave-analogue calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120, 612–627. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.05.044>
- Deleuze, M., & Brantley, S. L. (1997). Inhibition of calcite crystal growth by Mg²⁺ at 100°C and 100 bars: Influence of growth regime. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(7), 1475–1485. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00024-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00024-0)
- Dellinger, M., Gaillardet, J., Bouchez, J., Calmels, D., Louvat, P., Dosseto, A., ... Maurice, L. (2015). Riverine Li isotope fractionation in the Amazon River basin controlled by the weathering regimes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164, 71–93. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.04.042>
- Denton, G. H., Anderson, R. F., Toggweiler, J. R., Edwards, R. L., Schaefer, J. M., & Putnam, A. E. (2010). The last glacial termination. *Science*, 328(5986), 1652–1656. <https://doi.org/10.1126/science.1184119>
- Dermody, B. J., De Boer, H. J., Bierkens, M. F. P., Weber, S. L., Wassen, M. J., & Dekker, S. C. (2012).

Bibliographie -

- A seesaw in Mediterranean precipitation during the Roman Period linked to millennial-scale changes in the North Atlantic. *Climate of the Past*, 8(2), 637–651. <https://doi.org/10.5194/cp-8-637-2012>
- Domínguez-villar, D. (2013). Comment on “ Land surface temperature changes in Northern Iberia since 4000 yr BP , based on $\delta^{13}\text{C}$ of speleothems .” *Global and Planetary Change*, 100, 291–294. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2012.11.005>
- Domínguez-Villar, D., Krklec, K., Pelicon, P., Fairchild, I. J., Cheng, H., & Edwards, L. R. (2017). Geochemistry of speleothems affected by aragonite to calcite recrystallization – Potential inheritance from the precursor mineral. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 200, 310–329. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.040>
- Domínguez-Villar, D., Wang, X., Cheng, H., Martín-Chivelet, J., & Edwards, R. L. (2008). A high-resolution late Holocene speleothem record from Kaite Cave, northern Spain: $\delta^{18}\text{O}$ variability and possible causes. *Quaternary International*, 187(1), 40–51. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2007.06.010>
- Dorale, J. A., Edwards, R. L., Alexander, E. C., Shen, C. C., Richards, D. A., & Cheng, H. (2004). Uranium-series dating of speleothems: current techniques, limits, & applications. In *Studies of Cave Sediments* (Springer, pp. 177–197). Boston, MA.
- Dreybrodt, W. (1980). Deposition of calcite from thin films of natural calcareous solutions and the growth of speleothems. *Chemical Geology*, 29(1–4), 89–105. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90007-8)
- Dreybrodt, W. (1988). Processes in Karst Systems. *Physics, Chemistry, and Geology*. Springer.
- Dreybrodt, W. (1999). Chemical kinetics, speleothem growth and climate. *Boreas*, 28, 347–356.
- Dreybrodt, W., & Scholz, D. (2011). Climatic dependence of stable carbon and oxygen isotope signals recorded in speleothems: From soil water to speleothem calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(3), 734–752. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.002>
- Drysdale, R., Zanchetta, G., Hellstrom, J., Maas, R., Fallick, A., Pickett, M., ... Piccini, L. (2006). Late Holocene drought responsible for the collapse of Old World civilizations is recorded in an Italian cave flowstone. *Geology*, 34(2), 101–104. <https://doi.org/10.1130/G22103.1>
- Dumat, C., & Staunton, S. (1999). Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances. *Journal of Environmental Radioactivity*, 46(2), 187–200. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(98\)00125-8](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(98)00125-8)
- Duplessy, J. ., Labeyrie, J., Lalou, C., & NGuyen, H. V. (1971). La mesure des variations climatiques continentales. Application à la période comprise entre 130.000 et 90.000 ans BP. *Quaternary Research*, 174, 162–174.

Bibliographie -

- Duplessy, J. C., Delibrias, G., Turon, J. L., Pujol, C., & Duprat, J. (1981). Deglacial warming of the northeastern Atlantic Ocean: correlation with the paleoclimatic evolution of the European continent. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *35*, 121–144.
- Duplessy, J. C., Labeyrie, J., Lalou, C., & Nguyen, H. V. (1970). Continental climatic variations between 130,000 and 90,000 years BP. *Nature*, *226*(5246), 631–633. <https://doi.org/10.1038/226631a0>
- Duplessy, J. C., Labeyrie, L., Arnold, M., Paterne, M., Duprat, J., & van Weering, T. C. (1992). Changes in surface salinity of the North Atlantic Ocean during the last deglaciation. *Nature*, *358*, 57–59. <https://doi.org/10.1038/355242a0>
- Dybczynski R., & Suschny O. (1979). Final report on the intercomparison run SL-1 for the determination of trace elements in a Lake Sediment sample.
- Dyn, C., Charbit, P. B. S., & Combourieu, M. K. N. (2015). What drives LGM precipitation over the western Mediterranean? A study focused on the Iberian Peninsula and northern Morocco. *Climate Dynamics*. <https://doi.org/10.1007/s00382-015-2720-0>
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., & Sholkovitz, E. R. (1990). The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *54*(4), 971–991. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90432-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90432-K)
- Erel, Y., & Torrent, J. (2010). Contribution of Saharan dust to Mediterranean soils assessed by sequential extraction and Pb and Sr isotopes. *Chemical Geology*, *275*(1–2), 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.04.007>
- Extier, T., Landais, A., Bréant, C., Prié, F., Bazin, L., Dreyfus, G., ... Leuenberger, M. (2018). On the use of $\delta^{18}\text{O}$ atm for ice core dating. *Quaternary Science Reviews*, *185*, 244–257. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.02.008>
- Fairchild, I. J., & Baker, A. (2012). From process to past environments. In J. W. & Sons. (Ed.), *Speleothem science* ((Vol. 3).).
- Fairchild, I. J., & Baker, A. (2012). *From Process to Past Environments*. (M. Mudelsee, Ed.), *Computers and Geosciences* (Vol. 57). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2013.03.003>
- 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*(3–4), 255–269. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00216-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00216-8)
- Fairchild, I. J., & McMillan, E. A. (2007). Speleothems as indicators of wet and dry periods. *International Journal of Speleology*, *36*(2), 69–74. <https://doi.org/10.5038/1827-806X.36.2.2>
- Fairchild, I. J., & Treble, P. C. (2009). Trace elements in speleothems as recorders of environmental

Bibliographie -

- change. *Quaternary Science Reviews*, 28(5–6), 449–468.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2008.11.007>
- Fairchild, I. J., Tuckwell, G. W., Baker, A., & Tooth, A. F. (2006). Modelling of dripwater hydrology and hydrogeochemistry in a weakly karstified aquifer (Bath, UK): Implications for climate change studies. *Journal of Hydrology*, 321(1–4), 213–231.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.08.002>
- Feigl, F. (1937). *Qualitative analysis by spot tests*. (Nordernann Publishing Company, Ed.). New York.
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00253-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00253-9)
- Fleischer, R. L. (1982). Alpha-recoil damage and solution effects in minerals: uranium isotopic disequilibrium and radon release. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(11), 2191–2201.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90194-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90194-6)
- Fleitmann, D. (2003). Holocene Forcing of the Indian Monsoon Recorded in a Stalagmite from Southern Oman. *Science*, 300(5626), 1737–1739. <https://doi.org/10.1126/science.1083130>
- Fleitmann, D., Burns, S. J., Neff, U., Mudelsee, M., Mangini, A., & Matter, A. (2004). Palaeoclimatic interpretation of high-resolution oxygen isotope profiles derived from annually laminated speleothems from Southern Oman. *Quaternary Science Reviews*, 23(7–8), 935–945.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2003.06.019>
- Fleitmann, D., Cheng, H., Badertscher, S., Edwards, R. L., Mudelsee, M., Göktürk, O. M., ... Tüysüz, O. (2009). Timing and climatic impact of Greenland interstadials recorded in stalagmites from northern Turkey. *Geophysical Research Letters*, 36(19), 1–5.
<https://doi.org/10.1029/2009GL040050>
- Fletcher, W. J., Debret, M., & Sanchez Goni, M. F. (2012). Mid-Holocene emergence of a low-frequency millennial oscillation in western Mediterranean climate: Implications for past dynamics of the North Atlantic atmospheric westerlies. *The Holocene*.
<https://doi.org/10.1177/0959683612460783>
- Fletcher, W. J., Sanchez Goñi, M. F., Peyron, O., & Dormoy, I. (2009). Abrupt climate changes of the last deglaciation detected in a western Mediterranean forest record. *Climate of the Past Discussions*, 5(1), 203–235. <https://doi.org/10.5194/cpd-5-203-2009>
- Fohlmeister, J., Schröder-Ritzrau, A., Scholz, D., Spötl, C., Riechelmann, D. F. C., Mudelsee, M., ... Mangini, A. (2012). Bunker Cave stalagmites: An archive for central European Holocene climate variability. *Climate of the Past*, 8(5), 1751–1764. <https://doi.org/10.5194/cp-8-1751-2012>
- Förstner, U. (1985). Chemicals forms and reactivities of metals in sediments. In R. Leschber & D.

Bibliographie -

- R.D. (Eds.), *Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soil* (L’Hermite, p. 1–30.). Elsevier Applied Science publishers,.
- Fortea Pérez, F. J., & SAUVET, G. (2002). Trente-neuf dates C14-SMA pour l’art pariétal paléolithique des Asturies. *Bulletin de La Société Préhistorique Ariège-Pyrénées*, 57, 7–28.
- Friedman, G., Green, A. C., Base, R. B., Red, C., S, A. R., Eosinate, B., ... Blue, A. (1959). Treatment of Polished and Unpolished Quantitative Mineralogical Analyses, 29(1), 87–97.
- Frisia, S. (2015). Microstratigraphic logging of calcite fabrics in speleothems as tool for palaeoclimate studies, 44(January), 1–16.
- 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. <https://doi.org/10.1306/022900701183>
- 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. <https://doi.org/10.1306/020702720687>
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I. J., & Susini, J. (2005). Variations in atmospheric sulphate recorded in stalagmites by synchrotron micro-XRF and XANES analyses. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(3–4), 729–740. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.03.026>
- Frisia, S., Fairchild, I. J., Fohlmeister, J., Miorandi, R., Sp??tl, C., & Borsato, A. (2011). Carbon mass-balance modelling and carbon isotope exchange processes in dynamic caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2), 380–400. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.021>
- Froger, C., Ayrault, S., Evrard, O., Monvoisin, G., Bordier, L., Lefèvre, I., & Quantin, C. (2018). Tracing the sources of suspended sediment and particle-bound trace metal elements in an urban catchment coupling elemental and isotopic geochemistry, and fallout radionuclides. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2892-3>
- Frumkin, A., Ford, D. C., & Schwarcz, H. P. (2000). Palaeoclimate and vegetation of the last glacial cycles in Jerusalem from a speleothem record. *Global Biogeochemical Science*, 14(3), 863–870.
- Frumkin, A., & Stein, M. (2004a). The Sahara-East Mediterranean dust and climate connection revealed by strontium and uranium isotopes in a Jerusalem speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 217(3–4), 451–464. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00589-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00589-2)
- Frumkin, A., & Stein, M. (2004b). The Sahara-East Mediterranean dust and climate connection revealed by strontium and uranium isotopes in a Jerusalem speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 217(3–4), 451–464. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00589-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00589-2)
- Gabitov, R. I., & Watson, E. B. (2006). Partitioning of strontium between calcite and fluid, (December

Bibliographie -

- 2005), 1–12. <https://doi.org/10.1029/2005GC001216>
- Gallet, S., Jahn, B. M., & Torii, M. (1996). Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications. *Chemical Geology*, *133*(1–4), 67–88. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00070-8)
- García-Ruiz, J. ., Palacios, D., Gonzalez-Samperiz, P., de Andres, N., Moreno, A., Valero-Garces, B., & Gomez-Villar, A. (2016). Mountain glacier evolution in the Iberian Peninsula during the Younger Dryas. *Quaternary Science Reviews*, *138*, 16–30.
- Gascoyne, M. (1982). Geochemistry of the actinides and their daughters. In M. Ivanovich & R. . Harmon (Eds.), *Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems* (Clarendon, pp. 33–55).
- Gascoyne, M. (1983). Trace-element partition coefficients in the calcite-water system and their paleoclimatic significance in cave studies. *Journal of Hydrology*, *61*(1–3), 213–222. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(83\)90249-4](https://doi.org/10.1016/0022-1694(83)90249-4)
- Gascoyne, M. (1992). Palaeoclimate determination from cave calcite deposits. *Quaternary Science Reviews*, *11*(6), 609–632. [https://doi.org/10.1016/0277-3791\(92\)90074-I](https://doi.org/10.1016/0277-3791(92)90074-I)
- Gascoyne, M., & Nelson, D. E. (1983). Growth Mechanisms of Recent Speleothems from Castleguard Cave, Columbia Icefields, Alberta, Canada, Inferred from a Comparison of Uranium-Series and Carbon-14 Age Data. *Arctic and Alpine Research*, *15*(4), 537. <https://doi.org/10.2307/1551239>
- Genty, D., Baker, A., & Barnes, W. (1997). Comparaison entre les lamines luminescentes et les lamines visibles annuelles de stalagmites. *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, *325*(3), 193–200. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(97\)88288-2](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(97)88288-2)
- Genty, D., Baker, A., & Barnes, W. (1997). Comparison of annual luminescent and visible laminae in stalagmites. *Comptes Rendus Academie Sciences Paris, Eath and Planetary Sceince*, *325*, 193–200. Retrieved from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Comparison+of+annual+luminescent+and+visible+laminae+in+stalagmites#0>
- Genty, D., Baker, A., Massault, M., Proctor, C., Gilmour, M., Pons-Branchu, E., & Hamelin, B. (2001). Dead carbon in stalagmites: Carbonate bedrock paleodissolution vs. ageing of soil organic matter. Implications for ¹³C variations in speleotherms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *65*(20), 3443–3457. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00697-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00697-4)
- Genty, D., Baker, A., & Vokal, B. (2001). Intra- and inter-annual growth rate of modern stalagmites. *Chemical Geology*, *176*(1–4), 191–212. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00399-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00399-5)

Bibliographie -

- Genty, D., Blamart, D., Ghaleb, B., Plagnes, V., Causse, C., Bakalowicz, M., ... Bourges, F. (2006). Timing and dynamics of the last deglaciation from European and North African $\delta^{13}\text{C}$ stalagmite profiles-comparison with Chinese and South Hemisphere stalagmites. *Quaternary Science Reviews*, 25(17–18), 2118–2142. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2006.01.030>
- Genty, D., Vokal, B., Obelich, B., & Massault, M. (1998). Bomb ^{14}C time history recorded in two modern stalagmites — importance for soil organic matter dynamics and bomb ^{14}C distribution over continents. *Earth and Planetary Science Letters*, 160(160), 795–809. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00128-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00128-9)
- Gherardi, J. M., Labeyrie, L., McManus, J. F., Francois, R., Skinner, L. C., & Cortijo, E. (2005). Evidence from the Northeastern Atlantic basin for variability in the rate of the meridional overturning circulation through the last deglaciation. *Earth and Planetary Science Letters*, 240((3-4)), 710–723.
- Goede, A. (1994). Continuous early last glacial palaeoenvironmental record from a tasmanian speleothem based on stable isotope and minor element variations. *Quaternary Science Reviews*, 13(3), 283–291. [https://doi.org/10.1016/0277-3791\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0277-3791(94)90031-0)
- Goede, A., McCulloch, M., McDermott, F., & Hawkesworth, C. (1998). Aeolian contribution to strontium and strontium isotope variations in a tasmanian speleothem. *Chemical Geology*, 149(1–2), 37–50. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00035-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00035-7)
- Göktürk, O. M., Fleitmann, D., Badertscher, S., Cheng, H., Edwards, R. L., Leuenberger, M., ... Kramers, J. (2011). Climate on the southern Black Sea coast during the Holocene: Implications from the Sofular Cave record. *Quaternary Science Reviews*, 30(19–20), 2433–2445. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.05.007>
- Goldstein, S. J., & Jacobsen, S. B. (1988). Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 89(1), 35–47. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90031-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90031-3)
- Goldstein, S. J. S. J., & Jacobsen, S. B. S. B. (1987). The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material - Implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chemical Geology*, 66, 245–272. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(87\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0168-9622(87)90045-5)
- Gonzalez, L. A., & Lohmann, K. C. (1988). Controls on Mineralogy and Composition of Spelean Carbonates: Carlsbad Caverns, New Mexico. In C. P. W. James N.P. (Ed.), *Paleokarst* (Springer, pp. 81–101). New York. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3748-8_4
- Goslar M; Tisnerat-Laborde, N; Czernik, J; Wieckowski, K, T. A. (2000). Variations of younger dryas almospheric radiocarbon explicable ithout ocean circulation changes. *Nature*, 403(December 1999), 877.
- Gràcia, E., Vizcaino, A., Escutia, C., Asioli, A., Rodés, Á., Pallàs, R., ... Goldfinger, C. (2010).

Bibliographie -

- Holocene earthquake record offshore Portugal (SW Iberia): testing turbidite paleoseismology in a slow-convergence margin. *Quaternary Science Reviews*, 29(9–10), 1156–1172. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.01.010>
- Griffiths, M. L., Drysdale, R. N., Gagan, M. K., Frisia, S., Zhao, J. xin, Ayliffe, L. K., ... Suwargadi, B. W. (2010). Evidence for Holocene changes in Australian-Indonesian monsoon rainfall from stalagmite trace element and stable isotope ratios. *Earth and Planetary Science Letters*, 292(1–2), 27–38. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.01.002>
- Griffiths, M. L., Fohlmeister, J., Drysdale, R. N., Hua, Q., Johnson, K. R., Hellstrom, J. C., ... Zhao, J. x. (2012). Hydrological control of the dead carbon fraction in a Holocene tropical speleothem. *Quaternary Geochronology*, 14, 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2012.04.001>
- Grimalt, O., & Shackleton, N. J. (2001). climatic changes, 16(1), 40–52.
- Grimalt, O., Sierro, J., Flores, A., & Shackleton, N. (1999). Dansgaard-Oeschger and Heinrich event imprints in Alboran Sea paleotemperatures | Carles | Miquel events along Alboran composition, 14(6), 698–705.
- Gromet, L. P., Haskin, L. A., Korotev, R. L., & Dymek, R. F. (1984). The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12), 2469–2482. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90298-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90298-9)
- Gross, A., Palchan, D., Krom, M. D., & Angert, A. (2016). Elemental and isotopic composition of surface soils from key Saharan dust sources. *Chemical Geology*, 442, 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.09.001>
- Grousset, F. E., Labeyrie, L., Sinko, J. a, Cremer, M., Bond, G., Duprat, J., ... Huon, S. (1993). Patterns of ice-rafted detritus in the glacial North Atlantic (40–55° N). *Paleoceanography*, 8(2), 175–192. <https://doi.org/10.1029/92PA02923>
- Guiter, F., Andrieu-Ponel, V., Digerfeldtt, G., Reille, M., de Beaulieu, J. L., & Ponel, P. (2005). Vegetation history and lake-level changes from the Younger Dryas to the present in Eastern Pyrenees (France): pollen , plant macrofossils and lithostratigraphy from Lake Racou (2000 m a . s . l .), 99–118. <https://doi.org/10.1007/s00334-005-0065-z>
- Guo, P., Duan, T., Song, X., Xu, J., & Chen, H. (2008). Effects of soil pH and organic matter on distribution of thorium fractions in soil contaminated by rare-earth industries. *Talanta*, 77(2), 624–627. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.06.002>
- Guo, Y., Li, B., Wen, X., Wang, F., Niu, D., Shi, Y., ... Hu, G. (2014). Holocene climate variation determined from rubidium and strontium contents and ratios of sediments collected from the BadainJaran Desert, Inner Mongolia, China. *Chemie Der Erde - Geochemistry*, 74(4), 571–576. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2013.09.001>

Bibliographie -

- Gvozdetkii. (1967). Occurrence of karst phenomena on the globe and problems of their typology. *Earth Research*, 21, 98–127.
- Harding, D. J., Arden, J. W., & Rickaby, R. E. M. (2006). A method for precise analysis of trace element/calcium ratios in carbonate samples using quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(6). <https://doi.org/10.1029/2005GC001093>
- Harmon, R. S., Ford, D. C., & Schwarz, H. P. (1977). Interglacial chronology of the Rocky and Mackenzie Mountains based upon ^{230}Th – ^{234}U dating of calcite speleothems. *Canadian J. of Earth Sciences*, 14(11), 2543–2552.
- Harmon, R. S., Thompson, P., Schwarz, H. P., & Ford, D. C. (1975). Uranium-series dating of speleothems. *Bulletin of the National Speleological Society*, 37, 21–33.
- Hartland, A., Fairchild, I. J., Lead, J. R., Borsato, A., Baker, A., Frisia, S., & Baalousha, M. (2012). From soil to cave: Transport of trace metals by natural organic matter in karst dripwaters. *Chemical Geology*, 304–305, 68–82. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.01.032>
- Heinrich, H. (1988). Origin and consequences of cyclic ice rafting in the Northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years. *Quaternary Research*, 29(2), 142–152. [https://doi.org/10.1016/0033-5894\(88\)90057-9](https://doi.org/10.1016/0033-5894(88)90057-9)
- Heiri, O., & Millet, L. (2005). Reconstruction of Late Glacial summer temperatures from chironomid assemblages in Lac Lautrey (Jura , France), 20, 33–44. <https://doi.org/10.1002/jqs.895>
- Hellstrom, J. (2006). U–Th dating of speleothems with high initial ^{230}Th using stratigraphical constraint. *Quaternary Geochronology*, 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2007.01.004>
- Hellstrom, J. C., & McCulloch, M. T. (2000a). Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 179, 287–297 www.elsevier.com/locate/epsl.
- Hellstrom, J. C., & McCulloch, M. T. (2000b). Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 179(2), 287–297. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00115-1](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00115-1)
- Hellstrom, J. C., & McCulloch, M. T. (2000c). Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 179(2), 287–297. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00115-1](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00115-1)
- Hendy, C. . (1971). The isotopic geochemistry of speleothems. 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. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(71\)90127-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(71)90127-X)

Bibliographie -

- Hendy, C. H., & Wilson, A. T. (1968a). Palaeoclimatic data from speleothems. *Nature*, 219((5149)), 48.
- Hendy, C. H., & Wilson, A. T. (1968b). Paleoclimatic data from speleothems. *Nature*, 219, 48–51.
- Hercman, H., & Pawlak, J. (2012). MOD-AGE: An age-depth model construction algorithm. *Quaternary Geochronology*, 12, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2012.05.003>
- Hernandez-Pacheco, E. (1919). La caverna de la Peña de Candamo (Asturias). *Comisión de Investigaciones Paleontológicas y Prehistóricas, Memoria*, 2.
- Hodge, E., McDonald, J., Fischer, M., Redwood, D., Hual, Q., Levchenko, V., ... Fink, D. (2011). Using the ^{14}C bomb pulse to date young speleothems. *Radiocarbon*, 53(2), 345–357. <https://doi.org/10.1017/S0033822200056605>
- Holmgren, K., Karlén, W., Lauritzen, S. E., Lee-Thorp, J. A., Partridge, T. C., Piketh, S., ... Tyson, P. D. (1999). A 3000-year high-resolution stalagmite-based record of palaeoclimate for northeastern South Africa. *The Holocene*, 93, 295–309. <https://doi.org/10.1191/095968399672625464>
- Hori, M., Ishikawa, T., Nagaishi, K., Lin, K., Wang, B. S., You, C. F., ... Kano, A. (2013). Prior calcite precipitation and source mixing process influence Sr/Ca, Ba/Ca and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of a stalagmite developed in southwestern Japan during 18.0–4.5ka. *Chemical Geology*, 347, 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.03.005>
- Horstman, E. L. (1957). The distribution of lithium, rubidium and caesium in igneous and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12((1-2)), 1–28.
- Howarth, R., & McArthur, J. (1997). Statistics for strontium isotope stratigraphy: a robust LOWESS fit to the marine Sr-isotope curve for 0 to 206 Ma, with look-up table for derivation of numeric age. *The Journal of Geology*, 105(4), 441–456. <https://doi.org/10.1086/515938>
- Hua, Q., Cook, D., Fohlmeister, J., Penny, D., Bishop, P., & Buckman, S. (2017). Radiocarbon Dating of a Speleothem Record of Paleoclimate for Angkor, Cambodia. *Radiocarbon*, 59(6), 1873–1890. <https://doi.org/10.1017/RDC.2017.115>
- Hua, Q., McDonald, J., Redwood, D., Drysdale, R., Lee, S., Fallon, S., & Hellstrom, J. (2012). Robust chronological reconstruction for young speleothems using radiocarbon. *Quaternary Geochronology*, 14, 67–80. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2012.04.017>
- Huang, Y., & Fairchild, I. (2001). Partitioning of Sr^{2+} and Mg^{2+} into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(1), 47–62. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00513-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00513-5)
- 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).

Bibliographie -

- Chemical Geology*, 175(3–4), 429–448. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00337-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00337-5)
- Hurrell, J. (1995). NAO index data provided by the climate analysis section,. *NCAR, Boulder, USA*.
- Hurrell, J. W. (1996). Influence of variations in extra tropical winter time teleconnections on Northern Hemisphere temperature. *Geophysical Research Letters*, 23(6), 665–668.
- Hurrell, J. W., Kushnir, Y., Otterson, G., & Visbeck, M. (2003). An Overview of the North Atlantic Oscillation. *The North Atlantic Oscillation: Climatic Significance and Environmental Impact*, 134, 263. <https://doi.org/10.1029/GM134>
- Hurrell, J. W., Loon, H. Van, & Van Loon, H. (1997). Decadal variations in climate associated with the North Atlantic Oscillation. *Climatic Change at High Elevation Sites*, 36(3–4), 301–326. <https://doi.org/10.1023/a:1005314315270>
- Jambrina-Enríquez, M., Rico, M., Moreno, A., Leira, M., Bernárdez, P., Prego, R., ... Valero-Garcés, B. L. (2014). Timing of deglaciation and postglacial environmental dynamics in NW Iberia: The Sanabria Lake record. *Quaternary Science Reviews*, 94, 136–158. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.04.018>
- Jennings, A., Andrews, J., Pearce, C., Wilson, L., & Ólafsdóttir, S. (2015). Detrital carbonate peaks on the Labrador shelf, a 13-7ka template for freshwater forcing from the Hudson Strait outlet of the Laurentide Ice Sheet into the subpolar gyre. *Quaternary Science Reviews*, 107, 62–80. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.10.022>
- Johnson, K. R., Hu, C., Belshaw, N. S., & Henderson, G. M. (2006). Seasonal trace-element and stable-isotope variations in a Chinese speleothem: The potential for high-resolution paleomonsoon reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, 244(1–2), 394–407. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.01.064>
- Jong Hyeon Lee, & Byrne, R. H. (1993). Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(2), 295–302. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90432-V](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90432-V)
- Jordá Pardo, J. F., Maestro González, A., Aura Tortosa, J. E., Álvarez Fernández, E., Avezuela Aristu, B., Badal, E., ... Villalba Currás, M. P. (2012). Evolución paleogeográfica, paleoclimática y paleoambiental de la costa meridional de la Península Ibérica durante el Pleistoceno superior. El caso de la Cueva de Nerja (Málaga, Andalucía, España). *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. Sec. Geol.*, 105((1-4)), 137–147.
- Kasper, K., Van der Meer, M. T. J. Mets, A., Zahn, R., Sinninghe Damsté, J.S., and Schouten, S. (2014). Salinity changes in the Agulhas leakage area recorded by stable hydrogen isotopes of C 37 alkenones during Termination I and II, 251–260. <https://doi.org/10.5194/cp-10-251-2014>
- Kaufman, A., & Broecker, W. (1965). Comparison of Th, 70(16).

Bibliographie -

- Kaufman, A., Wasserburg, G. J., Porcelli, D., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., & Halicz, L. (1998). U-Th isotope systematics from the Soreq cave, Israel and climatic correlations. *Earth and Planetary Science Letters*, *156*, 141–155.
- Kaufmann, G., & Dreybrodt, W. (2004). Stalagmite growth and palaeo-climate: An inverse approach. *Earth and Planetary Science Letters*, *224*(3–4), 529–545. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.05.020>
- Kilian, M. R., Van der Plicht, J., & Van Geel, B. (1995). Dating raised bogs: New aspects of AMS14C wiggle matching, a reservoir effect and climatic change. *Quaternary Science Reviews*, *14*(10), 959–966. [https://doi.org/10.1016/0277-3791\(95\)00081-X](https://doi.org/10.1016/0277-3791(95)00081-X)
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00169-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00169-5)
- Kisakürek, B., Widdowson, M., & James, R. H. (2004). Behaviour of Li isotopes during continental weathering: The Bidar laterite profile, India. *Chemical Geology*, *212*(1–2), 27–44. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.027>
- Kisakürek, B., Widdowson, M., & James, R. H. (2004). Behaviour of Li isotopes during continental weathering: The Bidar laterite profile, India. *Chemical Geology*, *212*(1–2), 27–44. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.027>
- Krom, M. D., Cliff, R. A., Eijssink, L. M., Herut, B., & Chester, R. (1999). The characterisation of Saharan dusts and Nile particulate matter in surface sediments from the Levantine basin using Sr isotopes. *Marine Geology*, *155*(3–4), 319–330. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(98\)00130-3](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00130-3)
- Kutzbach, J. E., & Webb III, T. (1993). Conceptual basis for understanding Late-Quaternary climates. *Global Climates since the Last Glacial Maximum*, 5–11.
- Labeyrie, J., Duplessy, J. C., Delibrias, G., & Letolle, R. (1967). Study of temperatures prevailing in ancient times by measurement of the oxygen-18, carbon-13 and carbon-14 content of concretions in caves. In *Radioactive dating and methods of low-level counting*.
- Lachniet, M. S. (2009). Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. *Quaternary Science Reviews*, *28*(5–6), 412–432. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2008.10.021>
- Lachniet, M. S., Asmerom, Y., Burns, S. J., Patterson, W. P., Polyak, V. J., & Seltzer, G. O. (2004). Tropical response to the 8200 yr B.P cold event? Speleothem isotopes indicate a weakened early Holocene monsoon in Costa Rica. *Geology*, *32*(11), 957–960. <https://doi.org/10.1130/G20797.1>
- Lambeck, K., Rouby, H., Purcell, A., Sun, Y., & Sambridge, M. (2014). Sea level and global ice

Bibliographie -

- volumes from the Last Glacial Maximum to the Holocene, *III*(43), 15296–15303. <https://doi.org/10.1073/pnas.1411762111>
- Lauritzen, S. E., Ford, D. C., & Schwarcz, H. P. (1986). Humic substances in speleothem matrix - paleoclimatic significance. *Proceedings of the 9th International Congress of Speleology*, 2, 77–7.
- Le Pape, P., Ayrault, S., & Quantin, C. (2012). Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *Journal of Hydrology*, 472–473, 99–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.09.042>
- Lea, D. W., Martin, P. A., Pak, D. K., & Spero, H. J. (2002). Reconstructing a 350 ky history of sea level using planktonic Mg/Ca and oxygen isotope records from a Cocos Ridge core. *Quaternary Science Reviews*, 21(1–3), 283–293.
- Libby, W. F. (1970). Radiocarbon dating, 269, 175.
- Libby, W. F., Anderson, E. C., & Arnold, J. R. (1949). Age determination by radiocarbon content: world-wide assay of natural radiocarbon. *Science*, 109, 227–228.
- Lionello, P. (2012). *The Climate of the Mediterranean Region: From the Past to the Future*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416042-2.00009-4>
- Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., Boscolo, R., Alpert, P., Artale, V., Li, L., ... Xoplaki, E. (2006). The Mediterranean climate: An overview of the main characteristics and issues. *Developments in Earth and Environmental Sciences*, 4(C), 1–26. [https://doi.org/10.1016/S1571-9197\(06\)80003-0](https://doi.org/10.1016/S1571-9197(06)80003-0)
- Liu, J., Chen, J., Selvaraj, K., Xu, Q., Wang, Z., & Chen, F. (2014). Chemical weathering over the last 1200 years recorded in the sediments of Gonghai Lake, Lvliang Mountains, North China: A high-resolution proxy of past climate. *Boreas*, 43(4), 914–923. <https://doi.org/10.1111/bor.12072>
- Lotter Eawag. (1992). Late-glacial climatic oscillations as recorded in Swiss lake sediments. *Journal of Quaternary Science*, 7(1992), 187–204.
- Luck, J.-M., & Ben Othman, D. (1998). Geochemistry and water dynamics. II. Trace metals and Pb-Sr isotopes as tracers of water movements and erosion processes. *Chem. Geol.*, 150(3-4), 263–282.
- Ludwig, K. R., & Titterton, D. M. (1994). Calculation of ²³⁰Th/U isochrons, ages, and errors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 5031–5042.
- Luque, L., Lario, J., Civis, J., Silva, P. G., Zazo, C., Goy, J. L., & Dabrio, C. J. (2002). Sedimentary record of a tsunami during Roman times, Bay of Cadiz, Spain. *Journal of Quaternary Science*, 17(5–6), 623–631. <https://doi.org/10.1002/jqs.711>
- MA Zhibang, L. H., & XIA Ming, KU Tehlung, PENG Zicheng, CHEN Yushu, Z. Z. (2003). Paleotemperature changes over the past 3000 years in eastern Beijing, China: A reconstruction

Bibliographie -

- based on Mg/Sr records in a stalagmite. *Chinese Science Bulletin*, 48(4), 395–400.
- Magny, M. (2001). Palaeohydrological changes as reflected by lake-level fluctuations in the Swiss Plateau , the Jura Mountains and the northern French Pre-Alps during the Last Glacial – Holocene transition : a regional synthesis.
- Magny, M. (2004). Holocene climate variability as reflected by mid-European lake-level fluctuations and its probable impact on prehistoric human settlements. *Quaternary International*, 113, 65–79. [https://doi.org/10.1016/S1040-6182\(03\)00080-6](https://doi.org/10.1016/S1040-6182(03)00080-6)
- Magny, M., Benoit-ruffaldi, P., Aalbersberg, G., Be, C., Bossuet, G., Disnar, J., ... Vannie, B. (2006). Environmental and climatic changes in the Jura mountains (eastern France) during the Lateglacial – Holocene transition : a multi-proxy record from Lake Lautrey, 25, 414–445. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2005.02.005>
- Magny, M., Combourieu-Nebout, N., De Beaulieu, J. L., Bout-Roumazeilles, V., Colombaroli, D., Desprat, S., ... Wirth, S. (2013). North-south palaeohydrological contrasts in the central mediterranean during the holocene: Tentative synthesis and working hypotheses. *Climate of the Past*, 9(5), 2043–2071. <https://doi.org/10.5194/cp-9-2043-2013>
- Magny, M., Combourieu-Nebout, N., De Beaulieu, J. L., Bout-Roumazeilles, V., Colombaroli, D., Desprat, S., ... Wirth, S. (2013). North-south palaeohydrological contrasts in the central mediterranean during the holocene: Tentative synthesis and working hypotheses. *Climate of the Past*, 9(April), 2043–2071. <https://doi.org/10.5194/cp-9-2043-2013>
- Magny, M., Peyron, O., Gauthier, E., Vannière, B., Millet, L., & Vermot-Desroches, B. (2011). Quantitative estimates of temperature and precipitation changes over the last millennium from pollen and lake-level data at Lake Joux, Swiss Jura Mountains. *Quaternary Research*, 75(1), 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2010.11.001>
- Magny, M., & Ruffaldi, P. (1995). Younger Dryas and early Holocene lake-level fluctuations in the Jura Mountains, France. *Boreas*, 24(2), 155–172.
- Magny, M., Vannière, B., de Beaulieu, J. L., Bégeot, C., Heiri, O., Millet, L., ... Walter-Simonnet, A. V. (2007). Early-Holocene climatic oscillations recorded by lake-level fluctuations in west-central Europe and in central Italy. *Quaternary Science Reviews*, 26(15–16), 1951–1964. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2006.04.013>
- Maguire, S., Pulford, I. D., Cook, G. T., & Mackenzie, A. B. (1992). Caesium sorption—desorption in clay—humic acid systems. *Journal of Soil Science*, 43(4), 689–696.
- MAIRE, R. et POMEL, S. (1994). Karst geomorphology and environment. In *Groundwater ecology* (pp. 128–155).
- Mandal, L. N., & Mitra, R. R. (1982). Transformation of iron and manganese in rice soils under

Bibliographie -

- different moisture regimes and organic matter applications. *Plant and Soil*, 69(1), 45–56.
- Mangerud, J., Andersen, S. V, Berglund, B. E., & Donner, J. J. (1974). Quaternary stratigraphy of Norden, a proposal for terminology and classification. *Boreas*, 3, 109–128.
- Marchal Cacho, I., Stocker, T.F., Grimalt, J.O., Calvo, E., Martrat, B., Shackleton, N., Vautravers, M., Cortijo, E., van Kreveld, S., Andersson, C., Koç, N., Chapman, M., Saffi, L., Duplessy, J.-C., Sarnthein, M., Turon, J.-L., Duprat, J., Jansen, E., O. (2002). Apparent long-term cooling of the sea surface in the northeast Atlantic and Mediterranean during the Holocene. *Quaternary Science Reviews*, 21, 455–483.
- Margaritelli, G., Vallefuoco, M., Di Rita, F., Capotondi, L., Bellucci, L. G., Insinga, D. D., ... Lirer, F. (2016). Marine response to climate changes during the last five millennia in the central Mediterranean Sea. *Global and Planetary Change*, 142, 53–72. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2016.04.007>
- Mark S. Roberts, Peter L. Smart, A. B. (1998). Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 154, 237–246.
- Marriott, C. S., Henderson, G. M., Belshaw, N. S., & Tudhope, A. W. (2004). Temperature dependence of $\delta^{7}\text{Li}$, $\delta^{44}\text{Ca}$ and Li / Ca during growth of calcium carbonate, 222, 615–624. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.031>
- Martin-Chivelet, J., Muñoz-García, M. B., Edwards, R. L., Turrero, M. J., & Ortega, A. I. (2011). Land surface temperature changes in Northern Iberia since 4000yrBP, based on $\delta^{13}\text{C}$ of speleothems. *Global and Planetary Change*, 77(1–2), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2011.02.002>
- Martín-Puertas, C., Jiménez-Espejo, F., Martínez-Ruiz, F., Nieto-Moreno, V., Rodrigo, M., Mata, M. P., & Valero-Garcés, B. L. (2010). Late Holocene climate variability in the southwestern Mediterranean region: An integrated marine and terrestrial geochemical approach. *Climate of the Past*, 6(6), 807–816. <https://doi.org/10.5194/cp-6-807-2010>
- Martín-puertas, C., Valero-garcés, B. L., Brauer, A., Mata, M. P., Delgado-huertas, A., & Dulski, P. (2009). The Iberian – Roman Humid Period (2600 – 1600 cal yr BP) in the Zoñar Lake varve record (Andalucía , southern Spain). *Quaternary Research*, 71(2), 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2008.10.004>
- Martín-Puertas, C., Valero-Garcés, B. L., Brauer, A., Mata, M. P., Delgado-Huertas, A., & Dulski, P. (2009). The Iberian-Roman Humid Period (2600-1600 cal yr BP) in the Zoñar Lake varve record (Andalucía, southern Spain). *Quaternary Research*, 71(2), 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2008.10.004>
- Martín-Puertas, C., Valero-Garcés, B. L., Mata, M. P., González-Sampériz, P., Bao, R., Moreno, A.,

Bibliographie -

- & Stefanova, V. (2008). Arid and humid phases in southern Spain during the last 4000 years: The Zoñar Lake record, Córdoba. *Holocene*, 18(6), 907–921. <https://doi.org/10.1177/0959683608093533>
- Mcarthur, J. M., Howarth, R. J., & Bailey, T. R. (2001). Strontium Isotope Stratigraphy: LOWESS Version 3: Best fit to the Marine Sr-Curve for 0 – 509 Ma and Accompanying Look - up Table for Deriving Numerical Age. *The Journal of Geology*, 109(2), 155–170. <https://doi.org/10.1086/319243>
- McDermott, F. (2004). Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: A review. *Quaternary Science Reviews*, 23(7–8), 901–918. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2003.06.021>
- McDermott, F., Frisia, S., Huang, Y., Longinelli, A., Spiro, B., Heaton, T. H. E., ... Selmo, E. (1999). Holocene climate variability in Europe: Evidence from $\delta^{18}\text{O}$, textural and extension-rate variations in three speleothems. *Quaternary Science Reviews*, 18(8–9), 1021–1038. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(98\)00107-3](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(98)00107-3)
- McDermott, F., Matthey, D. P., & Hawkesworth, C. J. (2001). Centennial-scale Holocene climate variability revealed by a high-resolution speleothem $\delta^{18}\text{O}$ record from SW Ireland. *Science*, 294, 1328–1331.
- McDonald, J., Drysdale, R., & Hill, D. (2004). The 2002-2003 El Niño recorded in Australian cave drip waters: Implications for reconstructing rainfall histories using stalagmites. *Geophysical Research Letters*, 31(22), 1–4. <https://doi.org/10.1029/2004GL020859>
- McManus, J. F. (2004). Palaeoclimate: a great grand-daddy of ice cores. *Nature*, 429(6992), 611–612. <https://doi.org/10.1038/429611a>
- 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. <https://doi.org/10.1002/jqs.943>
- Medina-Alcaide, M. Á., Torti, J. L. S., & Peña, L. Z. (2015). Lighting the dark: wood charcoal analysis from Cueva de Nerja (Málaga, Spain) as a tool to explore the context of Palaeolithic rock art. *Comptes Rendus Palevol*, 14((5)), 411–422.
- Meek, B. D., MacKenzie, A. J., & Grass, L. B. (1968). Effects of Organic Matter, Flooding Time, and Temperature on the Dissolution of Iron and Manganese from Soil in situ 1. *Soil Science Society of America Journal*, 32(5), 634–638.
- Menviel, L., Timmermann, A., Timm, O. E., & Mouchet, A. (2011). Deconstructing the Last Glacial termination : the role of millennial and orbital-scale forcings. *Quaternary Science Reviews*,

Bibliographie -

- 30(9–10), 1155–1172. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.02.005>
- Miklavič, B., Yokoyama, Y., Urata, K., Miyairi, Y., & Kan, H. (2018). Holocene relative sea level history from phreatic overgrowths on speleothems (POS) on Minami Daito Island, Northern Philippine Sea. *Quaternary International*, 471, 359–368.
- Milankovitch, M. (1941). Canon of Insolation and the Ice-Age Problem. *Special Publications of the Royal Serbian Academy (Israel Program for Scientific Translations)*, 132, 484.
- Millot, R., Vigier, N., & Gaillardet, J. (2010a). Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14), 3897–3912. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.025>
- Millot, R., Vigier, N., & Gaillardet, J. (2010b). Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14), 3897–3912. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.025>
- Mojtahid, M., Jorissen, F. J., Garcia, J., Schiebel, R., Michel, E., Eynaud, F., ... Howa, H. (2013a). High resolution holocene record in the southeastern bay of biscay: Global versus regional climate signals. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 377, 28–44. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.03.004>
- Mojtahid, M., Jorissen, F. J., Garcia, J., Schiebel, R., Michel, E., Eynaud, F., ... Howa, H. (2013b). High resolution Holocene record in the southeastern Bay of Biscay: Global versus regional climate signals. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 377, 28–44. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.03.004>
- Mojtahid, M., Toucanne, S., Fentimen, R., Barras, C., Le Houedec, S., Soulet, G., ... Michel, E. (2017). Changes in northeast Atlantic hydrology during Termination 1: Insights from Celtic margin's benthic foraminifera. *Quaternary Science Reviews*, 175, 45–59. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2017.09.003>
- Moreno, A., Cacho, I., Canals, M., Prins, M. a., Sánchez-Goñi, M.-F., Grimal, O. J., & Weltje, G. J. (2002). Saharan Dust Transport and High-Latitude Glacial Climatic Variability: The Alboran Sea Record. *Quaternary Research*, 58, 318–328. <https://doi.org/10.1006/qres.2002.2383>
- Moreno, A., & Palacios, D. (2016). Mountain glacier evolution in the Iberian Peninsula during the Younger Dryas, 138. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.02.022>
- Moreno, A., Pérez-Mejías, C., Bartolomé, M., Sancho, C., Cacho, I., Stoll, H., ... Cheng, H. (2017a). New speleothem data from molinos and ejulve caves reveal holocene hydrological variability in northeast iberia. *Quaternary Research (United States)*, 88(2), 223–233. <https://doi.org/10.1017/qua.2017.39>
- Moreno, A., Pérez-Mejías, C., Bartolomé, M., Sancho, C., Cacho, I., Stoll, H., ... Cheng, H. (2017b).

Bibliographie -

- New speleothem data from molinos and ejulve caves reveal holocene hydrological variability in northeast iberia. *Quaternary Research*, 88(2), 223–233. <https://doi.org/10.1017/qua.2017.39>
- Moreno, A., Sancho, C., Bartolomé, M., Oliva-Urcia, B., Delgado-Huertas, A., Estrela, M. J., ... Cacho, I. (2014). Climate controls on rainfall isotopes and their effects on cave drip water and speleothem growth: The case of Molinos cave (Teruel, NE Spain). *Climate Dynamics*, 43(1–2), 221–241. <https://doi.org/10.1007/s00382-014-2140-6>
- Moreno, A., Stoll, H., Cacho, I., Valero-garcés, B., Ito, E., & Edwards, R. L. (2010). A speleothem record of glacial (25 – 11 . 6 kyr BP) rapid climatic changes from northern Iberian Peninsula. *Global and Planetary Change*, 71(3–4), 218–231. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2009.10.002>
- 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(C), 265–277. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(90\)90085-L](https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90085-L)
- Mu, A., Bartolom, M., Mu, A., Sancho, C., Moreno, A., John, C., ... Os, M. C. (2015). Solar influence and hydrological variability during the Holocene from a speleothem annual record (Molinos Cave , NE Spain) SPAIN Molinos. <https://doi.org/10.1111/ter.12160>
- Mulitza, S., Heslop, D., Pittauerova, D., Fischer, H. W., Meyer, I., Stuut, J. B., ... Schulz, M. (2010). Increase in African dust flux at the onset of commercial agriculture in the Sahel region. *Nature*, 466(7303), 226–228. <https://doi.org/10.1038/nature09213>
- Muñoz-García, M. B., Cruz, J., Martín-Chivelet, J., Ortega, A. I., Turrero, M. J., & López-Elorza, M. (2016). Comparison of speleothem fabrics and microstratigraphic stacking patterns in calcite stalagmites as indicators of paleoenvironmental change. *Quaternary International*, 407, 74–85. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2016.02.036>
- Musgrove, M., Banner, J. L., Mack, L. E., Combs, D. M., James, E. W., Cheng, H., & Edwards, R. L. (2001). Geochronology of late Pleistocene to Holocene speleothems from central Texas: Implications for regional paleoclimate. *Geological Society of America Bulletin*, 113((12)), 1532–1543.
- Naughton, F., Sánchez Goñi, M. F., Kageyama, M., Bard, E., Duprat, J., Cortijo, E., ... Turon, J. L. (2009). Wet to dry climatic trend in north-western Iberia within Heinrich events. *Earth and Planetary Science Letters*, 284(3–4), 329–342. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.05.001>
- Nebout, N. C., Peyron, O., Dormoy, I., Desprat, S., Beaudouin, C., Kotthoff, U., ... Building, R. (2009). 25 000 years from high resolution pollen data, 503–521.
- Négrel, P., Lemiére, B., Machard de Grammont, H., Billaud, P., & Sengupta, B. (2007). Hydrogeochemical processes, mixing and isotope tracing in hard rock aquifers and surface

Bibliographie -

- waters from the Subarnarekha river basin, (east Singhbhum district, Jharkhand state, India). *Hydrogeology Journal*, 15(8), 1535–1552. <https://doi.org/10.1007/s10040-007-0227-4>
- Negrel, P., & Roy, S. (1998). Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study, 13(8).
- Nesbitt, H. (1979). Mobility and fractionation of REE during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279, 206–210. <https://doi.org/10.1038/279206a0>
- Neugebauer, I., Brauer, A., Dräger, N., Dulski, P., Wulf, S., Plessen, B., ... Brande, A. (2012). A Younger Dryas varve chronology from the Rehwiese palaeolake record in NE-Germany. *Quaternary Science Reviews*, 36, 91–102. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.12.010>
- Nieto, S., & Rodríguez-Puebla, C. (2006). Comparison of precipitation from observed data and general circulation models over the Iberian Peninsula. *Journal of Climate*, 19(17), 4254–4275. <https://doi.org/10.1175/JCLI3859.1>
- Noronha, A. L., Johnson, K. R., Hu, C., Ruan, J., Southon, J. R., & Ferguson, J. E. (2014). Assessing influences on speleothem dead carbon variability over the Holocene: Implications for speleothem-based radiocarbon calibration. *Earth and Planetary Science Letters*, 394, 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.015>
- Okai. (2004). JcT-1, JcP-1. 38, 281–286.
- Oldfield, F., & Dearing, J. A. (2003). The Role of Human Activities in Past Environmental Change. *Paleoclimate, Global Change and the Future, Paleoclima*, 143–162.
- Olsen, J., Anderson, N. J., & Knudsen, M. F. (2012). Variability of the North Atlantic Oscillation over the past 5,200 years. *Nature Geoscience*, 5(11), 808–812. <https://doi.org/10.1038/ngeo1589>
- Osmond, J. K. (1980). *Uranium series disequilibrium in hydrologic studies*. (P. Fritz & J. C. Fontes, Eds.) (Elsevier).
- Oster, J. L., Montanez, I. P., Guilderson, T. P., Sharp, W. D., & Banner, J. L. (2010). Modeling speleothem $\delta^{13}\text{C}$ variability in a central Sierra Nevada cave using ^{14}C and $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ (january).
- Paléoclimatologie Tome 1; EDP Sciences, CNRS éditions, chapitre 20. (2013). *Paleoclimatologie*. (J. C. Duplessy & G. Ramstein, Eds.) (EDP Scienc).
- Palmer, M. R., & Edmond, J. M. (1989). Cesium and rubidium in submarine hydrothermal fluids: evidence for recycling of alkali elements. *Earth and Planetary Science Letters*, 95(1–2), 8–14. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90163-5)
- Pazand, K., & Javanshir, A. R. (2013). Rare earth element geochemistry of spring water, north western Bam, NE Iran. *Applied Water Science*, 4(1), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s13201-013-0125-y>
- Pearce, C. R., Parkinson, I. J., Gaillardet, J., Charlier, B. L. A., Mokadem, F., & Burton, K. W. (2015).

Bibliographie -

- Reassessing the stable ($\delta^{88}/^{86}\text{Sr}$) and radiogenic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) strontium isotopic composition of marine inputs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 157, 125–146. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.029>
- Perrette, Y., Delannoy, J. J., Desmet, M., Lignier, V., & Destombes, J. L. (2005). Speleothem organic matter content imaging. The use of a Fluorescence Index to characterise the maximum emission wavelength. *Chemical Geology*, 214(3–4), 193–208. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.09.002>
- Perrette, Y., Poulenard, J., Saber, A. I., Fanget, B., Guittonneau, S., Ghaleb, B., & Garaudee, S. (2008). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in stalagmites: Occurrence and use for analyzing past environments. *Chemical Geology*, 251(1–4), 67–76.
- Peyron, O., & Be, C. (2005). Late-Glacial climatic changes in Eastern France (Lake Lautrey) from pollen , lake-levels , and chironomids, 64, 197–211. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2005.01.006>
- Pin, C., Briot, D., Bassin, C., & Poitrasson, F. (1994). Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 298((2)), 209–217.
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00674-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00674-X)
- Pogge von Strandmann, P., Bar-Matthews, M., & Ayalon, A. (2017). Lithium isotopes in speleothems : Temperature-controlled variation in silicate weathering during glacial ... *Earth and Planetary Science Letters*, 469(April), 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.04.014>
- Pons-Branchu., E., & Quinif., Y. (2018). La chronologie des spéléothèmes par les séries de l'uranium appliquée aux enregistrements par l'endokarst. Historique, perspectives et applications. *Karstologia*, 71, 45–52.
- Pons-Branchu, E., Douville, E., Roy-Barman, M., Dumont, E., Branchu, P., Thil, F., ... Borst, W. (2014). A geochemical perspective on Parisian urban history based on U–Th dating, laminae counting and yttrium and REE concentrations of recent carbonates in underground aqueducts. *Quaternary Geochronology*, 24, 44–53. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.quageo.2014.08.001>
- Pons-Branchu, E., Hamelin, B., Brulhet, J., & Bruxelles, L. (2004). Speleothem rupture in karst: Tectonic or climatic origin? U-Th dating of rupture events in Salamandre Cave (Gard, southeastern France). *Bulletin de La Societe Geologique de France*, 175(5), 473–479. <https://doi.org/10.2113/175.5.473>
- Pons-Branchu, E., Hamelin, B., Losson, B., Jaillet, S., & Brulhet, J. (2010). Speleothem evidence of

Bibliographie -

- warm episodes in northeast France during Marine Oxygen Isotope Stage 3 and implications for permafrost distribution in northern Europe. *Quaternary Research*, 74(2), 246–251.
- Pons-Branchu, E., Valladas, H., Drugat, L., & Foliot, L. (n.d.). Etudes chronologiques de la grotte de La Peña de Candamo par les séries de l'uranium. In *Monografía Cueva de Candamo*. (EUSAL).
- Pujol, C. (1980). Les foraminifères planctoniques de l'Atlantique nord au Quaternaire: écologie, stratigraphie, environnement. *Université de Bordeaux I-IGBA.*, 10.
- Quiers, M., Perrette, Y., Chalmin, E., Fanget, B., & Poulenard, J. (2015). Geochemical mapping of organic carbon in stalagmites using liquid-phase and solid-phase fluorescence. *Chemical Geology*, 411, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.07.012>
- QUINIF, Y. (1994). Concepts et méthodologies Enregistreurs et Indicateurs de l'Evolution de l'Environnement en Zone Tropicale. In R. Maire, S. Pomel, & J.-N. Salomon (Eds.), *Les dépôts karstiques* (Presses Un, pp. 55–72).
- Railsback, L. B., Brook, G. A., Chen, J., Kalin, R., & Fleisher, Christopher, J. (1994). Environmental Controls on the Petrology of a Late Holocene Speleothem from Botswana with Annual Layers of Aragonite and Calcite. *SEPM Journal of Sedimentary Research*, Vol. 64A(I), 147–155. <https://doi.org/10.1306/D4267D39-2B26-11D7-8648000102C1865D>
- Railsback, L. B., Liang, F., Brook, G. A., Voarintsoa, N. R. G., Sletten, H. R., Marais, E., ... Edwards, R. L. (2018). The timing, two-pulsed nature, and variable climatic expression of the 4.2 ka event: A review and new high-resolution stalagmite data from Namibia. *Quaternary Science Reviews*, 186, 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.02.015>
- Railsback, L. B., Liang, F., Vidal Roman??, J. R., Grandal-d'Anglade, A., Vaqueiro Rodr??guez, M., Santos Fidalgo, L., ... Edwards, R. L. (2011). Petrographic and isotopic evidence for Holocene long-term climate change and shorter-term environmental shifts from a stalagmite from the Serra do Courel of northwestern Spain, and implications for climatic history across Europe and the Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 305(1–4), 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.02.030>
- Ramos-Román, M. J., Jiménez-Moreno, G., Camuera, J., García-Alix, A., Anderson, R. S., Jiménez-Espejo, F. J., & Carrión, J. S. (2018). Holocene climate aridification trend and human impact interrupted by millennial- and centennial-scale climate fluctuations from a new sedimentary record from Padul (Sierra Nevada, southern Iberian Peninsula). *Climate of the Past*, 14(1), 117–137. <https://doi.org/10.5194/cp-14-117-2018>
- Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Svensson, a. M., Steffensen, J. P., Vinther, B. M., Clausen, H. B., ... Ruth, U. (2006). A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(6), 1–16.

Bibliographie -

<https://doi.org/10.1029/2005JD006079>

- Ravazzi, C. (2003). An overview of the quaternary continental stratigraphic units based on biological and climatic events in Italy. *Italian Journal of Quaternary Sciences*, 16 (1Bis), 11–18.
- Reale, O., & Dirmeyer, P. (2000). Modeling the effects of vegetation on Mediterranean climate during the Roman Classical Period: Part I: Climate history and model sensitivity. *Global and Planetary Change*, 25(3–4), 163–184.
- Regattieri, E., Zanchetta, G., Drysdale, R. N., Isola, I., Hellstrom, J. C., & Dallai, L. (2014). Lateglacial to Holocene trace element record (Ba, Mg, Sr) from Corchia Cave (Apuan Alps, central Italy): Paleoenvironmental implications. *Journal of Quaternary Science*, 29(4), 381–392. <https://doi.org/10.1002/jqs.2712>
- Reille, M., & De Beaulieu, J. L. (1988). History of the Würm and Holocene vegetation in western velay (Massif Central, France): A comparison of pollen analysis from three corings at Lac du Bouchet. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 54((3-4)), 233–248.
- Reimer, P. J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J. W., Blackwell, P. G., Ramsey, C. B., ... van der Plicht, J. (2013). IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years cal BP. *Radiocarbon*, 55(04), 1869–1887. https://doi.org/10.2458/azu_js_rc.55.16947
- Richard Ortega a, Richard Maire b, Guillaume Devès a, Y. Q. c. (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. *Quaternary Science Reviews*, 911–923.
- Richards, D. A., & Dorale, J. A. (2003). Uranium-series Chronology and Environmental Applications of Speleothems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52(1), 407–460. <https://doi.org/10.2113/0520407>
- Richter, D. K., Gotte, T., Niggemann, S., Wurth, G., & Bochum, D.-. (2004). REE³⁺ and Mn²⁺ cathodoluminescence in lateglacial and Holocene stalagmites of central Europe : evidence for climatic processes ?, 5, 759–767.
- Riedel, T., & Kübeck, C. (2018). Uranium in groundwater – A synopsis based on a large hydrogeochemical data set. *Water Research*, 129, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.001>
- Roberts, M. S., Hawkesworth, C. J., Smart, P. L., Perkins, W. T., & Pearce, N. J. G. (1999). Trace element variations in coeval Holocene speleothems from GB Cave, southwest England. *The Holocene*, 9(6), 707–713. <https://doi.org/10.1191/095968399672615014>
- Roberts, M. S., Smart, P. L., & Baker, A. (1998). Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 154(1–4), 237–246. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00116-7](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00116-7)

Bibliographie -

- Rodrigo-gámiz, M., Martínez-ruiz, F., Jiménez-espejo, F. J., Gallego-torres, D., & Nieto-moreno, V. (2011). Impact of climate variability in the western Mediterranean during the last 20,000 years : oceanic and atmospheric responses. *Quaternary Science Reviews*, 30(15–16), 2018–2034. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.05.011>
- Rodrigues, T., Grimalt, J. O., Abrantes, F., Naughton, F., & Flores, J. (2010). The last glacial to interglacial transition (LGIT) in the western mid-latitudes of the North Atlantic : Abrupt sea surface temperature change and sea level implications. *Quaternary Science Reviews*, 29(15–16), 1853–1862. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.04.004>
- Roelandts, I., & Duchesne, J. C. (1988). AWI-1, SBO-1, PRI-1, CCH-1 and DWA-1.
- Rohling, E., Mayewski, P., Abu-Zied, R., Casford, J., & Hayes, A. (2002). Holocene atmosphere-ocean interactions: Records from Greenland and the Aegean sea. *Climate Dynamics*, 18(7), 587–594. <https://doi.org/10.1007/s00382-001-0194-8>
- Ronov, A. B., Migdisov, A. A., Voskresenskaya, N. T., & Korzina, G. A. (1970). Geochemistry of lithium in the sedimentary cycle.
- Rosenthal, Y., Field, M.P., Sherrell, R. M. (1999). Precise determination of element/calcium ratios in calcareous samples using sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 71(15), 3248.
- Rosholt, J. N. (1982). Mobilization and weathering. In M. Ivanovich & R. S. Harmon (Eds.), *Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems*, (Clarendon, pp. 167–180).
- Rossi, C., & Lozano, R. P. (2016). Hydrochemical controls on aragonite versus calcite precipitation in cave dripwaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 192, 70–96. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.07.021>
- Rousseau, L., Bouloussa, H., & Lumley de, H. (1993). *Evaluation de l'influence respective des acides humiques et des oxydes ferriques sur la coloration des planchers stalagmitiques*. C.R. Acad. Sci. Paris. Paris.
- Roy-Barman, M., & Pons-Branchu, E. (2016). Improved U–Th dating of carbonates with high initial ^{230}Th using stratigraphical and coevality constraints. *Quaternary Geochronology*, 32, 29–39.
- Ruan, J., Kherbouche, F., Genty, D., Blamart, D., Cheng, H., Dewilde, F., ... Michelot, J. L. (2016). Evidence of a prolonged drought ca. 4200 yrBP correlated with prehistoric settlement abandonment from the Gueldaman GLD1 Cave, Northern Algeria. *Climate of the Past*, 12(1), 1–4. <https://doi.org/10.5194/cp-12-1-2016>
- Ruddiman, W. F., & McIntyre, A. (1981). The North Atlantic Ocean during the last deglaciation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, (35), 145–214.
- Ruddiman, W. F., & McIntyre, A. (1984). Ice-age thermal response and climatic role of the surface

Bibliographie -

- Atlantic Ocean, 40 N to 63 N. *Geological Society of America Bulletin*, 95(4), 381–396.
- Rudzka-Phillips, D., McDermott, F., Jackson, A., & Fleitmann, D. (2013). Inverse modelling of the ¹⁴C bomb pulse in stalagmites to constrain the dynamics of soil carbon cycling at selected European cave sites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112, 32–51. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.032>
- Rudzka, D., McDermott, F., Baldini, L. M., Fleitmann, D., Moreno, A., & Stoll, H. (2011). The coupled δ¹³C-radiocarbon systematics of three Late Glacial / early Holocene speleothems ; insights into soil and cave processes at climatic transitions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(15), 4321–4339. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.022>
- Rutledge, H., Baker, A., Marjo, C. E., Andersen, M. S., Graham, P. W., Cuthbert, M. O., ... Jex, C. N. (2014). Dripwater organic matter and trace element geochemistry in a semi-arid karst environment : Implications for speleothem paleoclimatology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135, 217–230. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.036>
- Sánchez Goñi, M. F., Rodrigues, T., Hodell, D. A., Polanco-Martínez, J. M., Alonso-García, M., Hernández-Almeida, I., ... Ferretti, P. (2016). Tropically-driven climate shifts in southwestern Europe during MIS 19, a low eccentricity interglacial. *Earth and Planetary Science Letters*, 448, 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.05.018>
- Sanchidrián, J. L. (1994). Arte rupestre de la Cueva de Nerja. Málaga. *Patronato de La Cueva de Nerja*.
- Sanchidrián, J. L., Valladas, H., Medina-Alcaide, M. Á., Pons-Branchu, E., & Quiles, A. (2017). New perspectives for ¹⁴C dating of parietal markings using CaCO₃ thin layers: An example in Nerja cave (Spain). *Journal of Archaeological Science: Reports*, 12, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.01.028>
- Sawhney, B. L. (1972). Selective sorption and fixation of cations by clay minerals. A review. *Clays and Clay Minerals*, 20(2), 93–100. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1972.0200208>
- Sbaffi, L., Carlo, F., Curzi, G., & Zoppi, U. (2004). Millennial- to centennial-scale palaeoclimatic variations during Termination I and the Holocene in the central Mediterranean Sea, 40, 201–217. [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(03\)00111-5](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(03)00111-5)
- Sbaffi, L., Wezel, F. C., Kallel, N., Paterne, M., Cacho, I., Ziveri, P., & Shackleton, N. (2001). Response of the pelagic environment to palaeoclimatic changes in the central Mediterranean Sea during the Late Quaternary. *Marine Geology*, 178(1–4), 39–62. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(01\)00185-2](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(01)00185-2)
- Scheuvens, D., Schütz, L., Kandler, K., Ebert, M., & Weinbruch, S. (2013). Bulk composition of northern African dust and its source sediments - A compilation. *Earth-Science Reviews*, 116(1),

Bibliographie -

170–194. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.08.005>

- Schimpf, D., Kilian, R., Kronz, A., Simon, K., Spötl, C., Wörner, G., ... Mangini, A. (2011). The significance of chemical, isotopic, and detrital components in three coeval stalagmites from the superhumid southernmost Andes (53°S) as high-resolution palaeo-climate proxies. *Quaternary Science Reviews*, 30(3–4), 443–459. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.12.006>
- Schneidermann, N., & Sandberg, P. (1971). Calcite-Aragonite Differentiation by Selective Staining and Scanning Electron Microscopy. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 21, 349–352.
- Schrag Adkins, J.F., McIntyre, K., Alexander, J.L. Hodell, D.A., Charles, C.D., McManus, J.F., D. P. (2002). The oxygen isotopic composition of seawater during the Last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews*, 21, 331–342.
- Schrag, D. P., Hampt, G., & Murray, D. W. (1996). Pore fluid constraints on the temperature and oxygen isotopic composition of the glacial ocean. *Science*, 272(5270), 1930–1932.
- Schwarcz, H. P. (1986). Geochronology and isotopic geochemistry of speleothems. In P. Fritz & J. C. Fontes (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (Elsevier A, pp. 271–304).
- Schwarcz, H. P. (1980). Absolute age determination of archaeological sites by uranium series dating of travertines. *Archaeometry*, 22(1), 3–24.
- Severinghaus, J. P., Sowers, T., Brook, E. J., Alley, R. B., & Bender, M. L. (1998). Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice, 391(January).
- 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*, 88(1), 1–13.
- Sharp, Z. D. (2007). Principles of Stable Isotope Geochemistry. In *Principles of Stable Isotope Geochemistry* (p. 344). New Jersey.
- 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(September 2003), 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep02633>
- Sholkovitz, E. R. (1992). Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters*, 114(1), 77–84. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90152-L](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90152-L)
- Shopov, Y. Y., Ford, D. C., & Schwarcz, H. P. (1994). Luminescent microbanding in speleothems: high-resolution chronology and paleoclimate. *Geology*, 22(5), 407–410. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1994\)022<0407:LMISHR>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1994)022<0407:LMISHR>2.3.CO;2)

Bibliographie -

- Silva, P. G., Bardají, T., Roquero, E., Martínez-Graña, A., Perucha, M. A., Huerta, P., ... Zazo, C. (2015). Paleogeografía sísmica de zonas costeras en la Península Ibérica: Su impacto en el análisis de terremotos antiguos e históricos en España. *Cuaternario y Geomorfología*, 29(1–2), 31–56. <https://doi.org/10.17735/cyg.v29i1-2.31012>
- Silva, P. G., Borja, F., Zazo, C., Goy, J. L., Bardají, T., De Luque, L., ... Dabrio, C. J. (2005). Archaeoseismic record at the ancient Roman City of Baelo Claudia (Cádiz, south Spain). *Tectonophysics*, 408(1–4), 129–146. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2005.05.031>
- Smith, A. C., Wynn, P. M., Barker, P. A., Leng, M. J., & Noble, S. R. (2016). North Atlantic forcing of moisture delivery to Europe throughout the Holocene. *Nature Publishing Group*, (April), 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep24745>
- Speranza, A., Van Der Plicht, J., & Van Geel, B. (2000). Improving the time control of the Subboreal/Subatlantic transition in a Czech peat sequence by ^{14}C wiggle-matching. *Quaternary Science Reviews*, 19(16), 1589–1604. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(99\)00108-0](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(99)00108-0)
- Spötl, C., & Mangini, A. (2002). Stalagmite from the Austrian Alps reveals Dansgaard - Oeschger events during isotope stage 3: Implications for the absolute chronology of Greenland ice cores. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(1), 507–518. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00837-3](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00837-3)
- Spurk, M., Leuschner, H. H., Baillie, M. G. L., Briffa, K. R., & Friedrich, M. (2002). Depositional frequency of German subfossil oaks: climatically and non-climatically induced fluctuations in the Holocene. *The Holocene*, 12(6), 707–715. <https://doi.org/10.1191/0959683602h1583rp>
- Starkel, L., Soja, R., & Michczyńska, D. J. (2006). Past hydrological events reflected in Holocene history of Polish rivers. *Catena*, 66(1–2), 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2005.07.008>
- Staunton, S., Dumat, C., & Zsolnay, A. (2002). Possible role of organic matter in radiocaesium adsorption in soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 58(2–3), 163–173. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(01\)00064-9](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(01)00064-9)
- Staunton, S., & Levacic, P. (1999). Cs adsorption on the clay-sized fraction of various soils: Effect of organic matter destruction and charge compensating cation. *Journal of Environmental Radioactivity*, 45(2), 161–172. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(98\)00100-3](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(98)00100-3)
- Stocker, T. F., Dahe, Q., Plattner, G.-K., Alexander, L. V., Allen, S. K., Bindoff, N. L., ... Xie, S.-P. (2013). IPCC WG1AR5 Technical Summary, 33–115. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.005>
- Stuiver, M., Braziunas, T. F., Becker, B., & Kromer, B. (1991). Climatic, solar, oceanic, and geomagnetic influences on late-glacial and holocene atmospheric ^{14}C / ^{12}C change. *Quaternary Research*, 35(1), 1–24. [https://doi.org/10.1016/0033-5894\(91\)90091-I](https://doi.org/10.1016/0033-5894(91)90091-I)

Bibliographie -

- Stuiver, M., & Polach, H. A. (1977). Discussion Reporting of ^{14}C Data. *Radiocarbon*, 19(03), 355–363. <https://doi.org/10.1017/S0033822200003672>
- Stuiver, M., Reimer, P. J., Bard, E., Beck, J. W., Burr, G. S., Hughen, K. A., ... Spurk, M. (1998). INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000-0 cal BP. *Radiocarbon*, 40(3), 1041–1083. <https://doi.org/10.1017/S0033822200019123>
- Talma, A. S., & Vogel, J. C. (1992). Late Quaternary paleotemperatures derived from a speleothem from Cango Caves, Cape Province, South Africa. *Quaternary Research*, 37(2), 203–213. [https://doi.org/10.1016/0033-5894\(92\)90082-T](https://doi.org/10.1016/0033-5894(92)90082-T)
- Tanaka, K., & Watanabe, N. (2015). Size distribution of alkali elements in riverbed sediment and its relevance to fractionation of alkali elements during chemical weathering. *Chemical Geology*, 411, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.05.025>
- Tardy, Y. (1972). Argileux Des Skiiments, (1962).
- Taylor, S. ., & McLennan, S. . (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2), 241–265. <https://doi.org/10.1029/95RG00262>
- Tegzes, a. D., Jansen, E., & Telford, R. J. (2014). The role of the northward-directed (sub)surface limb of the Atlantic Meridional Overturning Circulation during the 8.2 ka Event. *Climate of the Past Discussions*, 10(1), 665–687. <https://doi.org/10.5194/cpd-10-665-2014>
- Tegzes, A. D., Jansen, E., & Telford, R. J. (2014). The role of the northward-directed (sub)surface limb of the Atlantic Meridional Overturning Circulation during the 8.2 ka event. *Climate of the Past*, 10(5), 1887–1904. <https://doi.org/10.5194/cp-10-1887-2014>
- Teller, J. T., Leverington, D. W., & Mann, J. D. (2002). Freshwater outburst to the oceans from glacial Lake Agassiz and their role in climate change during the last glaciation. *Quaternary Science Reviews*, 21, 879–887.
- Thompson, G. M., Lumsden, D. N., Walker, R. L., & Carter, J. A. (1975). Uranium series dating of stalagmites from Blanchard Springs Caverns, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(9), 1211–1212.
- Thornalley, D. J. R., Elderfield, H., & McCave, I. N. (2009). Holocene oscillations in temperature and salinity of the surface subpolar North Atlantic. *Nature*, 457(7230), 711–714. <https://doi.org/10.1038/nature07717>
- Thornalley, D. J. R., Elderfield, H., & McCave, I. N. (2011). Reconstructing North Atlantic deglacial surface hydrography and its link to the Atlantic overturning circulation. *Global and Planetary Change*, 79(3–4), 163–175. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2010.06.003>
- Thurber, D. . (1962). Anomalous $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in nature. *Journal OfGeophysical Research*, 67, 4518–4520.

Bibliographie -

- Tisnérat-Laborde, N., Poupeau, J. J., Tannau, J. F., & Paterne, M. (2001). Development of a Semi-Automated System for Routine Preparation of Carbonate Samples. *Radiocarbon*, 43(2A), 299–304. <https://doi.org/10.1017/S0033822200038145>
- Tooth, A. F., & Fairchild, I. J. (2003). Soil and karst aquifer hydrological controls on the geochemical evolution of speleothem-forming drip waters, Crag Cave, southwest Ireland. *Journal of Hydrology*, 273(1–4), 51–68. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00349-9](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00349-9)
- Toucanne, S., Morelle, C., Minto, A., Fontanier, C., Bassetti, M., & Jorry, S. J. (2015). Tracking rainfall in the northern Mediterranean borderlands during sapropel deposition, 129, 178–195. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.10.016>
- Toucanne, S., Zaragosi, S., Bourillet, J. F., Gibbard, P. L., Eynaud, F., Giraudeau, J., ... Rossignol, L. (2009). A 1.2 Ma record of glaciation and fluvial discharge from the West European Atlantic margin. *Quaternary Science Reviews*, 28(25–26), 2974–2981. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2009.08.003>
- Treble, P. C., Schmitt, A. K., Edwards, R. L., McKeegan, K. D., Harrison, T. M., Grove, M., ... Wang, Y. J. (2007). High resolution Secondary Ionisation Mass Spectrometry (SIMS) $\delta^{18}\text{O}$ analyses of Hulu Cave speleothem at the time of Heinrich Event 1. *Chemical Geology*, 238(3–4), 197–212. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.11.009>
- Treble, P., Shelley, J. M. G., & Chappell, J. (2003). Comparison of high resolution sub-annual records of trace elements in a modern (1911-1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 216(1–2), 141–153. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00504-1](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00504-1)
- Tremaine, D. M., & Froelich, P. N. (2013). Speleothem trace element signatures: A hydrologic geochemical study of modern cave dripwaters and farmed calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121, 522–545. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.07.026>
- Trigo, R. M., Pozo-Vázquez, D., Osborn, T. J., Castro-Díez, Y., Gámiz-Fortis, S., & Esteban-Parra, M. J. (2004). North Atlantic oscillation influence on precipitation, river flow and water resources in the Iberian Peninsula. *International Journal of Climatology*, 24(8), 925–944. <https://doi.org/10.1002/joc.1048>
- Ünal-Imer, E., Shulmeister, J., Zhao, J. X., Uysal, I. T., & Feng, Y. X. (2016a). High-resolution trace element and stable/radiogenic isotope profiles of late Pleistocene to Holocene speleothems from Dim Cave, SW Turkey. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 452, 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.04.015>
- Ünal-Imer, E., Shulmeister, J., Zhao, J. X., Uysal, I. T., & Feng, Y. X. (2016b). High-resolution trace element and stable/radiogenic isotope profiles of late Pleistocene to Holocene speleothems from

Bibliographie -

- Dim Cave, SW Turkey. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 452, 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.04.015>
- Valero-Garcés, B. L., González-Sampériz, P., Navas, A., Machín, J., Mata, P., Delgado-Huertas, A., ... González-Barrios, A. (2006). Human impact since medieval times and recent ecological restoration in a Mediterranean lake: The Laguna Zoñar, southern Spain. *Journal of Paleolimnology*, 35(3), 441–465. <https://doi.org/10.1007/s10933-005-1995-2>
- Valladas, H., Pons-Branchu, E., Dumoulin, J. P., Quiles, A., Sanchidrián, J. L., & Medina-Alcaide, M. Á. (2017). U/Th and 14 C Crossdating of Parietal Calcite Deposits: Application to Nerja Cave (Andalusia, Spain) and Future Perspectives. *Radiocarbon*, 59((6)), 1955–1967.
- Valladas, H., Pons-Branchu, E., & Kaltnecker, E. (2014). Les méthodes de datation radionucléaires appliquées a l'art pariétal en grotte: l'exemple de La Peña de Candamo. In M. S. Corchón & M. Menéndez (Eds.), *Cien Años de Arte Rupestre Paleolítico*.
- Vannière, B., Bossuet, G., Walter-Simonnet, A. V., Ruffaldi, P., Adatte, T., Rossy, M., & Magny, M. (2004). High-resolution record of environmental changes and tephrochronological markers of the Last Glacial-Holocene transition at Lake Lautrey (Jura, France). *Journal of Quaternary Science*, 19(8), 797–808. <https://doi.org/10.1002/jqs.873>
- Vegas, J., Ruiz-Zapata, B., Ortiz, J. E., Galán, L., Torres, T., García-Cortés, Á., ... Gallardo-Millán, J. L. (2010). Identification of arid phases during the last 50 cal. BP from the Fuentilejo maar-lacustrine record (Campo de Caltrava Volcanic Field, Spain). *Journal of Quaternary Science*, 25(7), 1051–1062. <https://doi.org/10.1002/jqs1262>
- Verheyden, S., Keppens, E., Fairchild, I. J., McDermott, F., & Weis, D. (2000). Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: Implications for paleoclimate reconstructions. *Chemical Geology*, 169(1–2), 131–144. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00299-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00299-0)
- Verheyden, S., Keppens, E., Strydonck, M. Van, & Quinif, Y. (2012). Speleogenesis, (12).
- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J. L., & Braun, J. J. (1997). Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): Comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology*, 140(3–4), 181–206. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00048-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00048-X)
- Walczak, I. W., Baldini, J. U. L., 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. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.06.013>
- Wang, T., Surge, D., & Mithen, S. (2012). Seasonal temperature variability of the Neoglacial (3300-

Bibliographie -

- 2500BP) and Roman Warm Period (2500-1600BP) reconstructed from oxygen isotope ratios of limpet shells (*Patella vulgata*), Northwest Scotland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 317–318, 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.12.016>
- Wang, Y., Cheng, H., Edwards, R. L., Kong, X., Shao, X., Chen, S., ... An, Z. (2008). Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature*, 451(7182), 1090–1093. <https://doi.org/10.1038/nature06692>
- Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., An, Z. S., Wu, J. Y., Shen, C. C., & Dorale, J. A. (2001). A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science*, 294(5550), 2345–2348.
- Wanner, H., Beer, J., Bütikofer, J., Crowley, T. J., Cubasch, U., Flückiger, J., ... Widmann, M. (2008). Mid- to Late Holocene climate change: an overview. *Quaternary Science Reviews*, 27(19–20), 1791–1828. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2008.06.013>
- Wanner, H., Brönnimann, S., Casty, C., Luterbacher, J., Schmutz, C., & David, B. (2001). North Atlantic Oscillation- Concept and studies, (1984), 321–382.
- Wanner, H., Solomina, O., Grosjean, M., Ritz, S. P., & Jetel, M. (2011). Structure and origin of Holocene cold events. *Quaternary Science Reviews*, 30(21–22), 3109–3123. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.07.010>
- Wassenburg, J. A., Dietrich, S., Fietzke, J., Fohlmeister, J., Jochum, K. P., Scholz, D., ... Zhao, J. (2016). Atlantic forcing of Western Mediterranean winter rain minima during the last 12,000 years. *Quaternary Science Reviews*, 157(8), 29–51. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.12.043>
- Wassenburg, J. A., Immenhauser, A., Richter, D. K., Jochum, K. P., Fietzke, J., Deininger, M., ... Sabaoui, A. (2012). Climate and cave control on Pleistocene/Holocene calcite-to-aragonite transitions in speleothems from Morocco: Elemental and isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 92, 23–47. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.002>
- Wassenburg, J. A., Scholz, D., Jochum, K. P., Cheng, H., Oster, J., Immenhauser, A., ... Breitenbach, S. F. M. (2016). Determination of aragonite trace element distribution coefficients from speleothem calcite–aragonite transitions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 190, 347–367. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.06.036>
- Wasylenki, L. E., Dove, P. M., & De Yoreo, J. J. (2005). Effects of temperature and transport conditions on calcite growth in the presence of Mg²⁺: Implications for paleothermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(17), 4227–4236. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.006>
- Weaver, P. P. E., & Pujol, C. (1988). History of the last deglaciation in the alboran sea (western Mediterranean) and adjacent north Atlantic as revealed by coccolith floras. *Palaeogeography,*

Bibliographie -

- Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 64(1–2), 35–42. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(88\)90140-X](https://doi.org/10.1016/0031-0182(88)90140-X)
- White, W. (1981). Reflectance spectra and color in speleothems. *Natl. Speleol. Soc. Bull*, 43, 20–26.
- White, W. (1986). Luminescence of cave deposits: a current appraisal. *Natl. Speleol. Soc. Bull*, 48, 40.
- White, W. (2004). *Paleoclimate records from speleothems in limestone caves*. (I. D. Sasowsky & J. Mylroie, Eds.) (Studies of). New York: Kluwer Academic/ Plenum.
- White, W. B., & Brennan, E. S. (1989). Luminescence of speleothems due to fulvic acid and other activators. *Proceedings of the 10th International Congress of Speleology*, 212–214.
- Winograd, I. J. (2002). Evidence from Uranium-Series-Dated Speleothems for the Timing of the Penultimate Deglaciation of Northwestern Europe. *Quaternary Research*, 58(1), 60–61. <https://doi.org/10.1006/qres.2002.2350>
- Winograd, I. J., Coplen, T. B., Landwehr, J. M., Riggs, A. C., Kenneth, R., Szabo, B. J., ... Ludwig, K. R. (1992). Continuous in Devils Calcite Vein Record Nevada from. *Science*, 258(5080), 255–260. <https://doi.org/10.1126/science.258.5080.255>
- Wirth, S. B., & Sessions, A. L. (2016). Plant-wax D/H ratios in the southern European Alps record multiple aspects of climate variability. *Quaternary Science Reviews*, 148, 176–191. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.07.020>
- Wood, S. A. (1990). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium, 82, 159–186.
- Wu, J. Y., Wang, Y. J., Cheng, H., Kong, X. G., & Liu, D. B. (2012). Stable isotope and trace element investigation of two contemporaneous annually-laminated stalagmites from northeastern China surrounding the 8.2 ka event. *Climate of the Past*, 8(5), 1497–1507. <https://doi.org/10.5194/cp-8-1497-2012>
- Wynn, P. M., & Brocks, J. J. (2014). A framework for the extraction and interpretation of organic molecules in speleothem carbonate. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28(8), 845–854.
- Yang, C., Niu, D., Zhong, Y., Li, L., Lv, H., & Liu, Y. (2018). Adsorption of uranium by hydrous manganese dioxide from aqueous solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 315(3), 533–542. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-5705-8>
- Yoshiyuki Tanizaki, Toshinari Shimokawa, M. Y. (1992). Physico-chemical speciation of trace elements in urban streams by size fractionation, 26, 55–63.
- Zanchetta, G., Bar-Matthews, M., Drysdale, R. N., Lionello, P., Ayalon, A., Hellstrom, J. C., ... Regattieri, E. (2014). Coeval dry events in the central and eastern Mediterranean basin at 5.2 and 5.6ka recorded in Corchia (Italy) and Soreq caves (Israel) speleothems. *Global and*

Bibliographie -

- Planetary Change*, 122, 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2014.07.013>
- Zanchetta, G., Drysdale, R. N., Hellstrom, J. C., Fallick, A. E., & Isola, I. (2007). Enhanced rainfall in the Western Mediterranean during deposition of sapropel S1 : stalagmite evidence from Corchia cave (Central Italy), 26, 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2006.12.003>
- Zanchetta, G., Regattieri, E., Isola, I., Drysdale, R. N., Bini, M., Banerjee, I., & Hellstrom, J. C. (2016). The so-called “4.2 event” in the central mediterranean and its climatic teleconnections. *Alpine and Mediterranean Quaternary*, 29(1), 5–17.
- Zhong, M. (1995). Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations, 59(3), 443–453.
- Zhou, H., Feng, Y. xing, Zhao, J. xin, Shen, C. C., You, C. F., & Lin, Y. (2009). Deglacial variations of Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio recorded by a stalagmite from Central China and their association with past climate and environment. *Chemical Geology*, 268(3–4), 233–247. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.003>
- Zhou, H., Greig, A., Tang, J., You, C.-F., Yuan, D., Tong, X., & Huang, Y. (2012). Rare earth element patterns in a Chinese stalagmite controlled by sources and scavenging from karst groundwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 83, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.027>
- Zhou, H., Wang, Q., Zhao, J., Zheng, L., Guan, H., Feng, Y., & Greig, A. (2008). Rare earth elements and yttrium in a stalagmite from Central China and potential paleoclimatic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 270(1–2), 128–138. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.09.001>
- Zhou, H. Y., Wang, Y., Huang, L. Y., & Mai, S. Q. (2011). Speleothem Mg, Sr and Ba records during the MIS 5c-d, and implications for paleoclimate change in NE Sichuan, Central China. *Chinese Science Bulletin*, 56(32), 3445–3450. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4681-y>
- Zhou, J., Lundstrom, C. C., Fouke, B., Panno, S., Hackley, K., & Curry, B. (2005). Geochemistry of speleothem records from southern Illinois: Development of $(^{234}\text{U})/(^{238}\text{U})$ as a proxy for paleoprecipitation. *Chemical Geology*, 221(1–2), 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.02.005>
- Zielhofer, C., Fletcher, W. J., Mischke, S., De Batist, M., Campbell, J. F. E., Joannin, S., ... Mikdad, A. (2017). Atlantic forcing of Western Mediterranean winter rain minima during the last 12,000 years. *Quaternary Science Reviews*, 157, 29–51. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.11.037>
- Zielhofer, C., von Suchodoletz, H., Fletcher, W. J., Schneider, B., Dietze, E., Schlegel, M., ... Mikdad, A. (2017). Millennial-scale fluctuations in Saharan dust supply across the decline of the African Humid Period. *Quaternary Science Reviews*.

LISTE DES FIGURES

Figure I- 1:Carte créée à partir de «ocean data view » (Schlitzer, 2015). Sous-bassins de la mer Méditerranée : Alb ; Mer d’Alboran, Alg : Bassin Algérien, Cat : Bassin Catalan, Bal : Bassin des Baléares, G.Li : Golfe du Lion, Lig : Mer de Ligure, Tyrr : Mer Tyrrhénienne, Ion : Mer Ionienne, Adr : Mer Adriatique, Egée : Mer Egée, Lev : Bassin Levantin	- 5 -
Figure I- 2:(tirée de Mojtafid et al., 2003) : Schémas des deux modes de l’oscillation nord atlantique (adaptée de http://www.ldeo.columbia.edu/NAO). H : pression élevée. L : faible pression	- 7 -
Figure I- 3: $\delta^{18}O$ des glaces de NGRIP, H1: Heinrich 1, BA : Bölling-Alleröd, DA : Dryas ancien, DR : Dryas récent, HO : Holocène.....	- 9 -
Figure I- 4:(from Alley et al., 2005) : Climate anomalies associated with the 8.2ka event. Drawing by Jack Cool, courtesy of Woods Hole Oceanographic Institution	- 13 -
Figure I- 5:(from Magny et al., 2007): Comparison of hydrological signals associated with the PBO in Europe. Black dots: Wet; Open circles: Dry; Dotted bold lines: Southern and northern limits of the mid-latitude zone characterised by wetter climatic conditions. For a comparison with the situation during the PBO; The right-hand column presents a summary of a similar map established for the 8.2 kyr event (Magny et al., 2003a, b). A: Lake Accesa (this study); B: De Borchert (van der Plicht et al., 2004); Du: Middle Durance valley (Miramont et al., 1998); F: Folgefonna (Bakke et al., 2005); G: Lake Gosciadz (Pazdur et al., 1995); J: Jurassic lakes (this study); Sp: Swiss Plateau lakes (this study); K: Krageholmsjøen (Gaillard, 1984, 1985); MH: The lakes Meerfelder maar and Holzmaar (Brauer et al., 1999; Zolitschka, 1998); PB: Paris Basin Rivers (Pastre et al., 2002); Qs: Quintanar de la Sierra (Penalba et al., 1997); T: Lake Torreberga (Björck et al., 1997); WC: Lake Wielkie Gacno (Gaillard, 1985; Hjelmroos-Ericsson, 1981). Dashed line: Extension of the residual early holocene ice sheets (Björck et al., 1997; Lowe, 1994).....	- 15 -
Figure I- 6:(from Lachniet et al., 2009) Different mechanisms influencing the $\delta^{18}O$ of speleothems.....	- 25 -
Figure I- 7:(Image tirée de l’article de Frisia et al., 2000).	- 33 -
Figure II- 1: Elution du Fer et des éléments traces	- 38 -
Figure II- 2: Ligne d'extraction semi-automatique du CO ₂	- 40 -
Figure II- 3: Pompage des gaz incondensables.....	- 48 -
Figure II- 4:Piégeage du CO ₂ dans les PE	- 48 -
Figure II- 5:A : support contenant l’échantillon, B : Appareil Panalytical utilisé.....	- 50 -
Figure III- 1:(Image from Ocean data view): Yellow dots are the sites used for climate comparison. 1: Chauvet cave, Genty et al., 2006; 2: Meerfelder Maar lake, Brauer, et al., 2008; 3: ODP-976, Chabaud et al., 2014. Red dot: Salamandre cave.....	- 59 -

Liste des figures -

- Figure III- 2: Chronological model of the salam3 speleothem (yellow dots are the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ corrected ages with see classical method, the squares are corrected ages with the stratigraphic constraints, see text for details). Uncertainties are given at 2σ - 63 -
- Figure III- 3:Growth rate a) compared to trace element content of salam3: lithium b), rubidium c), cesium d), manganese (the dotted line is the data points measured and the full line is the running average) e), thorium f), sum of rare earth elements g). The three climatic periods are represented by the colored area (green for Bölling-Alleröd, red for the Younger Dryas and blue for the Holocene). The squares highlight the three peaks of high alkalis and Th content during their respective climatic period. The horizontal dotted lines are the average value of each element..... - 64 -
- Figure III- 4: REE patterns of bedrock, soil and stalagmite normalized to the NASC - 67 -
- Figure III- 5: Cs and Rb content in salam3 stalagmite. The soil and bedrock values are plotted in brown and black lines respectively. Blue dots are data corresponding to the Holocene, red squares for the Younger Dryas and green triangles for the Bölling-Alleröd..... - 69 -
- Figure III- 6: Different sources for the alkalis. Blue dots correspond to the Holocene, red squares are the Younger Dryas and green triangles correspond to the Bölling-Alleröd. The brownish square is the soil and the black square is the bedrock values. - 70 -
- Figure III- 7: Manganese and Uranium concentrations, Ce anomaly and $\delta^{234}\text{U}$ in salam3. The dashed lines are the data, the full lines are the running average value..... - 73 -
- Figure III- 8: Comparison of Cs/Mn ratio (a) with salam 3 growth rate (b) and regional climatic studies: $\delta^{13}\text{C}$ in Chauvet cave from Genty et al., 2006 (c); varve thickness in Meerfelder maar, from Brauer et al., 2008 (d); Mediterranean forest %, in ODP976, from Chabaud et al., 2014 (e). 1, 2 and 3 correspond to periods with high alkalis content during the following climatic periods, green Bölling-Alleröd, red Younger-Dryas, 3: Holocene. - 76 -
- Figure III- 9: LREE/HREE variation in salam3 compared with the $\delta^{18}\text{O}$ of NGRIP (community member 2004). The numbers are the ages of comparison points. - 77 -
- Figure IV- 1: Chronological model of the Can1 speleothem. Red squares are U-Th ages corrected by classical method, green squares correspond to ^{14}C ages calibrated (see text for details). Uncertainties are given at 2σ . - 87 -
- Figure IV- 2: Comparaison des concentrations en Cs, Mn, REE et Th de la stalagmite Can1 avec les âges apparents U-Th - 88 -
- Figure IV- 3: Variation des teneurs en U, Sr, Li, Rb, Y et Cs mesurés le long de l'axe de croissance de la stalagmite Can 1. - 90 -
- Figure IV- 4 : Evolution dans le temps (figure du bas) des teneurs en Mg (rose) et Sr (vert) et représentation des variations en Sr en fonction de celles en Mg (figure du haut) - 92 -
- Figure IV- 5: Variations temporelles du rubidium-Rb et du manganèse-Mn..... - 93 -

Liste des figures -

- Figure IV- 6 : Concentrations du Mn et du Th dans la stalagmite Can1 pendant les trois périodes identifiées comparées aux valeurs de la croûte continentale supérieure (Taylor et McLennan, 1995) représentative de la phase riche en argiles (carrés bleus) et aux valeurs de la phase inférieure à 300kDa de la rivière Mengong, riche en matière organique (Viers et al., 1997) (carrés roses). - 94 -
- Figure IV- 7 : Concentrations en Cs et Rb dans la stalagmite Can1 comparées aux valeurs de la croûte continentale supérieure (ici diluée) (Taylor et McLennan, 1995) représentative de la phase riche en argiles... - 96 -
- Figure IV- 8: Variation du rapport terres rares légères sur terres rares lourdes (LREE/HREE) au cours du temps - 97 -
- Figure IV- 9: Évolution des teneurs en Mg (rose) et variation du $\delta^{13}\text{C}$ au cours du temps..... - 98 -
- Figure IV- 10: Comparaison du $\delta^{13}\text{C}$ de Candamo avec des enregistrements climatiques régionaux : i) le $\delta^{13}\text{C}$ de différentes grottes interprété en terme de changement de densité de végétation (diminution du $\delta^{13}\text{C}$ lorsque la végétation et l'activité microbienne du sol augmente) : A) CC3, Crag cave, Irlande (McDermott, Matthey et Hawkesworth, 2001) ; B) Candamo cave cette étude, C) MO7, Molinos cave, Spain (Ana Moreno et al., 2017a) ; D) CC26, Corchia cave, Italie (Zanchetta et al., 2007) la droite pointillée horizontale représente la valeur moyenne; E) BU4, Bunker cave, Germany (Fohlmeister et al., 2012) ii) F) une courbe de pourcentage de pollens méditerranéens de la carotte ODP-976 dans la mer d'Alboran (Chabaud et al., 2014) ; G) la reconstitution des variations du niveau du lac Fuentillejo en Espagne (Vegas et al., 2010) ; H) L'enregistrement de GRIP de la teneur en méthane atmosphérique CH_4 (Extier et al., 2018) - 100 -
- Figure V- 1: Geographical map of the south-west Europe and North Africa with location of the studied site and the records used for comparison (ocean data view (Schlitzer, 2015). 1: Nerja cave (this study); 2: Zoñar lake (Martín-Puertas et al., 2009); 3: TTR300G core (Martín-Puertas et al., 2010); 4: ODP976 core, Alboran sea (Martín-Puertas et al., 2010); 5: Core SW104-C5, Tyrrhenian sea (Margaritelli et al., 2016); 6: Gueldaman cave (Ruan et al., 2016); 7: Renella cave (Drysdale et al., 2006)..... - 107 -
- Figure V- 2: Image tirée du site de la Fondation de la grotte de Nerjà (Fundacion, 2017)..... - 108 -
- Figure V- 3: Pictures of the two stalagmites used in this study. (a) general view of the two specimens (stm9a and stm9b) and (b) corresponding cross sections showing the internal structures of the speleothems. - 109 -
- Figure V- 4: Chronological model of the stm9a and 9b speleothems. Grey diamonds are the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dates with no correction and green diamonds are the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ corrected with classical method (see text for details). Uncertainties are given at 2σ - 113 -
- Figure V- 5: Growth rate compared with colored changes in Stm9b and Stm9a - 114 -
- Figure V- 6: Trace elements and rare earth elements variations in stalagmites 9a and 9b..... - 116 -
- Figure V- 7: $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ variations in 9a and 9b stalagmites and Hendy test for the 4 laminae analyzed..... - 117 -
- Figure V- 8: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ on stalagmites stm9a and stm9b, on the bedrock, soil and water samples. B: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the two stalagmites - 118 -

Liste des figures -

Figure V- 9: Sr isotopes variations compared with detrital elements concentrations (Li, Rb, Al, Mn, Mg). Horizontal lines correspond to the mean value of each element	122 -
Figure V- 10: U and Sr concentration variations as markers of prior aragonite precipitation.....	124 -
Figure V- 11: Growth rate displaying water infiltration variations, $\delta^{13}\text{C}$ of stalagmites displaying the vegetation influence (the black horizontal lines are the mean value of $\delta^{13}\text{C}$ in each stalagmite), the Ce* anomaly illustrating changes in the redox conditions, and LREE/HREE fractionation indicative of organic matter transport (blue line corresponds to the bedrock mean value and orange line to the soil mean value).	126 -
Figure V- 12: Comparison of Nerjà record $\delta^{13}\text{C}$ with regional speleothem records (Drysdale et al., 2006; Ruan et al., 2016) and with the pollen curve from the Tyrrhenian sea -Margaritelli et al., 2016). The detrital elements (Al, Mn and Mg) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio from Nerjà are compared with the record from Zonar lake and cores 300G, ODP976 (Martin-Puertas et al., 2009) and from the core Geo9501 from east Africa (Mulitza et al., 2010). The horizontal lines represent the mean value of each trace elements and the mean value of $\delta^{13}\text{C}$	129 -
Figure VI- 1: Diagramme Cs vs Rb pour les stalagmites des 3 grottes étudiées.	136 -
Figure VI- 2: Diagramme Cs/Mn vs Cs/Th pour les stalagmites des 3 grottes étudiées.	136 -
Figure VI- 3: REE pour les échantillons de l'aven de la Salamandre. A : Patterns pour les échantillons de la stalagmite séparés en 3 périodes de croissance (Ho : Holocène, YD : Younger-Dryas et BA : Bölling-Alleröd) ; B : spectre des REE pour la roche mère (RM) et le sol au-dessus de la grotte ; C : l'évolution du rapport La/Yb représentant le rapport LREE/HREE.	139 -
Figure VI- 4: : Les terres rares pour la stalagmite Can 1 de la grotte de Candamo. A : spectre des terres rares pour 3 périodes de croissance ; B : Variation du rapport La/Yb (LREE/HREE) ; tableau : valeurs normalisées au NASC pour les LREE, les HREE et Ce*.....	140 -
Figure VI- 5: A et B: Spectre des REE pour les stalagmites 9a et 9b respectivement; C: Les 2 échantillons de roche mère et du sol, D: Évolution temporelle du rapport LREE/HREE (ici La/Yb).	142 -
Figure VI- 6: Comparaison de la chronologie des stalagmites étudiées.....	143 -
Figure VI- 7: Comparaison du $\delta^{13}\text{C}$ de plusieurs stalagmites à l'échelle régionale.....	148 -
Figure VII- 1: Comparaison de la chronologie du site de Pollino avec les autres sites étudiés	152 -
Figure VII- 2: Plan de la grotte de Morano, présentation du prélèvement de la stalagmite dans la grotte et illustration de la stalagmite SP4 en coupe. (Images tirées de Ferranti et al., in prep).....	153 -

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III- 1: Uranium, Thorium concentrations and isotopic ratios. Uncertainties are given at 2σ . $\delta^{234}\text{U}$ = $(\{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}\}_{\text{measured}}/\{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}\}_{\text{equilibrium}} - 1) \times 1000$, with $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{equilibrium}} = 54.89 \times 10^{-6}$ (molar ratio. Cheng et al., 2013)..... - 62 -

Tableau III- 2: $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ages for Salam3 stalagmite. Ages are expressed in kyr BP (before 1950). Uncorrected ages (first column), corrected ages using $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_0 = 1.5 \pm 50\%$ (second column) and corrected ages using stratigraphic constraints (third column, see text for detail s). $\delta^{234}\text{U}_i$ is the $\delta^{234}\text{U}$ at initial time (using $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ages). Uncertainties are given at 2σ - 62 -

Tableau III- 3: Mean concentrations (in ppm) in the stalagmite, the bedrock, and the soil for each element. Here, REE are not normalized to the NASC values in order to compare REE data and illustrate the strong REE enrichment in soils and the low contents in the stalagmite. NA: not analyzed. - 66 -

Tableau IV- 1: Concentrations en uranium et thorium, ratios isotopiques et âges - 85 -

Tableau IV- 2: Résultats ^{14}C (pMC) et âges calibrés en supposant a) 0% DCP, b) 5% dcp and c) 10% DCP. Les âges ont été calibrés en utilisant la courbe de calibration IntCal13 (Reimer et al., 2013) - 86 -

Tableau IV- 3: Ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et erreur analytique associée (ici présentée en ppm). - 89 -

Tableau V- 1: U and Th contents, isotopic ratios and ages for stm9a and stm9b stalagmites. Ages are expressed in kyr BP (before 1950) and are corrected from detrital ^{230}Th ages using $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_0 = 1.5 \pm 50\%$. $\delta^{234}\text{U}_i$ is the $\delta^{234}\text{U}$ at initial time (using $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ages). Uncertainties are given at 2σ - 112 -

Tableau V- 2: Trace elements and rare earth elements concentrations in the bedrock and soil samples .. - 115 -

Tableau V- 3: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in Stm9b, Stm9a, bedrock and soil..... - 119 -

ANNEXES

- 1 – Protocoles schématisés (tableaux) des séparations U-Th et de purification du Sr sur résine échangeuse d'ions.
- 2 – Résultats des datations U-Th
- 3- Résultats des analyses de l'isotopie de l'uranium dans les sols.
- 4 – Résultats des analyses ^{14}C
- 5 – Résultats des analyses $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
- 6 – Résultats des analyses $\delta^{18}\text{O} - \delta^{13}\text{C}$
- 7 – Résultats des analyses d'éléments en traces.
- 8 - Caractéristiques des phases minérales carbonatées analysées au DRX
- 9 – Annexes article Salamandre
- 10 - Article « Pons-Branchu E, Valladas H, Drugat L., Foliot L. (in press). Etudes chronologiques de la grotte de La Peña de Candamo par les séries de l'uranium. Monografía Cueva de Candamo. Éditions EUSAL».

Annexe 1 : Protocoles de préparation des échantillons sur résines échangeuses d'ions

A2-1 : La séparation uranium-thorium sur résine échangeuse d'ions

Des colonnes remplies avec 0,1 ml de résine préfiltre (Eichrom) surmontée de 0,5 ml de résine U-TEVA (Eichrom) sont utilisées pour la séparation.

Dissoudre les échantillons avec 0,5 ml de HNO₃ 3N

rinçage,	rinçage HCl 1N 3 ml
	rinçage 0.5 ml H ₂ O 3 ml
	rinçage 2 ml HNO ₃ 3N
conditionnement	rinçage 3 ml HNO ₃ 3N

Ajout des échantillons goutte à goutte

élution des éléments	0.5 ml HNO ₃ 3N
sauf U et Th	2.5 ml HNO ₃ 3N
élution Th	0.5 ml HCl 3N
	0.5 ml HCl 3N
	1.5 ml HCl 3N

A2.2. La purification du strontium sur résine échangeuse d'ions

Des colonnes sont remplies avec 0,3 ml environ de résine Sr Spec (Eichrom)

Dissoudre les échantillons avec 0,5 ml de HNO₃ 3N

rinçage,	rinçage HCl 1N 3 ml
	rinçage H ₂ O 3 ml
	rinçage 2 ml HNO ₃ 3N
conditionnement	rinçage 3 ml HNO ₃ 3N

Ajout des échantillons goutte à goutte

élution des éléments sauf Sr	0.5 ml HNO ₃ 3N
	5 ml HNO ₃ 3N
élution Sr	0,5 ml H ₂ O
	5 ml H ₂ O

Annexe 2 : Résultats des datations U-Th

Code-Labo	Cm/Top	Echantillon	[²³⁸ U] ppm	[²³² Th] ppb	δ ²³⁴ Um (%)	(²³⁰ Th/ ²³⁸ U)	(²³⁰ Th/ ²³² Th)	Age (ka) avant mesure	Age cor (1) BP	δ ²³⁴ Uini	
CANDAMO STM1											
5683-	0,5	Can stm1 0-1 cm	0,298 ±0,002	3,82 ±0,03	9,76 ±1,3	0,0622 ±0,0004	15,42 ±0,11	6,946 ±0,059	6,229 ±0,383	9,93 ±1,3	
6494-	2,5	Can stm1 2-3 cm	0,337 ±0,003	1,77 ±0,02	9,80 ±1,1	0,0587 ±0,0008	35,11 ±0,49	6,540 ±0,102	6,202 ±0,237	9,80 ±1,1	
5925-	9,5	Can stm1 9-10 cm	0,307 ±0,002	1,54 ±0,01	9,40 ±0,7	0,0692 ±0,0003	42,13 ±0,20	7,755 ±0,044	7,423 ±0,177	9,62 ±0,8	
5927-	12,5	Can stm1 12-13 cm	0,266 ±0,002	7,60 ±0,06	7,38 ±0,9	0,2135 ±0,0006	22,64 ±0,07	25,996 ±0,116	24,412 ±0,869	7,95 ±1,0	
5926-	15,5	Can stm1 15-16 cm-bis	0,270 ±0,002	18,13 ±0,15	6,81 ±1,2	0,1679 ±0,0007	7,60 ±0,03	19,923 ±0,124	16,340 ±1,854	7,21 ±1,3	
5681-	15,5	Can stm1 15-16 cm	0,269 ±0,002	8,10 ±0,07	7,37 ±1,0	0,1721 ±0,0007	18,17 ±0,08	20,450 ±0,117	18,860 ±0,872	7,77 ±1,1	
5928-	19,5	Can stm1 19-20 cm	0,258 ±0,002	0,75 ±0,01	7,40 ±1,4	0,0686 ±0,0004	70,60 ±0,46	7,698 ±0,062	7,475 ±0,141	7,56 ±1,4	
5929-	26,5	Can stm1 26-27 cm	0,271 ±0,002	0,59 ±0,005	7,35 ±1,1	0,0727 ±0,0004	100,73 ±0,50	8,175 ±0,052	7,992 ±0,110	7,52 ±1,2	
5930-	28,5	Can stm1 28-29 cm	0,319 ±0,003	0,12 ±0,001	6,06 ±1,1	0,0788 ±0,0004	646,28 ±2,91	8,909 ±0,052	8,823 ±0,062	6,21 ±1,2	
5680-	30,5	Can - stm1 30-31 cm	0,338 ±0,003	1,28 ±0,01	6,40 ±1,1	0,0795 ±0,0003	64,31 ±0,24	8,992 ±0,046	8,725 ±0,146	6,56 ±1,1	
NERJA 9a											
					□						□ □
7178-	6	9a-(5,7-6,4cm)	9,834 ±0,079	0,48 ±0,00	26,54 ±0,9	0,0160 ±0,0001	1005,39 ±8,75	1,715 ±0,017	1,645 ±0,018	26,67 ±0,9	
7179-	2,6	9a-(2,4-2,7cm)	9,150 ±0,073	0,25 ±0,00	28,39 ±1,0	0,0111 ±0,0001	1263,41 ±7,28	1,189 ±0,008	1,121 ±0,008	28,48 ±1,0	
7203-	1,7	9a-(1,5-1,9cm)	9,564 ±0,077	0,25 ±0,00	25,63 ±0,8	0,0091 ±0,0000	1045,64 ±5,30	0,973 ±0,006	0,905 ±0,007	25,70 ±0,8	
7204-	0,5	9a-(0,3-0,7cm)	7,628 ±0,061	0,63 ±0,01	26,37 ±1,1	0,0048 ±0,0001	176,67 ±2,06	0,510 ±0,007	0,438 ±0,009	26,41 ±1,1	
7205-	3,5	9a-(3,4-3,7cm)	8,354 ±0,068	0,69 ±0,01	25,59 ±1,1	0,0138 ±0,0001	509,25 ±3,03	1,479 ±0,011	1,407 ±0,013	25,70 ±1,1	
7206-	1	9a-(0,8-1,1cm)	8,764 ±0,072	0,34 ±0,00	27,65 ±1,7	0,0068 ±0,0000	542,41 ±3,48	0,727 ±0,006	0,658 ±0,007	27,71 ±1,7	
7207-	4,4	9a-(4,3-4,6cm)	9,692 ±0,078	0,20 ±0,00	26,83 ±1,3	0,0146 ±0,0000	2177,26 ±6,71	1,563 ±0,007	1,495 ±0,007	26,95 ±1,3	
7208-	5	9a-(4,9-5,1cm)	8,775 ±0,071	0,20 ±0,00	25,58 ±1,4	0,0149 ±0,0001	2007,76 ±7,19	1,597 ±0,008	1,529 ±0,009	25,69 ±1,4	
6954-	0,5	GN16-9a-0,5cm	8,056 ±0,068	2,53 ±0,02	27,90 ±1,9	0,0073 ±0,0001	74,50 ±0,91	0,777 ±0,011	0,694 ±0,019	27,96 ±1,9	
6955-	6,5	GN16-9a-6,5cm	9,850 ±0,148	3,76 ±0,03	28,44 ±2,0	0,0206 ±0,0001	173,04 ±1,05	2,206 ±0,018	2,120 ±0,028	28,62 ±2,0	

Annexes -

Code-Labo	Cm/Top	Echantillon	[²³⁸ U] ppm	[²³² Th] ppb	δ ²³⁴ Um (‰)	(²³⁰ Th/ ²³⁸ U)	(²³⁰ Th/ ²³² Th)	Age (ka) avant mesure	Age cor (1) BP	δ ²³⁴ Uini
		NERJA 9b								
7135-	0,5	9b-(0,2-0,7cm)	3,032 ±0,024	0,91 ±0,01	26,52 ±1,0	0,0207 ±0,0001	211,84 ±1,25	2,230 ±0,016	2,148 ±0,024	26,69 ±1,0
7136-	2,15	9b-(2-2,3cm)	3,324 ±0,027	1,05 ±0,01	27,05 ±1,0	0,0248 ±0,0001	239,64 ±1,18	2,667 ±0,016	2,584 ±0,025	27,25 ±1,0
7137-	2,9	9b-(2,7-3cm)	2,431 ±0,019	0,90 ±0,01	27,49 ±1,2	0,0263 ±0,0006	217,48 ±4,75	2,829 ±0,066	2,743 ±0,075	27,71 ±1,2
7138-	3,5	9b-(3,3-3,7cm)	1,499 ±0,012	0,93 ±0,01	26,58 ±1,1	0,0358 ±0,0004	175,37 ±2,15	3,876 ±0,053	3,777 ±0,069	26,87 ±1,1
7139-	4,5	9b-(4,3-4,8cm)	1,692 ±0,014	0,70 ±0,01	24,80 ±1,0	0,0405 ±0,0006	298,01 ±4,47	4,401 ±0,072	4,312 ±0,083	25,11 ±1,0
7177-	1,25	9b-(1,1-1,5cm)	3,283 ±0,026	0,75 ±0,01	31,03 ±1,3	0,0228 ±0,0002	305,17 ±3,05	2,445 ±0,028	2,366 ±0,034	31,24 ±1,3
6956-	0,5	GN16-9b-0,5cm	3,100 ±0,025	3,02 ±0,03	25,69 ±2,2	0,0311 ±0,0004	102,55 ±1,20	3,358 ±0,047	3,243 ±0,071	25,93 ±2,2
6957-	4,5	GN16-9b-4,5cm	1,992 ±0,016	6,03 ±0,05	33,50 ±2,5	0,0945 ±0,0006	100,35 ±0,63	10,468 ±0,096	10,252 ±0,170	34,49 ±2,5
		NERJA Bedrock								
7378-		Bedrock GN16-10	2,394 ±0,019	23,83 ±0,20	12,60 ±0,7	1,2089 ±0,0026	371,06 ±0,80	sup 500 kans		

Annexes -

Code Labo	Cm/Top	Echantillon	[238U] ppm	[232Th] ppb	$\delta^{234}\text{Um}$ (‰)	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$	Age (ka) avant mesure	Age cor (1) BP	Age cor (2) BP	$\delta^{234}\text{Uini}$
5689-	0,5	Salam 0,5	0,167 ±0,001	17,09 ±0,14	64,65 ±0,9	0,1520 ±0,0006	4,55 ±0,02	16,700 ±0,09	11,730 ±2,52	11,25 ±0,72	66,6 ±0,9
6473-	15	Salam 15	0,152 ±0,001	16,08 ±0,14	58,29 ±2,4	0,1520 ±0,0015	4,36 ±0,04	16,870 ±0,22	11,650 ±2,77	11,60 ±0,65	60,2 ±2,5
6474-	16,5	Salam 16,5	0,180 ±0,001	1,30 ±0,01	58,17 ±1,4	0,1160 ±0,0008	48,90 ±0,32	12,650 ±0,11	12,290 ±0,29	12,33 ±0,09	60,2 ±1,5
6354-	24	Salam 24	0,136 ±0,001	7,58 ±0,01	62,30 ±1,3	0,1400 ±0,0013	7,59 ±0,07	15,340 ±0,17	12,550 ±1,55	12,52 ±0,26	64,5 ±1,3
5688-	31,5	Salam 31,5	0,164 ±0,001	16,49 ±0,15	69,82 ±0,9	0,1590 ±0,0009	5,01 ±0,03	17,420 ±0,13	12,720 ±2,43	12,71 ±0,33	72,4 ±1,0
5687-	39,5	Salam 39,5	0,162 ±0,001	7,70 ±0,06	73,47 ±1,0	0,1420 ±0,0007	9,13 ±0,04	15,460 ±0,10	13,120 ±1,26	12,95 ±0,29	76,2 ±1,0
6472-	51	Salam 51	0,169 ±0,001	11,30 ±0,14	86,58 ±1,0	0,1530 ±0,0025	6,94 ±0,03	16,450 ±0,31	13,210 ±1,90	13,11 ±0,30	89,9 ±1,1
5686-	51	Salam 51	0,152 ±0,001	7,95 ±0,06	87,61 ±1,0	0,1450 ±0,0005	8,47 ±0,03	15,620 ±0,07	12,960 ±1,32	13,06 ±0,28	90,9 ±1,0
5685-	62	Salam 62	0,141 ±0,001	8,94 ±0,09	87,10 ±0,8	0,1520 ±0,0013	7,66 ±0,06	16,400 ±0,16	13,470 ±1,61	13,28 ±0,23	90,4 ±0,8
5684-	75	Salam 75	0,154 ±0,001	3,37 ±0,03	90,91 ±1,4	0,1350 ±0,0008	19,60 ±0,11	14,310 ±0,11	13,420 ±0,62	13,38 ±0,17	94,4 ±1,4
7377		Bedrock-Salam	1,525 0,012	56,93 ±0,46	7,96 0,55	1,016 0,001	83,03 ±0,11	sup 500			

Tableau A2 : Concentrations en U, Th, rapports isotopiques et âges U-Th. Les rapports isotopiques de l'uranium sont exprimés suivant : $\delta^{234}\text{Um} = (\{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}\}_{\text{mesuré}}/\{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}\}_{\text{équilibre}} - 1) \times 1000$, avec $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{équilibre}} = 54.89 \times 10^{-6}$ (rapport molaire. Cheng et al. 2013).

Les âges sont exprimés en milliers d'années (ka) avant la mesure ou avant 1950 (BP). Les « âges cor (1) » sont corrigés en supposant un rapport isotopique $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ de la phase détritique de $1,25 \pm 50\%$. Les « âges cor (2) » sont calculés en simulant la composition de la phase détritique pour rendre compte de la position stratigraphique des niveaux analysés (stratages, Roy-Barman et Pons-Branchu 2016).

Annexe 3 : Résultats des analyses de l'isotopie de l'uranium dans les sols

Code Labo	Echantillon	$\delta^{234}\text{U}$	erreur (pmil)
7627	Salam-sol1-<2mm	-145,5	$\pm 0,9$
7628	Salam-sol1-<63 μm	-143,5	$\pm 0,8$
7629	Salam-sol1-2>>63	-149,0	$\pm 0,8$
7630	Salam-sol2-<2mm	-162,2	$\pm 0,8$
7631	Salam-sol2-<63 μm	-148,2	$\pm 1,2$
7632	Salam-sol2-2>>63	-169,5	$\pm 0,9$
7633	Nerjà-int-<2mm	29,1	$\pm 0,8$
7634	Nerjà-int-<63 μm	33,0	$\pm 0,8$
7635	Nerjà-int-2>>63	32,7	$\pm 1,0$
7636	Nerjà-ext-<2mm	-6,4	$\pm 0,8$
7637	Nerjà-ext-<63 μm	-25,9	$\pm 0,9$
7638	Nerjà-ext-2>>63	-8,8	$\pm 0,7$

Tableau A3 : Composition isotopique en uranium mesurée dans les sols (grotte de la Salamandre et grotte de Nerja). Les rapports isotopiques de l'uranium sont exprimés suivant : $\delta^{234}\text{U} = \left(\frac{\{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}\}_{\text{mesuré}}}{\{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}\}_{\text{équilibre}}} - 1 \right) \times 1000$, avec $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{équilibre}} = 54.89 \times 10^{-6}$ (rapport molaire. Cheng et al. 2013)

Annexe 4 : résultats des analyses ^{14}C .

N° Saclay	N° Gif	Echantillon	cm/Top	$\delta^{13}\text{Cm}$	pMC	Age cal BP (0%DCP)	DCP (%)
CANDAMO							
SacA43961	GifA15560	Can-stm1	9,5	-7,2	59,23 \pm 0,23	4846 - 4628	
SacA43962	GifA15561	Can-stm1	12,5	-10,4	58,90 \pm 0,20	4865 - 4663	
SacA43963	GifA15562	Can-stm1	19,5	-9,1	49,10 \pm 0,18	6627 - 6413	
SacA43964	GifA15563	Can-stm1	28,5	-10,8	39,52 \pm 0,16	8362 - 8194	
SacA45317	GifA16086	Can stm1	0,5	-7.1	86,85 \pm 0,21	1173 - 962	
SacA45318	GifA16087	Can stm1	2,5	-4.8	66,70 \pm 0,19	3564 - 3400	
SacA45319	GifA16088	Can stm 1	30,5	-6.3	38,46 \pm 0,15	8539 - 8409	
NERJA							
STALAGMITE 9a							
SacA48990	GifA17154	GN16 9a-0,5	0,5	1	85,72 \pm 0,20	1255 - 1175	10,45 \pm 0,25
SacA48991	GifA17155	GN16 9a-1	1	-0,1	82,21 \pm 0,19	1523 - 1414	10,61 \pm 0,26
SacA48992	GifA17156	GN16 9a-1,8	1,8	-5,4	75,59 \pm 0,20	2330 - 2183	15,05 \pm 0,27
SacA48994	GifA17157	GN16 9a-2,7	2,7	-3,2	75,85 \pm 0,18	2310 - 2158	12,02 \pm 0,28
SacA48995	GifA17158	GN16 9a-3,6	3,6	-2	74,01 \pm 0,18	2483 - 2360	10,49 \pm 0,30
SacA48996	GifA17159	GN16 9a-4,4	4,4	-2,8	73,01 \pm 0,19	2734 - 2540	11,26 \pm 0,29
SacA48998	GifA17160	GN16 9a-5	5	-1,4	73,77 \pm 0,18	2684 - 2381	9,81 \pm 0,29
SacA48999	GifA17161	GN16 9a-6	6	-6,5	71,76 \pm 0,19	2776 - 2753	10,63 \pm 0,34
NERJA							
STALAGMITE 9b							
SacA49000	GifA17162	GN16 9b-0,5	0,5	-3,8	71,07 \pm 0,19	2860 - 2793	7,10 \pm 0,39
SacA49001	GifA17163	GN16 9b-1,3	1,3	-1,3	71,94 \pm 0,19	2765 - 2748	2,83 \pm 0,50
SacA49003	GifA17164	GN16 9b-2	2	-2,8	70,11 \pm 0,18	3000 - 2928	4,39 \pm 0,39
SacA49004	GifA17165	GN16 9b-3,2	3,2	0,8	68,73 \pm 0,19	3221 - 3168	5,33 \pm 0,91
SacA49005	GifA17166	GN16 9b-3,6	3,6	1,5	66,69 \pm 0,18	3542 - 3451	-3,16 \pm 0,92
SacA49007	GifA17167	GN16 9b-4,5	4,5	0,4	54,78 \pm 0,15	5598 - 5585	11,02 \pm 0,94
Salamandre							
SacA43965	GifA15564	Salam-stm3	0,1	-10,2	26,17 \pm 0,13	12743-12651	12,29
SacA45320	GifA16089	Salam-stm3	51	-7	23,47 \pm 0,12	13570-13405	6,65
SacA43966	GifA15565	Salam-stm3	74,5	-10,2	22,80 \pm 0,11	13770-13574	4,71

Tableau A4 : Résultats des analyses ^{14}C en pMC (percent modern carbon). Les âges Age cal BP (0%DCP) sont donnés à titre indicatif. Ils correspondent aux âges calibrés en supposant qu'il n'y a pas de carbone mort. La calibration est effectuée en utilisant Oxcal 4.2 (Bronk Ramsey 2013) et la courbe de calibration intcal 13 (Reimer et al., 2013).

Annexe 5 : résultats des analyses de l'isotopie du strontium

Ref - Labo	Nom	cm/Top	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
SALAMANDRE			
7337	Stm 1	1,5 cm	0,708502 ±24
7338	Stm 1	5,5 cm	0,708608 ±25
7339	Stm 1	7,5 cm	0,708499 ±23
7340	Stm 1	13,5 cm	0,708540 ±22
7341	Stm 1	18 cm	0,708494 ±21
7342	Stm 1	26 cm	0,708492 ±22
7343	Stm 1	33 cm	0,708494 ±24
7344	Stm 1	42 cm	0,708484 ±24
7345	Stm 1	54 cm	0,708441 ±23
7346	Stm 1	67 cm	0,708466 ±23
7356	Bed rock	bed1.2	0,707562 ±26
7357	Bed rock	bed2.1	0,707553 ±22
7358	Bed rock	bed3.1	0,707554 ±26
7359	Bed rock	bed3.2	0,707578 ±23
7360	Bed rock	bed4.2	0,707481 ±25
7627	Sol1	<2mm	0,719048 ±28
7628	Sol1	<63mm	0,718982 ±28
7629	Sol1	2mm>>63mm	0,719231 ±28
7630	Sol2	<2mm	0,718997 ±28
7631	Sol2	<63mm	0,718961 ±28
7632	Sol2	2mm>>63mm	0,718855 ±28
CANDAMO			
6052	Can-stm1	6,5	0,708211 ±19
6053	Can-stm1	8	0,708222 ±19
6054	Can-stm1	9,2	0,708199 ±19
6055	Can-stm1	14,3	0,708214 ±21
6056	Can-stm1	15,6	0,708197 ±19
6057	Can-stm1	16	0,708185 ±19
6058	Can-stm1	17	0,708177 ±19
6059	Can-stm1	17,7	0,708175 ±19
6060	Can-stm1	26	0,708213 ±19
6061	Can-stm1	26,6	0,708176 ±19
6062	Can-stm1	27	0,708247 ±19
6063	Can-stm1	27,5	0,708226 ±19
6064	Can-stm1	28	0,708461 ±19

Annexes -

Ref - Labo	Echantillon	cm/Top	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
NERJA			
7347-	Stm9a	1	0,709107 ± 28
7348-	Stm9a	1,8	0,709142 ± 25
7349-	Stm9a	3,6	0,709213 ± 29
7350-	Stm9a	5	0,709239 ± 25
7351-	Stm9a	6	0,709219 ± 26
7352-	Stm9b	8,3	0,709218 ± 35
7353-	Stm9b	9	0,709195 ± 26
7354-	Stm9b	10,2	0,709158 ± 28
7537-	Stm9b	11	0,709168 ± 29
7538-	Stm9b	11,5	0,708899 ± 29
7355-	Stm9b	11,5	0,708913 ± 24
7633-	Sol-Nerja-int	<2mm	0,708682 ± 29
7634-	Sol Nerja-int	<63um	0,708767 ± 29
7635-	Sol Nerja-int	2>>63	0,708690 ± 29
7636-	Sol Nerja-ext	<2mm	0,710879 ± 29
7637-	Sol Nerja-ext	<63um	0,713752 ± 29
7638-	Sol Nerja-ext-	2>>63	0,710340 ± 29
7361-	BEDROCKS	GN10.1	0,708065 ± 21
7362-	BEDROCKS	GN10.2	0,708090 ± 25
7363-	BEDROCKS	GN11.1	0,708473 ± 28
7364-	BEDROCKS	GN11.2	0,708305 ± 27
7720-	Eau -GN12-01	Elefante Sala Organos	0,709016 ± 43
7721-	Eau - GN12-01 bis	Elefante Sala Organos	0,708998 ± 23
7722-	Eau 2013	Sala fantasmas	0,708347 ± 23
7723-	Eau 2013	Sala fantasmas	0,708365 ± 23

Tableau A5 : Composition isotopique en strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) pour les échantillons de spéléothèmes, de sols et de roches mères (bedrock). Les erreurs sur les valeurs sont données en ppm.

Annexe 6 : Résultats des analyses $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^{13}\text{C}$

A6.1 : Grotte de Candamo

Cote (cm)	Age * (ka)	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰
0,5	0,37	-7,85	-4,92
1	0,90	-7,74	-4,86
1,2	1,11	-7,32	-5,39
1,5	1,43	-5,81	-4,79
2	1,97	-5,77	-5,48
2,5	2,45	-5,41	-4,37
3	2,58	-6,8	-5,03
3,5	2,66	-6,2	-4,83
4	2,74	-6,48	-5,25
4,3	2,78	-5,91	-5,11
5	2,89	-5,35	-4,68
5,6	2,98	-6,39	-5,38
6	3,04	-6,03	-4,52
6,5	3,11	-6,11	-4,61
7	3,19	-5,81	-4,65
7,5	3,27	-6,36	-4,59
8	3,34	-6,39	-4,4
8,5	3,42	-6,62	-4,92
9,2	3,52	-7,02	-4,54
9,7	3,58	-6,97	-4,57
10,3	3,60	-6,21	-4,37
10,3	3,60	-6,23	-4,75
11	3,63	-8,51	-5,08
11,5	3,65	-8,34	-5,09
12	3,66	-8,08	-5,12
12	3,70	-8,06	-5,18
12,5	3,80	-7,36	-4,79
12,9	3,83	-7,75	-4,77
13	3,83	-7,32	-4,58
13,4	3,94	-8,05	-4,68
13,8	4,05	-8,39	-4,86
14,3	4,18	-8,42	-5,08
15,6	4,54	-6,97	-4,88
16	4,65	-7,95	-5,12
16,4	4,76	-6,52	-4,81
17	4,93	-6,39	-5,03
17	4,93	-6,46	-5,08
17,7	5,12	-6,45	-5,07
18,6	5,37	-6,11	-5,21
19	5,48	-6,52	-4,92
19,4	5,59	-6,65	-5,1
20	5,73	-7,3	-5,15
20,5	5,83	-6,95	-5,22
21	5,93	-7,4	-4,67
21,5	6,04	-6,89	-4,76
22	6,14	-6,47	-5,17
22,5	6,25	-6,81	-5,43
23	6,35	-6,28	-5,27
23,5	6,46	-5,83	-5,14
24	6,56	-5,63	-4,76
24,5	6,66	-6,01	-4,63
25	6,77	-5,98	-4,82
25,5	6,87	-6,42	-4,99

Annexes -

Cote (cm)	Age * (ka)	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$
26	6,98	-7,09	-5,16
26,3	7,04	-6,36	-4,95
26,6	7,10	-6,44	-5,02
26,8	7,15	-6,38	-5,06
27	7,19	-6,65	-5,29
27,2	7,23	-6,57	-5,36
27,3	7,25	-7,07	-5,87
27,5	7,29	-6,69	-5,35
27,6	7,31	-6,91	-5,52
28	7,40	-6,88	-5,5
28,5	7,49	-7,45	-5,23
28,8	7,53	-7,34	-5,26
29,4	7,57	-7,31	-4,9
30	7,62	-7,38	-5,41
30,5	7,66	-7,57	-5,87

A6.1.1 : $\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ mesurés (laboratoire GEOPS) le long de l'axe de croissance de la stalagmite Can1.

test Hendy	Cote (cm)	Age * (ka)	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$
g2	7,5	3,27	-6,66	-4,47
g1	7,5	3,27	-6,97	-4,79
centre	7,5	3,27	-6,36	-4,59
d2	7,5	3,27	-6,22	-4,65
g3	13	3,83	-7,14	-4,82
g2	13	3,83	-7,51	-4,84
g1	13	3,83	-7,01	-4,77
centre	13	3,83	-7,32	-4,58
d1	13	3,83	-7,39	-4,77
g2	15,6	4,54	-7,68	-6,24
g1	15,6	4,54	-6,78	-4,75
centre	15,6	4,54	-6,97	-4,88
d1	15,6	4,54	-7,16	-4,78
d2	15,6	4,54	-7,13	-4,53
g2	25,5	6,87	-6,2	-4,84
g1	25,5	6,87	-6,07	-4,79
centre	25,5	6,87	-6,42	-4,99
d1	25,5	6,87	-6,13	-4,74
d2	25,5	6,87	-6,24	-4,89

A6.1.2 : $\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ mesurés (laboratoire GEOPS) le long de lamines de croissance de la stalagmite Can1 (test de Hendy).

Annexes -

A6.2 : Grotte de Nerja

mm/top stm	mm/top séquence	Stalagmite	Age U-Th	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$
0,1		9a	0,337	-1,88	-1,19
0,3		9a	0,424	-2,43	0,06
0,5		9a	0,510	-1,70	-0,11
0,7		9a	0,593	-1,96	-1,42
0,9		9a	0,672	-1,78	-0,83
1,1		9a	0,752	-1,16	-0,62
1,3		9a	0,827	-1,77	-1,62
1,5		9a	0,900	-1,78	-1,71
1,7		9a	0,972	-1,63	-1,47
1,9		9a	1,019	-2,11	-2,16
2,1		9a	1,066	-2,30	-1,67
2,3		9a	1,114	-2,07	-1,98
2,5		9a	1,162	-2,08	-2,56
2,7		9a	1,217	-1,53	-1,73
2,9		9a	1,280	-2,11	-2,15
3,1		9a	1,347	-2,06	-1,41
3,3		9a	1,409	-1,87	-1,66
3,5		9a	1,469	-2,28	-1,66
3,7		9a	1,493	-2,20	-1,46
3,9		9a	1,513	-2,24	-2,03
4,1		9a	1,532	-2,65	-2,25
4,3		9a	1,552	-2,89	-1,36
4,5		9a	1,567	-2,79	-3,28
4,7		9a	1,578	-2,98	-3,44
4,9		9a	1,590	-3,15	-3,72
5,1		9a	1,606	-2,59	-3,09
5,3		9a	1,630	-2,65	-3,25
5,5		9a	1,652	-2,98	-3,36
5,7		9a	1,676	-2,79	-1,77
5,9		9a	1,701	-2,36	-2,50
6,1		9a	1,725	-2,43	-1,79
6,3		9a	1,749	-2,56	-2,41
6,5		9a	1,772	-2,15	-2,11
6,7		9a	1,796	-2,45	-1,79
6,9		9a	1,821	-2,49	-2,08
0,1	7,1	9b	2,096	-1,97	0,02
0,3	7,3	9b	2,153	-2,08	-0,62
0,5	7,5	9b	2,211	-1,65	-0,45
0,6	7,6	9b	2,240	-1,79	-0,42
0,9	7,9	9b	2,327	-2,69	-1,11
1,1	8,1	9b	2,384	-3,33	-1,74
1,35	8,35	9b	2,440	-3,63	-1,41
1,5	8,5	9b	2,489	-3,34	-1,01
1,7	8,7	9b	2,540	-2,79	-1,39
1,9	8,9	9b	2,590	-2,80	-1,38
2,1	9,1	9b	2,637	-2,74	-0,92
2,3	9,3	9b	2,678	-3,08	-0,79
2,5	9,5	9b	2,720	-3,32	-1,17
2,7	9,7	9b	2,766	-3,43	-1,60
2,9	9,9	9b	2,851	-3,11	-1,11
3,1	10,1	9b	3,161	-3,89	-2,29
3,3	10,3	9b	3,495	-3,63	-1,86
3,5	10,5	9b	3,821	-3,42	-1,91
3,7	10,7	9b	3,951	-2,74	-1,70
3,9	10,9	9b	4,055	-3,37	-1,39
4,1	11,1	9b	4,161	-2,73	-1,42
4,3	11,3	9b	4,264	-2,89	-0,78
4,5	11,5	9b	4,376	-3,30	-1,22
4,7	11,7	9b	4,482	-2,73	-1,85
4,9	11,9	9b	4,597	-2,44	-1,00

Annexes -

Tableau A6.2.1 : résultats des analyses $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ (analyses LSCE) pour les stalagmites 9a et 9b de la grotte de Nerja

Lamine cm			Age U-Th	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$	$\delta^{13}\text{C} \text{‰}$
3,1	GB	-2	1,347	-1,82	-1,33
3,1	GA	-1	1,347	-1,75	-1,40
3,1	C	0	1,347	-2,06	-1,41
3,1	DA	1	1,347	-1,67	-1,34
3,1	DB	2	1,347	-1,77	-1,53

5,3	GB	-2	1,630	-2,39	-2,03
5,3	GA	-1	1,630	-2,58	-2,96
5,3	C	0	1,630	-2,65	-3,25
5,3	DA	1	1,630	-3,02	-3,32
5,3	DB	2	1,630	-3,17	-3,63

8,7	GB	-2	2,540	-3,10	-1,18
8,7	GA	-1	2,540	-3,25	-0,78
8,7	C	0	2,540	-2,79	-1,39
8,7	DA	1	2,540	-2,77	-1,72
8,7	DB	2	2,540	-2,95	-1,31

10,1	GC	-3	3,161	-3,50	-1,24
10,1	GB	-2	3,161	-3,60	-1,33
10,1	GA	-1	3,161	-3,52	-1,78
10,1	C	0	3,161	-3,89	-2,29
10,1	DA	1	3,161	-3,53	-1,87
10,1	DB	2	3,161	-3,63	-1,34

A6.2.2 : $\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ et $\delta^{18}\text{O} \text{‰}$ mesurés (LSCE) le long de lamines de croissance des stalagmites 9a et 9 b de la grotte de Nerja (test de Hendy).

Annexe 7 : Résultats des analyses des éléments en traces

A7.1 : Grotte de la Salamandre

A7.1.1. Résultat des analyses des éléments en traces (mesure ICPQMS) pour la stalagmite de l'aven de la Salamandre.

A7.1.2. Résultat des analyses des terres rares, donnés en ppt (mesure ICPQMS) pour la stalagmite de l'aven de la Salamandre.

A7.1.3. Résultat des analyses des terres rares, normalisés au NASC pour la stalagmite de l'aven de la Salamandre.

A7.2 : Grotte de Candamo

A7.2.1. Résultat des analyses des éléments en traces (mesure ICPQMS) pour la stalagmite de la grotte de Candamo

A7.2.2. Résultat des analyses des terres rares, donnés en ppt (mesure ICPQMS) pour la stalagmite de la grotte de Candamo

A7.2.3. Résultat des analyses des terres rares, normalisés au NASC pour la stalagmite de la grotte de Candamo. Ce* est l'anomalie en Ce et le rapport LREE/HREE celui des terres rares légères/lourdes.

A7.3 : Grotte de Nerja

A7.3.1. Résultat des analyses des éléments en traces (mesure ICPQMS) pour la stalagmite de la grotte de Nerja et de son bedrock

A7.3.2. Résultat des analyses des terres rares, donnés en ppt (mesure ICPQMS) pour la stalagmite de la grotte Nerja et de son bedrock

A7.3.3. Résultat des analyses des terres rares, normalisés au NASC pour la stalagmite de la grotte de Nerja et de son bedrock. Ce* est l'anomalie en Ce et le rapport LREE/HREE celui des terres rares légères/lourdes.

A7.3 : Grotte de Nerja

Prof stm	Prof/seq	Stm	age kyr BP	Li ppb	Na ppm	Mg ppm	Al ppm	Rb ppb	Sr ppm	Y ppb	Cs ppb	Ba ppm	Pb ppm	Th ppt	U ppm
0,1	0,1	9a	0,337	36,7	102	792	11,4	15,7	452	7,6	2,4	30,1	2,4	333	8,3
0,5	0,5	9a	0,510	35,1	138	762	6,5	11,9	462	7,1	1,2	35,2	0,9	34	7,1
0,7	0,7	9a	0,593	40,1	105	1688	8,6	22,3	426	8,1	1,5	33,3	2,0	85	7,7
1	1	9a	0,713	24,8	99	433	7,2	14,4	532	6,9	1,4	35,2	0,5	286	7,2
1,3	1,3	9a	0,827	31,8	96	921	7,3	17,5	486	7,6	4,0	36,6	1,1	246	9,2
1,8	1,8	9a	0,996	21,6	133	250	4,1	8,1	500	6,3	0,8	43,5	0,4	0	11,1
2,1	2,1	9a	1,066	36,8	121	1043	12,1	20,3	474	8,1	326,6	40,8	1,5	0	10,4
2,5	2,5	9a	1,162	97,0	103	4615	19,0	21,4	492	12,7	4,0	37,2	4,6	722	10,1
2,9	2,9	9a	1,280	136,0	156	9411	22,2	26,4	488	18,5	7,3	42,6	7,8	0	11,3
3,4	3,4	9a	1,442	94,4	130	5895	18,1	24,1	480	369,3	3,2	35,7	5,2	29441	8,6
3,8	3,8	9a	1,503	34,2	122	662	8,0	23,0	459	11,0	2,0	42,1	0,9	0	9,8
4,1	4,1	9a	1,532	150,2	147	8430	25,6	30,7	462	19,2	4,4	41,4	7,5	0	10,5
4,4	4,4	9a	1,560	138,8	149	8146	20,8	19,9	495	16,9	3,1	43,9	9,0	0	11,8
4,8	4,8	9a	1,584	80,4	147	2775	13,0	20,9	446	9,4	12,5	41,1	2,4	345	9,7
5,2	5,2	9a	1,618	97,9	158	4614	14,5	24,0	435	11,4	7,1	40,6	4,9	487	8,1
5,6	5,6	9a	1,664	80,4	126	5564	12,2	9,8	433	13,7	3,3	38,3	5,1	427	6,8
6	6	9a	1,713	130,4	148	7300	19,9	24,5	461	17,9	4,9	42,3	7,4	1063	8,3
0,1	7,1	9b	2,096	359,4	171	26399	67,3	70,7	313	47,5	13,8	39,9	26,5	3897	1,6
0,5	7,5	9b	2,211	124,2	101	8872	22,3	33,8	388	17,3	4,4	33,8	9,0	1880	3,1
0,9	7,9	9b	2,327	195,8	110	18055	32,5	51,9	380	34,0	6,3	36,3	20,3	0	3,9
1,2	8,2	9b	2,412	157,2	93	8499	33,1	36,9	357	17,9	4,1	33,8	6,9	1226	3,0
1,5	8,5	9b	2,489	191,5	83	14319	35,4	43,3	343	24,5	6,3	33,4	13,9	1839	2,2
1,7	8,7	9b	2,540	88,4	105	5857	21,6	29,1	406	13,9	4,1	40,5	6,4	635	3,4
2	9	9b	2,614	87,0	78	6771	20,5	29,2	397	16,0	3,2	36,1	5,2	675	2,2
2,4	9,4	9b	2,698	86,8	76	7074	22,0	29,0	413	15,5	3,3	37,2	7,2	817	1,8
2,8	9,8	9b	2,800	139,9	99	14570	23,1	29,7	406	23,4	4,4	38,5	12,2	0	2,2
3,2	10,2	9b	3,332	54,0	103	3767	13,1	19,3	420	15,2	2,9	40,6	2,6	0	1,8
3,6	10,6	9b	3,895	74,3	120	4057	19,9	34,2	419	13,4	3,6	43,7	9,0	1132	2,1
4	11	9b	4,109	105,7	148	7515	15,1	26,3	408	17,1	3,9	45,3	6,2	634	1,7
4,4	11,4	9b	4,320	81,2	94	6546	21,6	18,5	385	14,2	3,2	37,9	6,5	692	0,7
4,8	11,8	9b	4,539	64,5	131	2798	13,1	11,0	477	8,3	6,0	50,3	2,4	435	3,0
GN16-11-1		BR	791	145	97	597	376	120	1601	73,8	24,3	4,2	28246	0,3	
GN16-11-2		BR	654	107	134	142	190	107	907	78,8	4,1	3,4	16439	0,4	
GN16-11-3		BR	413	73	65	220	205	79	712	62,2	5,7	1,9	19071	0,3	
GN16-11-4		BR	830	146	71	972	333	121	2743	65,3	25,9	3,7	72895	0,4	
moy 16-11		BR	672	118	92	483	276	106	1491	70,0	15,0	3,3	34163	0,4	
GN16-10-3		BR	984	172	222	24	85	173	226	39,7	2,1	19,2	5555	0,5	
GN16-10-2		BR	1071	202	225	25	80	170	178	42,4	2,4	3,1	9694	1,3	
GN16-10-1		BR	1080	199	224	35	76	165	194	44,4	2,7	3,7	5681	0,7	
GN16-10-4		BR	1029	169	223	19	61	166	267	33,5	2,7	3,6	5199	0,8	
moy16-10		BR	1041	186	224	26	76	169	216	40,0	2,5	7,4	6532	0,8	
GN16-10-3		BR	1015	210	250	35	93	163	228	41,9	2,2	20,6	11502	0,4	
GN16-10-4		BR	1080	199	246	28	68	160	281	35,3	2,7	3,7	3203	0,6	
moy totale		BR	857	152	158	254	176	137	853	55,0	8,7	5,4	20348	0,6	

A7.3.1. Résultat des analyses des éléments en traces (mesure ICPQMS) pour les stalagmites 9a et 9b de la grotte de Nerja et pour le Bed rock (BR, échantillons GN16-10 et 16-11). Les âges (en kans BP) sont extrapolés à partir des âges U-Th.

Annexe 8 : Caractéristiques des phases minérales carbonatées au DRX

A8-1 : La calcite

Date: 15/09/2017 Time: 13:31:02

File: C01a_Bed3-1_ZBdFB

User: Administrateur

Name and formula

Reference code: 96-900-0096
 Mineral name: Calcite
 Compound name: Calcite
 Common name: Calcite
 Chemical formula: $\text{Ca}_{6.00}\text{C}_{6.00}\text{O}_{18.00}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: R -3 c
 Space group number: 167

a (Å): 4,9900
 b (Å): 4,9900
 c (Å): 17,0610
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 2,71
 Volume of cell (10⁶ pm³): 367,91

RIR: 3,40

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
 User Mineral
 Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 24/01/2012 22:11:08
 Modification Date: 24/01/2012 22:11:08
 Publication title: Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates
 COD database code: 9000095

References

Structure: Graf, D. L., *American Mineralogist*, **46**, 1283 - 1316, (1961)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3,85502	23,053	9,4
2	1	0	4	3,03567	29,399	100,0
3	0	0	6	2,84350	31,435	2,2
4	1	1	0	2,49500	35,966	14,4
5	1	1	3	2,28479	39,406	20,2
6	2	0	2	2,09459	43,155	15,7
7	0	2	4	1,92751	47,111	6,8
8	0	1	8	1,91243	47,505	20,9

1 Of 3

A8-2 : L'aragonite

Date: 15/09/2017 Time: 13:30:29

File: C01a_Bed3-1_ZBdFB

User: Administrateur

Name and formula

Reference code: 96-500-0086

Mineral name: Aragonite
 Compound name: Aragonite
 Common name: Aragonite

Chemical formula: $\text{Ca}_{4,00}\text{C}_{4,00}\text{O}_{12,00}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
 Space group: P n m a
 Space group number: 62

a (Å): 5,7400
 b (Å): 4,9610
 c (Å): 7,9670
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 2,93
 Volume of cell (10⁶ pm³): 226,87

RIR: 1,16

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
 User Mineral

Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 24/01/2012 18:32:42
 Modification Date: 24/01/2012 18:32:42
 Structure TIDY: TRANS c,a,b origin 0 1/2 0
 Structure TIDY: REMARK Transformed from setting P m c n.
 COD database code: 5000085

References

Structure: de Villiers, J P R, *American Mineralogist*, **56**, 758 - 766, (1971)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	1	4,65717	19,041	0,2
2	0	1	1	4,21128	21,079	1,8
3	0	0	2	3,98350	22,299	0,9
4	1	1	1	3,39545	26,225	100,0
5	1	0	2	3,27262	27,228	58,6
6	2	0	0	2,87000	31,138	4,6
7	1	1	2	2,73178	32,757	8,5

1 Of 4

A8-3 : La Dolomite

Date: 15/09/2017 Time: 13:52:04

File: C01a_9a-03,5cm_ZBdFB

User: Administrateur

Name and formula

Reference code: 96-900-0574

Mineral name: Dolomite
 Compound name: Dolomite
 Common name: Dolomite

Chemical formula: $\text{Ca}_{3,00}\text{Mg}_{3,00}\text{C}_{6,00}\text{O}_{18,00}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: R -3
 Space group number: 148

a (Å): 4,8030
 b (Å): 4,8030
 c (Å): 15,9840
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 2,88
 Volume of cell (10⁶ pm³): 319,33

RIR: 2,65

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
 User Mineral

Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 24/01/2012 22:11:51
 Modification Date: 24/01/2012 22:11:51
 Structure TIDY: TRANS y,x,-z
 Publication title: Structural refinements of dolomite and a magnesian calcite and implications for dolomite formation in the marine environment

COD database code: 9000573

References

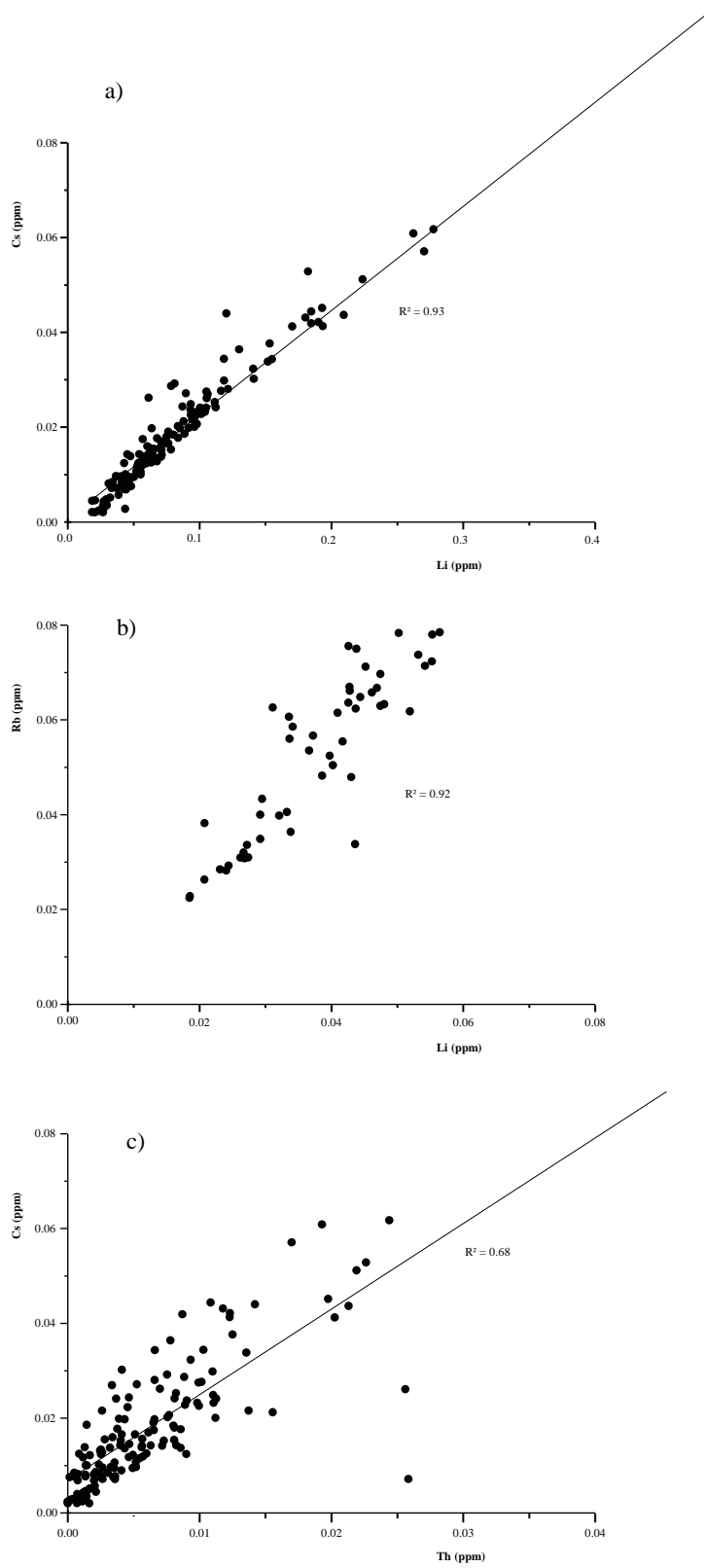
Structure: Althoff, P. L., *American Mineralogist*, **62**, 772 - 783, (1977)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	3	5,32800	16,625	0,1
2	1	0	1	4,02545	22,064	2,1
3	0	1	2	3,68970	24,101	4,9
4	1	0	4	2,88167	31,009	100,0
5	0	0	6	2,66400	33,614	4,5
6	0	1	5	2,53469	35,384	5,7

1 Of 3

Annexe 9: Annexes de l'article Salamandre



Annexe 10 : Article Pons-Branchu et al., 2018

Article « Pons-Branchu E, Valladas H, Drugat L., Foliot L. (in press). Etudes chronologiques de la grotte de La Peña de Candamo par les séries de l'uranium. Monografía Cueva de Candamo. Éditions EUSAL».

Cet article s'inscrit dans le cadre d'une monographie sur la grotte de le Pena de Candamo (centenaire de sa découverte), dirigé par le professeur Soledad Corchon, de l'université de Salamanca (Espagne).

ISBN:

ETUDES CHRONOLOGIQUES DE LA GROTTTE DE LA PEÑA DE CANDAMO PAR LES SERIES DE L'URANIUM

Estudios cronológicos de la cueva de La Peña de Candamo mediante las series de uranio

Edwige PONS-BRANCHU, Hélène VALLADAS, Laurine DRUGAT, Lorna FOLIOT

1. *Laboratoire des Science du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris Saclay, Gif-Sur-Yvette F-91198, France.*

RÉSUMÉ: Dans cet article, nous présentons les résultats de datations par la méthode $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ de carbonates secondaires dans la grotte de La Peña de Candamo. Les datations de dépôts carbonatés recouvrant les œuvres pariétales fournissent un *terminus ante quem* pour leur réalisation. Ainsi, la datation de la couche recouvrant la gravure de la *Galerie Basticias* indique que ce tracé est antérieur à 17270 ± 473 ans BP. Les datations U/Th apportent aussi des jalons chronologiques pour contraindre les périodes d'accès à cette galerie. Les datations d'une draperie scellant le passage entre cette dernière et le *Grand Salon*, indiquent que ces deux salles étaient en connexion jusqu'à l'Holocène, alors que la datation de dépôts carbonatés recouvrant un éboulis scellant un passage vers l'extérieur au fond de la *Galerie Basticias* montre que cette voie d'accès à la grotte était fermé depuis au moins 28020 ± 1980 ans BP.

Mots clés: Datation. Grotte. U/Th. Calcite. Chronologie.

RESUMEN: En el presente artículo, presentamos los resultados de dataciones obtenidas por el método $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ de carbonataciones secundarias en la cueva de La Peña de Candamo. La datación de depósitos carbonatados que recubren las obras parietales ofrecen un *terminus ante quem* ara su realización. Así, la datación de la capa que recubre un grabado en la *Galería de las Baticias* indica que se realizó con anterioridad a 17270 ± 473 años BP. Las dataciones U/Th aportan también jalones cronológicos para delimitar los periodos de acceso a la galería. Las dataciones de una colada que sella el paso entre dicha galería y el *Gran Salón*, indican que ambos espacios estuvieron en conexión hasta el Holoceno, mientras que la datación de los depósitos carbonatados que recubren el cono de derrubios que sella un pasaje al exterior desde el fonod de la *Galería de las Baticias* muestra que dicha vía de acceso a la cueva estuvo cerrada con posterioridad a 28020 ± 1980 años BP.

Palabras clave: Datación. Cueva. U/Th. Calcita. Cronología.

1. Introduction

Les études chronologiques dans les grottes ornées incluent un ensemble de méthodes de datations relatives ou absolues. Parmi ces dernières, les méthodes uranium thorium ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ou U/

Th) et carbone 14 (^{14}C) peuvent être appliquées à la datation des carbonates secondaires (calcite ou aragonite). Si la datation de ces dépôts ne permet pas de dater directement les représentations pariétales ou les périodes de fréquentation des grottes, elle apporte néanmoins des informations

chronologiques importantes au plan archéologique et climatologique. Ainsi, la datation des voiles de calcite sus/sous-jacentes aux représentations pariétales (peintures ou gravures) fournit des *termini antepost quem*, et elle permet donc d'encadrer la date de réalisation des œuvres (Aubert *et al.*, 2014 ; Sanchidrian *et al.*, 2017).

Les spéléothèmes en contexte archéologique peuvent aussi apporter des informations chronologiques sur les voies d'accès aux galeries (ouverture/fermeture) quand ils sont déposés sur les blocs effondrés ou cônes d'éboulis qui les obstruent (Labonne *et al.*, 2002 ; Genty *et al.* 2004, Delannoy *et al.*, 2010 ; Corchón *et al.* 2015). Leur datation permet *alors* de préciser les périodes de fréquentation au sein de ces galeries.

Sur le plan méthodologique, plusieurs études ont suggéré que dans le cas de voiles de carbonates de calcium secondaires, des perturbations post-dépôt avec mobilisation de radionucléides sont possibles dans certains cas, faussant ainsi les âges radiométriques (e.g. Plagnes *et al.* 2003). Pour parer à cet écueil et discuter la validité des âges, plusieurs voies sont possibles : i) l'utilisation conjointe de plusieurs méthodes de datation pour s'assurer de leur cohérence, comme le couplage des chronomètres ^{14}C et $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ (Plagnes *et al.*, 2003; Pons-Branchu *et al.*, 2014a); ii) dans les cas où les dépôts étudiés sont suffisamment épais pour pouvoir réaliser plusieurs datations, l'obtention de résultats en cohérence stratigraphique est un indice de validité des âges déterminés (Aubert *et al.*, 2014) ; iii) la répartition de l'uranium (concentration et rapports isotopiques) dans plusieurs sites et échantillons contemporains ou proches peut aussi être discutée. Cependant la variabilité de cet élément chimique dans les carbonates secondaires ne peut être imputée seulement à des dissolutions et mobilisations post-dépôt. En effet, son arrivée via les eaux de différentes compositions ou son incorporation dans le cristal de CaCO_3 peuvent varier en fonction des paramètres climatiques, hydrologique ou géologique (trajet des eaux).

L'étude présentée ici est une synthèse de résultats déjà publiés sur la datation de voile de

calcite de la galerie principale de la grotte de La Peña de Candamo, le *Grand Salon* (Corchón *et al.*, 2014) ainsi que sur celle de spéléothèmes scellant les voies d'accès possibles à la *Galerie de Batiscias* (Corchón *et al.*, 2015). Des résultats chronologiques inédits sont également présentés. Ils concernent l'analyse de voiles de calcite recouvrant une gravure du panneau gravé dans la *Galerie de Basticias*, ainsi que les premières données sur un spéléothème du grand salon qui servira d'archive pour une étude sur le paléoclimat Holocène régional. Ces études s'inscrivent dans le cadre d'un projet de recherche dirigé par M^a Soledad Corchón (projet HAR2010-17916).

2. Echantillonnage et analyses

Des échantillons de carbonates secondaires ont été prélevés dans trois zones de la grotte de la Peña de Candamo. La localisation des prélèvements est indiquée dans la figure 1.

Dans le *Grand Salon* (*Muros de los Grabados*) :

- Couche calcifiée recouvrant les au-rochs jaunes (échantillon CAN-30) déjà partiellement enlevée (Vega del Sella, 1929) et fragment du support du mur orné (échantillon CAN-31).

- Deux stalagmites trouvées cassées à la base du *Muros de los Grabados* du grand salon ont été prélevées. La première qui montre en coupe des signes de dissolution/reprécipitation, n'a pas été étudiée. La seconde, au contraire, présente une structure bien laminée et non perturbée (Fig. 1). Deux échantillons (S1-20-31 et S1-28-29) ont été prélevés à la base de cette stalagmite pour la datation U/Th.

Dans la *Galerie de Batiscias* :

- un ensemble de gravures récemment découvert dans cette galerie a été étudié par Corchón *et al.* (2015). Elles représentent des animaux et des traits non figuratifs répartis en deux panneaux. La quasi-totalité du panneau échantillonné (Figs. 2 et 3) est recouvert d'un voile de cal-



FIG. 1. Coupe longitudinale de la stalagmite

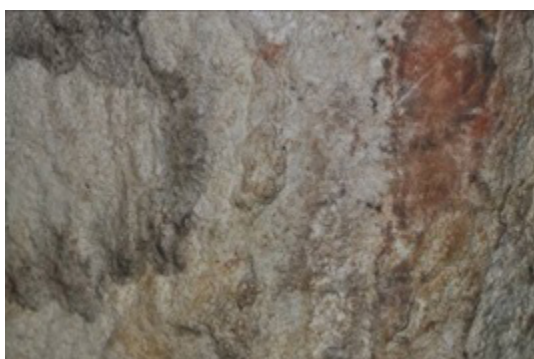


FIG. 2. Couche de calcite recouvrant la gravure (Can 35 et 36)

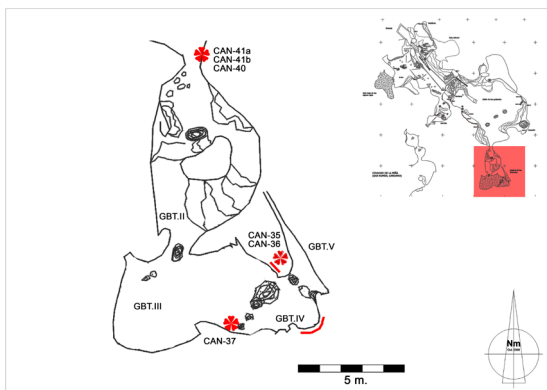


FIG. 3. Localisation des échantillons étudiés de la Galerie de Batiscias

cite, laissant apparaître des portions d'un herbivore. Ce voile de calcite a été échantillonné en deux parties : la couche supérieure ou superficielle (échantillon CAN-35) et la couche inférieure (échantillon CAN-36) au plus proche de la gravure.

- une couche de calcite (échantillon CAN-37) recouvrant un éboulis fermant l'accès entre l'extérieur de la grotte et la Galerie Batiscias.

Dans la chatière entre la Galerie de Batiscias et le Grand Salon (Fig. 3):

- une draperie colmatant le passage (chatière) entre ces deux parties de la cavité a été échantillonnée en deux endroits : la partie interne, la plus ancienne (échantillon CAN-40) et la partie externe voisine de la surface (échantillon CAN-41) qui colmate le passage entre les deux salles. L'échantillon CAN-40 a été divisé en deux pour doubler les analyses.

Après ajout d'un triple spike ^{229}Th , ^{233}U et ^{236}U , les échantillons (20 à 200 mg, selon les cas) sont dissous avec de l'acide chlorhydrique dilué. Les fractions uranium et thorium sont ensuite co-précipitées avec FeOH , puis purifiées sur résine échangeuse d'ions (U-TEVA) en milieu nitrique. Les fractions purifiées d'uranium et thorium sont alors mesurées sur le MC-ICPMS de type Neptune plus installé au LSCE.

La procédure détaillée du protocole de séparation chimique et de la mesure est décrite dans Pons-Branchu *et al.* (2014b).

Deux échantillons d'une dizaine de mg de CaCO_3 ont été réparés et analysés sur Artémis au LSCE (LM14C, instrument national Artemis). Le protocole expérimental est décrit par Tisnerat-Laborde *et al.* (2001).

3. Résultats et apports des datations pour la connaissance

Le tableau 1 présente les données analytiques obtenues pour la datation U/Th des échantillons de

Echantillon	Labcode	²³⁸ U (µg/g)		²³² Th (ng/g)		d ²³⁴ U _m		^(230Th/232Th)		^(230Th/238U)		age (kans BP)		d ²³⁴ U ₍₀₎		age kans BP*	
Can 41	Gif-2676	0,0200	±0,00004	0,183	±0,0003	14,1	±1,6	215,7	±1,1	0,6455	±0,0036	110,14	±1,41	19,3	±2,2	109,60	±1,64
Can 41	Gif-2676B	0,0198	±0,00003	0,178	±0,0008	13,2	±0,9	217,6	±1,6	0,6399	±0,0062	108,73	±1,99	17,9	±1,3	108,20	±2,22
Can 40	Gif-2677	0,3268	±0,00082	0,181	±0,0002	9,6	±1,3	297,1	±1,8	0,0537	±0,0003	5,97	±0,04	9,8	±1,3	5,88	±0,06
Can 30	Gif-2616	0,4052	±0,00560	7,809	±0,0132	2,1	±1,0	17,0	±0,5	0,1073	±0,0033	12,37	±0,41	2,2	±1,0	11,29	±0,92
Can 31	Gif-2911	0,0411	±0,00002	0,517	±0,0012	4,1	±2,6	250,0	±0,7	1,0096	±0,0031	sup 400					
Can 37	Gif-3180	0,5586	±0,00042	38,941	±0,0431	9,5	±1,7	11,2	±0,0	0,2544	±0,0010	31,70	±0,20	10,4	±1,8	28,02	±1,98
Can 36	Gif-3178	0,5609	±0,00042	4,083	±0,0211	11,1	±1,7	63,4	±0,8	0,1500	±0,0020	17,53	±0,28	11,6	±1,8	17,21	±0,47
Can 35	Gif3179	0,5600	±0,00036	1,984	±0,0080	14,0	±1,2	97,2	±1,2	0,1088	±0,0014	12,39	±0,18	14,5	±1,2	12,15	±0,27
S1 - 30-31 cm	SB-5680	0,3378	±0,00009	1,276	±0,0011	6,4	±1,1	64,3	±0,2	0,0795	±0,0003	8,93	±0,05	6,6	±1,1	8,73	±0,15
S1- 28-29 cm	SB-5930	0,3194	±0,00012	0,118	±0,0001	6,1	±1,1	646,3	±2,9	0,0788	±0,0004	8,84	±0,05	6,2	±1,2	8,63	±0,13

TABLE 1. Résultats des analyses uranium-thorium. Les âges * (dernière colonne) sont corrigés de la fraction détritique en supposant un rapport ^{230Th/232Th} de 1,5±50%. $d^{234}U_m = ((^{234}U/^{238}U)_{actif, mesurée} - 1) \times 1000$. ** $d^{234}U_{(0)}$ est recalculé avec l'âge U-Th

carbonates secondaires. Les âges sont exprimés en *kans BP*, correspondant à « millier d'années avant le présent » (1950) pour être comparables aux âges 14C calibrés. Ils ont été corrigés de la fraction détritique, en supposant une valeur du rapport d'activité ^{230Th/232Th} à l'instant initial de 1,5±50%. Les erreurs associées à ces corrections ont été propagées aux incertitudes sur les âges. Ceux-ci s'échelonnent entre 5,88 ±0,06 kans pour le plus jeune (CAN-41) et plus de 400 kans pour le plus ancien (CAN-31).

Les deux mesures effectuées pour l'échantillon CAN-40 sont cohérentes, avec des âges de 109,60 ±1,64 et 108,20 ±2,22 kans, et des concentrations en uranium et des d²³⁴U identiques.

Pour la *Galerie de Batiscias*, les âges obtenus s'échelonnent entre 12,15 ±0,27 (CAN-35) et 28,02 ±1,98 kans (CAN-37). Les concentrations en uranium des trois échantillons (CAN-37) sont très proches, avec une moyenne de 0,560 ±0,002 ppm (à 2 écartypes). La signature isotopique de l'uranium recalculée pour le moment du dépôt (d²³⁴U)

présente de faibles variations, entre 14,5±1,2 et 10,4±1,8.

Les autres échantillons analysés, provenant du grand salon et du passage entre ce salon et la *Galerie de Batiscias* ont des teneurs en uranium compris entre 0,405 et 0,338 ppm dans le cas des échantillons attribués à l'Holocènes, et des teneurs beaucoup plus faibles (environ 0,04 à 0,02 ppm) dans le cas des échantillons datés à plus de 100 kans. Les valeurs du d²³⁴U₀ varient sensiblement pour ces échantillons, entre 2,2±1,0 et 19,3±2,2, mais témoignent d'un uranium proche de l'équilibre isotopique entre les isotopes ²³⁴U et ²³⁸U.

La comparaison des âges 14C et U/Th obtenus pour l'échantillon CAN-40 et pour la base de la stalagmite (S1-28-29 cm) montre une cohérence relative des deux méthodes ; elle suggère une proportion de carbone mort très faible mais aussi une correction de la fraction détritique qui devrait être légèrement augmentée pour que les âges soient strictement en accord.

Echantillon	Lab-Code	Age conventionnel - ans		Age cal BP
Can 40	GifA 14320	4665	± 30	5470-5315
S1-28-29 cm	GifA15563	7460	± 35	8362-8194

TABLE 2. Résultats des analyses 14C. Les âges calibrés donnés correspondent à l'âge en supposant qu'il n'y a pas de carbone mort dans l'échantillon. Les données ont été calibrés en utilisant la courbe Intcal 13 (Reimer et al., 2013) et le programme OXCAL (using Oxcal 4.2 software, Ramsey 2009). Les âges sont donnés avec un intervalle de confiance de 95.4%

3.1. Sur l'accès à la Galerie de Batiscias

La fermeture des deux voies d'accès possible à la *Galerie de Batiscias* (accès direct de l'extérieur, aujourd'hui fermé par un éboulis et accès par le grand salon via une châtière) peut être contrainte par les datations U/Th : l'âge de $28,02 \pm 1,98$ kans du dépôt stalagmitique (CAN-37) scellant l'éboulis atteste d'une fermeture ancienne de cet accès par l'extérieur. Quant à l'accès à la *Galerie de Batiscias* par le grand salon, les datations $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ suggèrent qu'il a été colmaté par une draperie au moins à partir du milieu l'Holocène (datation de la partie superficielle de la draperie, Can-41 à $5,88 \pm 0,06$ kans).

3.2. Sur la chronologie des représentations du Muro de los Grabados

L'âge obtenu ($11,29 \pm 0,92$ kans) par $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ sur l'échantillon CAN-30 prélevé sur la couche de calcite recouvrant les aurochs jaunes (Vega del Sella, 1929) se situe à la transition entre la dernière période glaciaire et l'Holocène. Quant à celui obtenu sur le support des dessins (CAN-31), il est supérieur à 400 kans.

Même si les datations $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ sont cohérentes avec celles obtenues sur les pigments carbonés par le carbone 14, l'intervalle de temps ainsi défini reste très large par rapport à la chronologie des représentations elles mêmes. Il témoigne d'une reprise du concrétionnement au moment de l'amélioration climatique liée à la déglaciation.

3.3. Chronologie de la gravure de la Galerie de Batiscias

Les âges $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ obtenus sur les deux échantillons carbonatés (couches superficielle et en contact de la gravure) sont en bonne cohérence stratigraphique, avec la partie interne (contact avec gravure) datée de $17,21 \pm 0,47$ kans (CAN-36) et, la partie superficielle, datée de $12,15 \pm 0,27$ kans BP (CAN-35). Selon ces résultats, la réalisation de la gravure est donc antérieure à 17,21 kans BP, ce qui apporte une donnée chronologique de prime importance. L'âge de la gravure pourrait cependant être plus ancien. La remarquable homogénéité des concentrations

en uranium et des rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ pour les trois échantillons de la *Galerie de Batiscias* suggèrent une source commune pour cet élément entre 27 et 12 kans environ, avec des mécanismes de dissolution de la roche encaissante similaires (dissolution congruente de la roche mère, sans fractionnement de l'uranium).

Mentionnons qu'une analyse ^{14}C réalisée sur un éclat de l'échantillon CAN-35 (partie extérieure) donne un âge sensiblement plus jeune que la méthode U/Th. Mais comme l'échantillon daté par le ^{14}C n'était pas une vraie partie aliquote de celui daté par $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, il est hasardeux de comparer les résultats des deux méthodes. La différence observée pourrait venir soit d'une phase de dissolution/reprécipitation ayant entraîné une possible remobilisation de l'uranium et un remplacement d'une partie du carbone par du carbone de contamination plus jeune ou, plus probablement, d'une hétérogénéité de l'échantillon (avec une partie extérieure plus jeune analysée par ^{14}C).

3.4. Perspectives offertes par l'étude de la stalagmite du Grand Salon

La datation ($8,73 \pm 0,15$ kans) de la base (S1-30-31 cm) de la stalagmite trouvée cassée dans le grand salon atteste de sa croissance pendant la période Holocène. L'origine de la cassure pourrait être anthropique, sans doute en lien avec l'aménagement de la grotte pour le tourisme, en l'absence de traces d'éboulement attribué à l'Holocène.

L'étude de ce spéléothème va permettre d'établir les conditions environnementales pour une partie de l'Holocène dans la région de la Peña de Candamo. Les analyses en cours, dans le cadre de la thèse de Laurine Drugat incluent l'étude des éléments en traces, dont les teneurs varient en fonction des conditions hydrologiques ou de précipitation de la calcite (e.g. Fairchild et Trebble, 2009) mais aussi de l'isotopie du strontium qui peut varier en fonction du cheminement des eaux à travers l'épikarst ou des sources de strontium (roche encaissante, sol, poussières ... e.g. Verheyden *et al.*, 2000).

4. Conclusions

Si la grotte de la Peña de Candamo est connue et étudiée depuis 100 ans, une partie de celle-ci (*Galerie de Basticias*) l'est depuis une période très récente. Les datations $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ réalisées sur des échantillons de carbonates secondaires de cette grotte ont permis de déterminer des jalons chronologiques pour l'accès à la Galerie Basticias mais aussi pour la réalisation de gravures de cette galerie. Ainsi, nous avons déterminé que l'accès à la *Galerie Basticias*, a pu se faire directement depuis l'extérieur avant 28000 ans avant le présent, tandis que l'accès depuis la galerie principale (*Grand Salon*) était ouvert jusqu'à la mise en place, durant l'holocène, d'une coulée stalagmitique bloquant la chatière d'accès. Parmi les gravures récemment découvertes dans cette galerie, il a été déterminé que l'une d'entre elle, recouverte d'un voile de calcite épais, a été réalisée avant 17.270 ± 473 ans BP (âge de la couche de calcite en contact avec elle).

De plus, l'étude en cours d'une stalagmite du grand salon, va permettre de définir les variations du climat régional à l'Holocène.

Bibliographie

- AUBERT, M.; O'CONNOR, S.; MCCULLOCH, M.; MORTIMER, G.; WATCHMAN, A. et RICHER-LA-FLECHE, M. (2007): "Uranium-series dating rock art in East Timor", *Journal of Archaeological Science*, 34, pp. 991-996.
- AUBERT, M.; BRUMM, A.; RAMLI, M.; SUTIKNA, T.; SAPTOMO, E.W.; HAKIM, B.; MORWOOD, M.J.; VAN DEN BERGH, G.D.; KINSLEY, L. et DOSSETO, A. (2014): "Pleistocene cave art from Sulawesi, Indonesia", *Nature*, 514, pp. 223-227.
- BISCHOFF, J.; GARCÍA-DIEZ, M.; GONZÁLEZ MORALES, M. R. et SHARP, W. (2003): "Aplicación del método de series de Uranio al grafismo rupestre de estilo paleolítico : el caso de la cavidad de Covalanas (Ramales de la Victoria, Cantabria)", *Veleia*, 20, pp.143-150.
- CORCHÓN, M^a.S.; GARATE D.; VALLADAS, H.; RIVERO, O.; PONS-BRANCHU, E.; ORTEGA, P. et HERNANDO, C. (2014): "Back to the point: new datings for Peña de Candamo cave art (Asturias)". *Zephyrus*, LXXIII, pp. 67-81.
- CORCHÓN, M^a.S.; GARATE, D.; RIVERO, O.; VALLADAS, H.; PONS-BRANCHU, E.; MURELAGA, X.; ORTEGA, P. et VICENTE, F.J. (2015): "U-series and 14C datings for a newly discovered decorated area in the Palaeolithic cave of La Peña de Candamo (Asturias, Northern Spain)", *Journal of Archaeological Science, report*, 3, pp. 371-380.
- DELANNOY, J. J. ; SADIÉ, B. ; JAILLET, S. ; PLOYON, E. et GENESTE, J. M. (2010): "Reconstitution de l'entrée préhistorique de la grotte Chauvet-Pont d'Arc (Ardèche, France): les apports de l'analyse géomorphologique et de la modélisation 3D", *Karstologia*, 56, pp. 17-34.
- FAIRCHILD, I.J. et TREBLE, P.C. (2008): "Trace elements in speleothems as recorders of environmental change", *Quaternary Science Reviews*, 28, pp. 449-468.
- GARCÍA-DIEZ, M.; HOFFMANN, D. L.; ZILHÃO, J.; DE LAS HERAS, C.; LASHERAS, J. A.; MONTES, R. et PIKE, A. W. G. (2013): "Uranium series dating reveals a long sequence of rock art at Altamira Cave (Santillana del Mar, Cantabria)", *Journal of Archaeological Science*, 40 (11), pp. 4098-4106.
- GENTY, D. ; GHALEB, B. ; PLAGNES, V. ; CAUSSE, CH. ; VALLADAS, H. ; BLAMART, D. ; MASSAULT, M. ; GENESTE, J.-M. et 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 Paleo*, 3, pp. 629-642.
- LABONNE, M. ; HILLAIRE-MARCEL, C. ; GHALEB, B. et GOY, J. L. (2002) : "Multi-isotopic age assessment of dirty speleothem calcite: an example from Altamira Cave, Spain", *Quaternary Science Reviews*, 21(8), pp. 1099-1110.
- MONNEY, J. ; DELANNOY, J.J. ; GENTY, D. ; HELLS-TROM, J. ; JAILLET, S. ; KALTNECKER, E. ; LATEUR, N. ; MOREAU, C. ; PHILIPPE, M. ; SADIÉ, B., STOCCHETTI, S. et VALLADAS, H. (2014) : "La grotte des Deux-Ouvertures) à

- Saint Martin d'Ardèche: Approches chronométriques croisées de la mise en place du massif stalagmitique (U/Th et ^{14}C AMS) : implications quant aux fréquentations humaines de la cavité et à la présence ursine dans la région ", *Paléo*, pp. 41-50.
- PLAGNES, V.; CAUSSE, C.; FONTUGNE, M.; VALLADAS, H.; CHAZINE, J.M. et FAGE, L.H., (2003) : "Cross dating (Th/U and ^{14}C) of calcite covering prehistoric paintings in Borneo", *Quaternary Research*, 60, pp. 172-179.
- PONS-BRANCHU, E.; BOURRILLON, R.; CONKEY, M.; FONTUGNE, M.; FRITZ, C.; GARATE, D.; QUILES, A.; RIVERO, O.; SAUVET, G.; TOSELLO, G.; VALLADAS, H. et WHITE, R. (2014) : "U-series dating of carbonate formations overlying Paleolithic art: interest and limitations", *Bulletin de la Société préhistorique française*, 111 (2), pp. 211-224.
- PONS-BRANCHU, E. ; DOUVILLE, E. ; ROY-BARMAN, M. ; DUMONT, E. ; BRANCHU, E. ; THIL, F. ; FRANK, N. ; BORDIER, L. et BORST, W. (2014b) : "A geochemical perspective on Parisian urban history based on U-Th dating, laminae counting and yttrium and REE concentrations of recent carbonates in underground aqueducts", *Quaternary Geochronology*, 24, pp. 44-53.
- RAMSEY, C.B.-, (2009): "Bayesian analysis of radiocarbon dates", *RADIOCARBON*, 51(1), pp. 337-360.
- REIMER, P.J.; BARD, E.; BAYLISS, A.; BECK, J.W.; BLACKWELL, P.G.; BRONK, RAMSEY, C.; BUCK, C.E.; CHENG, H., EDWARDS, R.L.; FRIEDRICH, M.; GROOTES, P.M.; GILDERSON, T.P.; HAFLIDASON, H.; HAJDAS, I.; HATTÉ, C.; HEATON, T.J.; HOFFMANN, D.L.; HOGG, A.G.; HUGHEN, K.A.; KAISER, K.F.; KROMER, B.; MANNING, S.W.; NIU, M.; REIMER, R.W.; RICHARDS, D.A.; SCOTT, E.M.; SOUTHON, J.R.; STAFF, R.A.; TURNER, C.,S.M. et VAN DER PLICHT, J. (2013) : "IntCal 13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0-50,000 years cal BP", *Radiocarbon*, 55(4), pp. 1869-1887.
- SADIER, B.; DELANNOY, J.J.; BENEDETTI, L.; BOURLÈS, D. L.; JAILLET, S.; GENESTE, J. M.; LEBATARD, A.E. et ARNOLD, M. (2012) : "Further constraints on the Chauvet cave artwork elaboration", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109 (21), pp. 8002-8006.
- SANCHIDRIÁN, J. L.; VALLADAS, H.; MEDINA-ALCAIDE, M.A.; PONS-BRANCHU, E. et QUILES, A. (2017) : "New perspectives for ^{14}C dating of parietal markings using CaCO_3 thin layers: an example in Nerja cave (Spain)", *Journal of Archaeological Science reports*, 12, pp 74-80.
- SHAO, Q.; PONS-BRANCHU, E.; ZHU, Q.P.; WEI WANG, W.; VALLADAS, H. et FONTUGNE, M. (2017): "High precision U/Th dating of the rock paintings at Mt. Huashan, Guangxi, southern China", *Quaternary research*, 88 (1), pp. 1-13.
- TISNÉRAT-LABORDE, N.; POUPEAU, J.J.; TANNAU, J.F. et PATERNE, M. (2001) : "Development of a semiautomated system for routine preparation of carbonate samples", *Radiocarbon*, 43 (2), pp. 299-304.
- VALLADAS, H.; PONS-BRANCHU, E.; DUMOULIN, J.P.; QUILES, A.; SANCHIDRIAN, J.L.; MEDINA-ALCAIDE, M. (accepté) : "U/Th and C-14 cross dating of parietal calcite deposits: application to Nerja cave (Andalusia, Spain) and future perspectives", *Radiocarbon*.
- VEGA DEL SELLA, CONDE DE LA (1929): "El diagnóstico de las pinturas rupestres", *Memoria de la Real Sociedad Española de Historia Natural*, 15, pp. 781-789.
- VERHEYDEN S.; KEPPENS E.; FAIRCHILD I.J.; McDERMOTT F. et WEIS D. (2000) : "Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: implications for paleoclimate reconstructions", *Chemical Geology*, 169(1), pp. 131-144.

Titre : Géochimie des spéléothèmes du sud-ouest de l'Europe (chronologie U-Th et ^{14}C , éléments traces, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) appliquée aux reconstitutions climatiques et environnementales à l'Holocène

Mots clés: Spéléothèmes, Géochimie isotopique, Eléments traces, Terres rares, Paléo-reconstitutions, Holocène

L'objectif de cette thèse est d'utiliser la géochimie des spéléothèmes à travers une étude multi-proxy afin de reconstituer des changements environnementaux et climatiques dans le Sud-Ouest de l'Europe au cours de l'Holocène. Ce travail basé sur trois sites répartis entre l'Espagne et la France couvre les 14 000 dernières années. Cette région du sud-ouest de l'Europe, située à la confluence des hautes et des basses latitudes en fait une région particulièrement sensible à la fois à l'influence climatique de la région Nord-Atlantique mais également des régions Méditerranéenne et subtropicales Africaines et Asiatiques. Ce contexte particulier permet d'étudier idéalement l'impact des différents mécanismes climatiques agissant sur les modifications de son environnement. La répartition des sites d'étude a pour but de comparer les sites sous influence majeure Atlantique (Candamo, Nord Espagne), Méditerranéenne (Salamandre, SE France) ou sous influence mixte (Nerjà, sud Espagne). La compréhension des comportements géochimiques d'éléments clés, a constitué la première partie de cette étude. Après avoir établi un cadre temporel bien contraint (^{14}C , U/Th), la géochimie élémentaire (éléments traces et terres rares) a été couplée à l'étude isotopique ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$). Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ traditionnellement utilisé comme traceur de sources du Sr a été couplé à l'étude des variations élémentaires des éléments alcalins (Li, Rb, Cs) afin de déterminer des changements de sources des éléments (roche-mère ou de sol) dans les spéléothèmes. Le comportement de ces alcalins s'est également révélé lié à des modes de transports différents (particulaire, dissous ou liés à des complexes organiques) et l'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ et des terres rares (fractionnement terres rares légères et terres rares lourdes et anomalie en cerium) a permis de confirmer ou non ces hypothèses. La deuxième partie de ce travail a été d'appliquer ces mécanismes géochimiques à la détermination des processus hydrologiques et environnementaux et de les replacer dans le cadre climatique propre à chaque site d'étude. Ainsi, les éléments alcalins (Li, Rb, Cs) se sont révélés de bons indicateurs de phénomènes d'altération pouvant être liés à des changements climatiques (comme la transition entre le Bölling-Alleröd et le Younger-Dryas dans le site de la Salamandre), et/ou environnementaux (période de déforestation ou de mise en place de végétation à l'Holocène moyen dans le cas du site de Nerjà ou de Candamo). Ces événements pouvant donc se dérouler en contexte très différents (climat sec, déforestation, apports détritiques en climat humide par lessivage), le couplage à d'autres proxis est alors nécessaire pour préciser les conditions d'enrichissement de ces éléments alcalins.

Title: Geochemistry of speleothems from the south-east of Europe (U-Th and ^{14}C chronology, trace elements, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) for climatic and environmental reconstructions during the Holocene

Keywords: Speleothems, Isotopic geochemistry, Trace elements, Rare earth elements, Paleo-reconstruction, Holocene

The purpose of this thesis is to use speleothem geochemistry through a multi-proxy study to reconstruct environmental and climatic variations in southwestern Europe during the Holocene. This work, based on three sites distributed between Spain and France, covers the last 14,000 years. Due to its location at the confluence of the high and low latitudes, this region of south-western Europe is especially sensitive to both the influence of the North Atlantic climate but also the Mediterranean and subtropical African and Asian climate. This particular context allows to study ideally the impact of the different climatic mechanisms driving the modifications of its environment. The choice of the study sites' distribution aims to compare sites with main Atlantic influence (Candamo, N Spain), Mediterranean (Salamandre cave, SE France) and mixt one (Nerjà, S Spain). The understanding of geochemical behavior was the first part of this study. After the establishment of a chronological frame (^{14}C , U/Th), elemental geochemistry (trace elements and rare earth elements) and isotopic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) was coupled. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio, traditionally used as a source tracer for Sr, has been coupled to the study of elementary variations of alkali elements (Li, Rb, Cs) in order to determine changes in the contribution of bedrock and soil in speleothems. The behavior of these alkalis has also been shown to be related to different modes of transport (particulate dissolved or bound to organic complexes) and the use of $\delta^{13}\text{C}$ and rare earths (light rare earth and heavy rare earth fractionation and cerium anomaly) made it possible to confirm or not these hypotheses. The second part of this work was to apply these geochemical mechanisms to the determination of the hydrological and environmental processes and to place them in the specific climatic context of each study site. Thus, the alkali elements (Li, Rb, Cs) have proved to be good indicators of weathering phenomena that may be related to climate change (such as the transition between Bölling-Alleröd and Younger-Dryas in the Salamandre site), and/or environmental changes (period of deforestation or establishment of vegetation in the Middle Holocene in the case of the sites of Nerjà or Candamo). These events can thus take place in very different contexts (dry climate, deforestation, detrital inputs during wet climate by leaching) the coupling to other proxis is then necessary to specify the conditions of enrichment of these alkali elements.

