



## Quaternaire

Revue de l'Association française pour l'étude du  
Quaternaire

**vol. 19/4 | 2008**  
**Volume 19 Numéro 4**

---

# Les spéléothèmes, archives des variations paléoenvironnementales

*Speleothems as Archives of Paleoenvironmental Change*

**Isabelle Couchoud**

---



### Édition électronique

URL : <http://journals.openedition.org/quaternaire/4412>

DOI : [10.4000/quaternaire.4412](https://doi.org/10.4000/quaternaire.4412)

ISSN : 1965-0795

### Éditeur

Association française pour l'étude du quaternaire

### Édition imprimée

Date de publication : 1 décembre 2008

Pagination : 255-274

ISSN : 1142-2904

### Référence électronique

Isabelle Couchoud, « Les spéléothèmes, archives des variations paléoenvironnementales », *Quaternaire* [En ligne], vol. 19/4 | 2008, mis en ligne le 01 décembre 2011, consulté le 19 avril 2019.  
URL : <http://journals.openedition.org/quaternaire/4412> ; DOI : [10.4000/quaternaire.4412](https://doi.org/10.4000/quaternaire.4412)

---

# LES SPÉLÉOTHÈMES, ARCHIVES DES VARIATIONS PALÉOENVIRONNEMENTALES



Isabelle COUCHOUD

---

## RÉSUMÉ

Les spéléothèmes font l'objet d'un intérêt grandissant de la part des climatologues en raison de leur fort potentiel en tant qu'archives paléoclimatiques. Le plus souvent étudiés pour leurs enregistrements isotopiques de l'oxygène et du carbone, ils n'en offrent pas moins de nombreux autres vecteurs d'information paléoenvironnementale à différentes échelles et résolutions. Cet article propose une revue de ces propriétés. La distribution spatiale des spéléothèmes et leurs modalités de précipitation sont d'abord rappelées. Puis, les différentes méthodes de datation applicables à ces archives sont rapidement exposées. Les datations offrent un cadre chronologique fiable aux fluctuations climatiques et environnementales enregistrées à travers les variations de propriétés particulières, dont les diverses natures sont ensuite détaillées : 1) survenance et vitesse de croissance (*i.e.* présence/absence des phases de croissance, fréquence et intensité) ; 2) propriétés physico-chimiques (pétrographie, éléments traces, isotopes de l'uranium et du strontium) ; et 3) inclusions, telles que matière organique et pollens. Enfin, d'autres types d'informations fournis de manière plus occasionnelle sont abordés, liés à des événements anthropiques ou naturels sporadiques.

**Mots-clés** : spéléothème, paléoenvironnement, paléoclimat, archive, vitesse de croissance des spéléothèmes, datation, géochimie, éléments traces, luminescence, pétrographie.

## ABSTRACT

### SPELEOTHEMS AS ARCHIVES OF PALEOENVIRONMENTAL CHANGE

Speleothems have attracted increasing interest from climate-change researchers because of their strong potential as palaeoclimatic archives. Whilst most often studied for their oxygen and carbon isotopic records, speleothems host many other properties that are capable of yielding independent palaeoenvironmental information, at different scales and resolutions. This paper provides a review of these properties. The spatial distribution of speleothems and their modes of formation are first examined. Then, the different dating methods applicable to these archives are briefly discussed. Dating provides a reliable chronological framework for speleothem records of climate and environmental change, which are preserved through variations in specific properties. The natures of these properties are then examined in detail: (i) incidence and growth rates (*i.e.* presence/absence of growth phases, growth frequency and intensity); (ii) physico-chemical attributes, such as petrography, trace elements, and uranium and strontium isotopes; and (iii) inclusions, such as organic matter and pollen. Finally, less common features providing information on sporadic natural or anthropic events are addressed.

**Keys-words**: speleothems, palaeoenvironment, palaeoclimate, archive, speleothem growth rate, dating, geochemistry, trace elements, luminescence, petrography.

## 1 - INTRODUCTION

Les «spéléothèmes» (du grec «*spelaiou*», caverne et «*thema*», objet) sont des concrétions karstiques, telles que les stalagmites, stalactites, fistuleuses, planchers, etc. (Moore, 1952). Il s'agit de dépôts chimiques secondaires liés au dégazage d'eaux de percolation dans une cavité. Ils sont donc essentiellement d'origine inorganique (bien que l'on suspecte dans certains cas une contribution microbienne; Barton *et al.*, 2001; Cacchio *et al.*, 2004) et se différencient en cela des tufs calcaires et des travertins, qui sont par ailleurs des dépôts de surface (Ford & Pedley, 1996; Pentecost & Viles, 1994).

Les spéléothèmes présentent une très grande variété de formes (Hill & Forti, 1997; fig. 1), leur masse étant essentiellement constituée de carbonate de calcium et le plus souvent de calcite (90 % des concrétionnements endokarstiques; Maire, 1990). Les stalagmites et les planchers stalagmitiques notamment font l'objet d'un intérêt croissant de la part des paléoclimatologues. En effet, des données bien calées dans le temps sont nécessaires pour documenter les fluctuations climatiques passées, mieux comprendre le fonctionnement du système global et finalement améliorer la prévision de ses réponses dans le futur, à différentes échelles temporelles et spatiales. Les stalagmites et les planchers sont

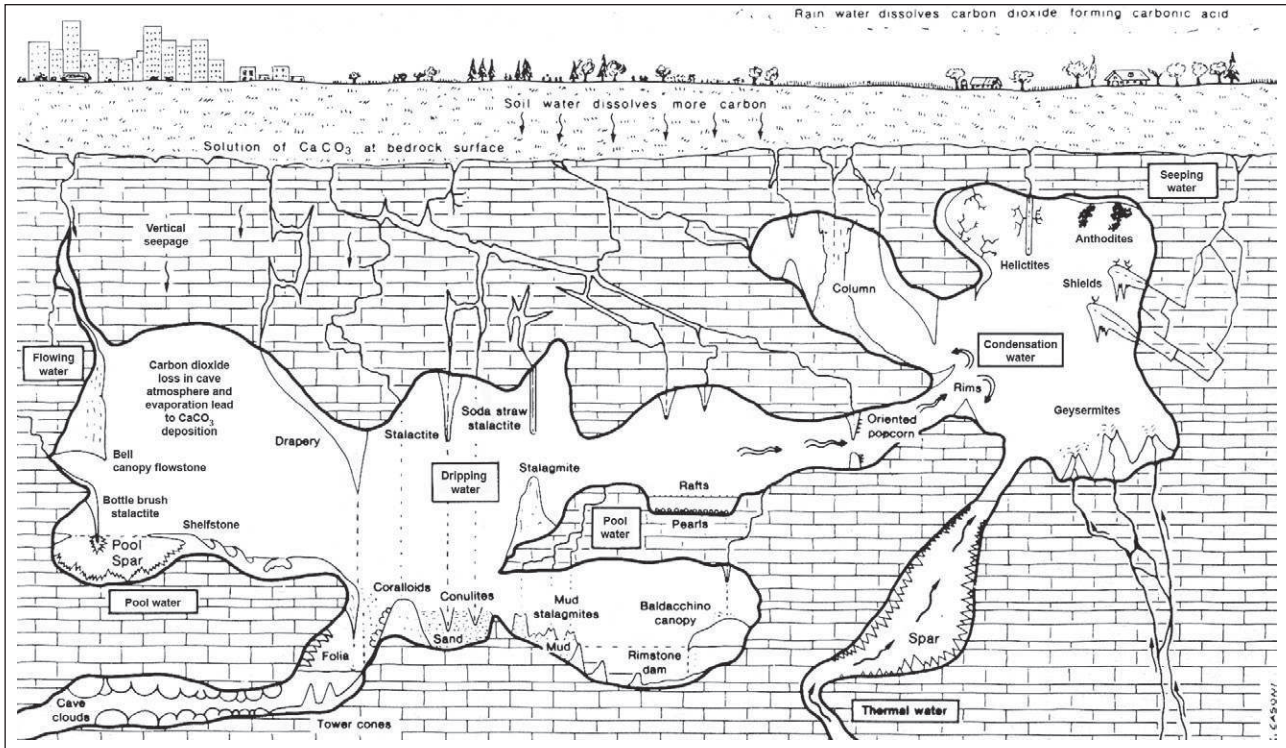


Fig. 1 : Les principales formes de concrétionnement dans les grottes (d'après Hill & Forti, 1986). Reproduit avec la permission de John Wiley & Sons Ltd.

Fig. 1: Principal forms of cave concretion (from Hill & Forti, 1986). Reprinted with permission from John Wiley & Sons Ltd.

particulièrement utiles à cet égard car ils peuvent être collectés dans de nombreuses régions du monde, analysés à haute résolution et datés avec une haute précision et fiabilité. Les études les plus courantes concernent leurs enregistrements des variations des rapports isotopiques de l'oxygène et du carbone. L'interprétation de ces enregistrements dépend des processus qui interviennent au cours du cheminement des isotopes dans le système global, avant et pendant la précipitation de la calcite. Ceci fait l'objet d'une discussion détaillée par ailleurs (*cf.* dans ce numéro). Ici, nous présentons une revue des autres principales propriétés des spéléothèmes qui ont le potentiel d'enregistrer les conditions climatiques et environnementales au moment de leur formation.

Ainsi, après avoir rappelé les paramètres géologiques, géographiques et chimiques nécessaires à la formation des spéléothèmes, les méthodes de datation applicables sont brièvement exposées en soulignant leur intervalle optimal d'application mais aussi leurs limites. Les datations permettent de situer dans le temps les périodes de croissance des spéléothèmes et d'évaluer leur taux de croissance. Ces données primaires peuvent constituer par elles-mêmes des indications paléoenvironnementales. Différentes propriétés physico-chimiques des spéléothèmes répondent également aux variations environnementales et climatiques: la pétrographie (porosité, fabrique cristalline, minéralogie); la composition en éléments traces et mineurs; les rapports isotopiques du strontium et de l'uranium. Des inclusions de particules extérieures au réseau cristallin, piégées au cours de la croissance du spéléothème, telles que de la matière orga-

nique ou des pollens, peuvent constituer une autre source d'information paléoenvironnementale. Enfin, cette revue est complétée par quelques exemples d'événements sporadiques naturels ou d'origine anthropique pour lesquels les spéléothèmes peuvent fournir des informations.

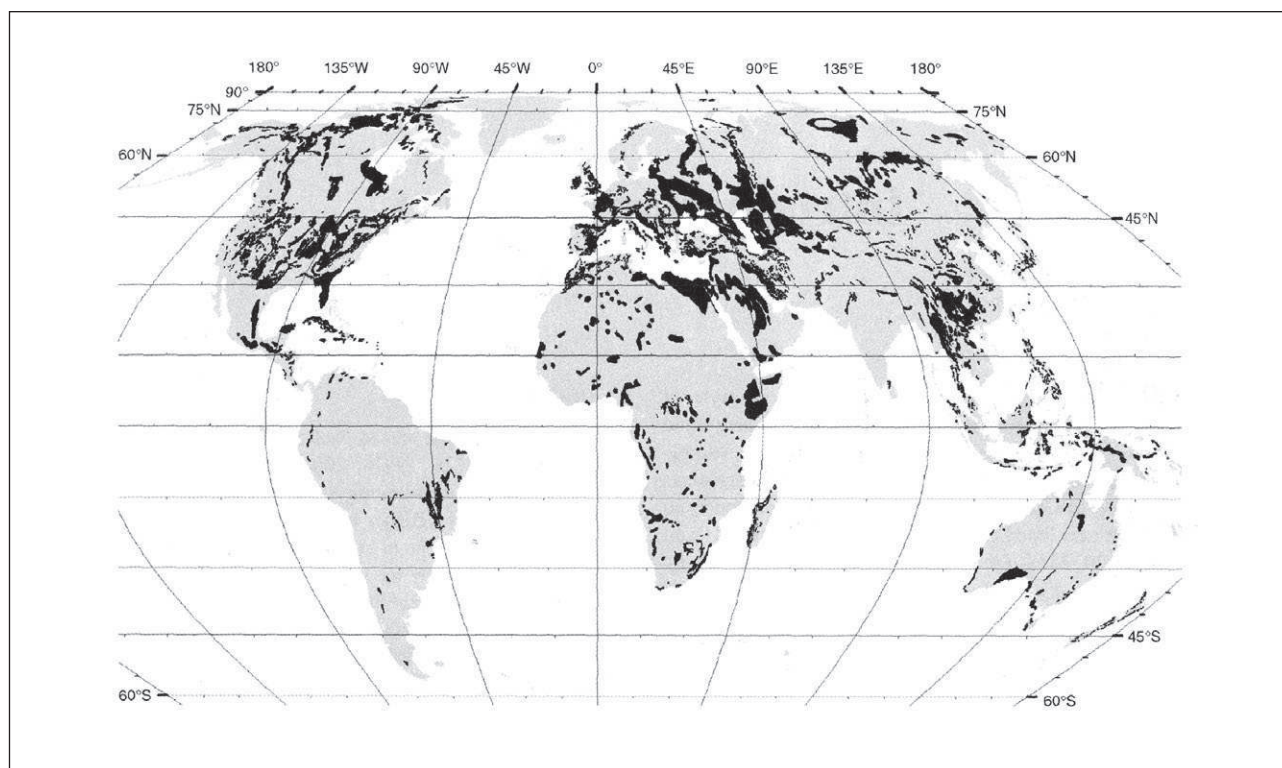
## 2 - FORMATION ET DISTRIBUTION DES SPÉLÉOTHÈMES

### 2.1 - RÉPARTITION SPATIALE

Les zones susceptibles d'abriter des spéléothèmes sont les régions karstiques. Le «*Karst*» est un terme allemand désignant une région calcaire de Slovénie, le «*Kras*», où se développe un paysage marqué par la dissolution de la roche, tant en surface qu'en profondeur. Cela se traduit par un enfouissement total ou partiel du réseau hydrographique à l'intérieur des cavités naturelles. Le mot karst est devenu un nom commun générique pour désigner des terrains présentant des phénomènes similaires à ceux décrits dans le Karst slovène.

Les zones karstiques sont très largement réparties à la surface de la planète (fig. 2). On estime qu'elles représentent environ 20 % des terres émergées (Gvozdetskii, 1967). En effet, leur formation est possible dès lors que quatre éléments sont réunis :

- une roche très soluble ;
- une porosité développée (primaire ou de fissure) ;
- de l'eau libre ;



**Fig. 2 : Distribution des principaux affleurements calcaires dans le monde (d'après Ford & Williams, 2007). Reproduit avec la permission de John Wiley & Sons Ltd.**

*Fig. 2: World distribution of the main limestone outcrops (from Ford & Williams, 2007). Reprinted with permission from John Wiley & Sons Ltd.*

– un dénivelé entre la zone d'absorption de l'eau et le niveau de base.

Les régions carbonatées sont les plus propices à la karstification du fait de la forte solubilité de ces roches dans les eaux naturelles. Divers facteurs favorisent la dissolution des carbonates :

– l'augmentation de l'agressivité de l'eau par 1) l'incorporation de davantage de  $\text{CO}_2$  dissout, biogénique le plus souvent, atmosphérique ou d'origine profonde pour les karsts hydrothermaux, 2) l'agitation ou la turbulence de l'écoulement, 3) la pollution, 4) le mélange des eaux (Bögli, 1964 *in* Salomon, 2000) ;

– le temps et la surface de contact entre l'eau et la roche carbonatée ; la fracturation d'un calcaire (par détente, tectonique) le rend plus sensible à la karstification, l'eau pouvant cheminer par de multiples voies (Maire, 1990 ; Vanduycke & Quinif, 1999) ;

– l'abondance de l'eau disponible et surtout son renouvellement (Salomon, *op. cit.* ; Maire, *op. cit.*).

Les spéléothèmes se forment par précipitation de carbonate de calcium due au dégazage du  $\text{CO}_2$  de l'eau d'infiltration. Globalement, ils peuvent donc se développer dans les cavités où de l'eau s'infiltré. Ainsi, les concrétionnements ne sont absents qu'aux hautes latitudes et altitudes, où l'eau est gelée en permanence, dans les régions très arides et dans les cavités surmontées par des couches imperméables (*e.g.* grotte de Rouffignac, Dordogne). Les spéléothèmes ont donc une très large répartition spatiale sur les continents.

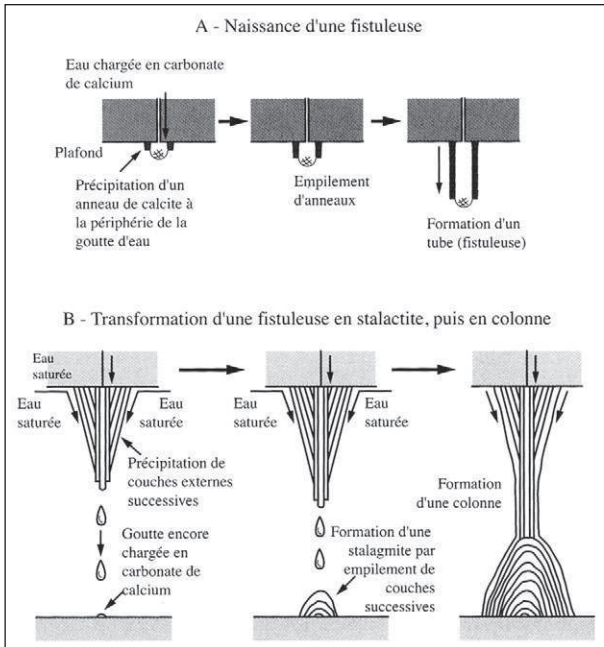
Par ailleurs, ce qui les rend particulièrement intéressants en tant qu'archives paléoenvironnementales, est le fait que, contrairement aux sédiments de surface, ils sont

protégés dans l'endokarst de la plupart des facteurs érosifs et des actions anthropiques (Maire & Pomel, 1994 ; Quinif *et al.*, 1994).

## 2.2 - PROCESSUS DE FORMATION

Tout d'abord, il faut préciser qu'il existe une grande variété de formes de spéléothèmes dérivant de leur mode de précipitation. Pour que les spéléothèmes présentent un intérêt pour les études paléoenvironnementales, ils doivent contenir un axe chronologique définissable et, plus particulièrement, une micro-stratigraphie de lamines déposées séquentiellement (White, 2004). Les spéléothèmes dont la croissance a été très irrégulière et discontinue ou qui ont subi des dissolutions et des re-précipitations sont moins propices à la restitution d'enregistrements climatiques. Les spéléothèmes les plus adaptés sont généralement les stalagmites et les planchers. Les stalactites, bien qu'elles présentent également une structure laminée, sont beaucoup moins appropriées. En effet, l'eau qui alimente les stalactites s'écoule à la fois à travers un canal central et sous forme de film d'eau sur les parois externes (fig. 3). La séquence chronologique est donc difficile à définir. De plus, la présence de ce canal central les rend plus sensibles aux recristallisations, réhibitoires pour un certain nombre d'études (en raison des problèmes associés à l'ouverture du système cristallin ; *cf. infra*). Les planchers sont constitués de lamines plus ou moins parallèles, les séquences de dépôts sont donc aisément déchiffrables. Cependant, à cause de fluctuations dans l'écoulement de l'eau, l'épaisseur des planchers varie souvent beaucoup d'un endroit à l'autre du dépôt et ils présentent fréquemment des





**Fig. 3 : Mode de croissance des fistuleuses, stalactites, stalagmites et colonnes (d'après Gilli, 1995). Reproduit avec la permission des Presses Universitaires de France.**

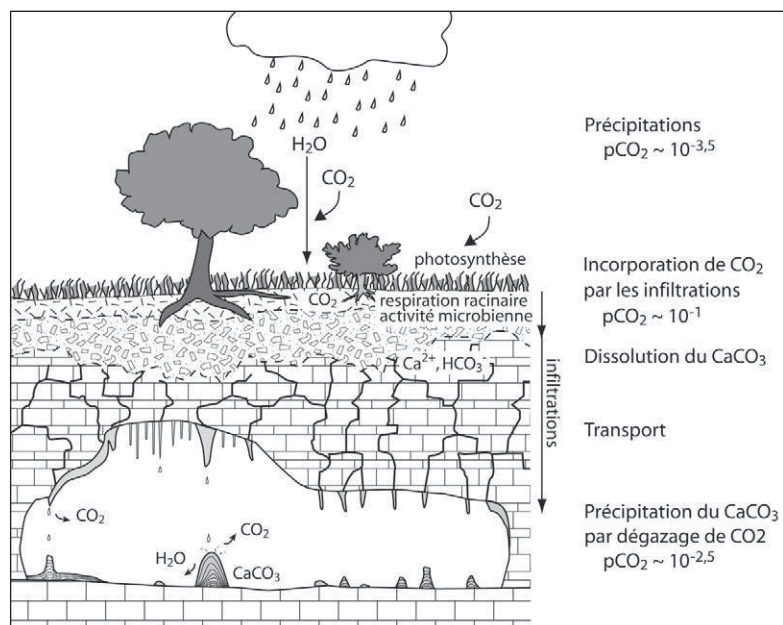
*Fig. 3: Growth mode of soda-straws, stalactites, stalagmites and columns (from Gilli, 1995). Reprinted with permission from Presses Universitaires de France.*

discontinuités de croissance. De plus, leur morphologie et leur position les rend plus sensibles aux pollutions par des particules détritiques. Quant aux stalagmites, elles contiennent généralement les axes chronologiques les plus lisibles et une stratigraphie à plus haute résolution que celle des planchers (du fait de leur vitesse de croissance plus grande), mais elles couvrent généralement une période de croissance plus courte. Les stalagmites les plus adaptées à ce type d'étude montrent une strati-

graphie constituée par la superposition de lamines convexes (fig. 3), de sorte que l'axe de la stalagmite représente également un axe chronologique cohérent (White, *op. cit.*).

Pour constituer les stalagmites et les planchers, une série d'échanges chimiques se succèdent depuis les pluies en surface jusqu'au concrétionnement dans la cavité (Holland et al., 1964). Les eaux de pluie s'infiltrent d'abord dans le sol, où elles se chargent en gaz carbonique (1), lequel a été dégagé dans l'atmosphère du sol par la respiration des racines et des micro-organismes et par la décomposition de la matière organique (fig. 4).

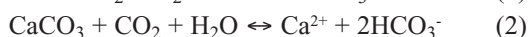
L'atmosphère du sol peut atteindre une concentration en  $\text{CO}_2$  de 10 % dont la plupart est diffusée vers l'atmosphère (White, 1988). La présence de  $\text{CO}_2$  dissous rend l'eau plus agressive vis-à-vis du calcaire. Le  $\text{CO}_2$  est très soluble dans l'eau pure, cette solubilité obéissant à la loi de Henry selon laquelle elle augmente à mesure que la température décroît et/ou que la pression s'élève (White, *op. cit.*). Ces eaux acides percolent jusqu'au contact avec le substratum. Le calcaire est dissous (2) jusqu'à ce que l'eau approche de l'équilibre. Si le temps de résidence au contact du substratum est suffisant, l'eau qui s'infiltrate à travers les fissures du calcaire est plus ou moins saturée en carbonates dissous et peu de dissolution supplémentaire se produit au cours du cheminement. Lorsque l'eau parvient au toit d'une cavité, elle n'est plus en équilibre avec l'environnement local. En effet, la pression partielle du  $\text{CO}_2$  du sol étant très élevée par rapport à celle de l'atmosphère, celle du  $\text{CO}_2$  de l'eau est également élevée. Dans les grottes, la pression partielle du  $\text{CO}_2$  est généralement supérieure à celle de l'atmosphère (à titre indicatif, en moyenne 10 fois supérieure; en réalité elle est très variable d'une cavité à l'autre, au sein d'une même cavité et d'une saison à l'autre; Maire, 1990), mais inférieure à celle de l'eau d'infiltration (Ford & Williams,



**Fig. 4 : Les échanges chimiques classiques conduisant à la précipitation de calcite des spéléothèmes.**

*Fig. 4: The classical chemical exchanges leading to speleothem calcite precipitation.*

2007; White, 2004; fig. 4). Ainsi, l'eau s'égouttant au plafond de la cavité, giclant sur le sol ou s'écoulant sur les parois dégage du CO<sub>2</sub> et devient sursaturée en carbonates. Un rééquilibrage s'ensuit, qui se traduit par la précipitation de calcite (2). Dans certaines conditions, l'évaporation peut également intervenir dans la précipitation de carbonate de calcium (*e.g.* zone ventilée de la cavité ou faible hygrométrie).



Le taux de croissance des stalagmites peut varier d'au moins deux ordres de grandeurs (en général entre 0,01 et 1,0 mm/an) en fonction de facteurs tels que la température, la concentration en Ca<sup>2+</sup> des eaux de percolation (Dreybrodt, 1980, 1981), la concentration en carbonate dissous, le rapport entre la pression partielle du CO<sub>2</sub> de l'eau de percolation et celle du CO<sub>2</sub> de l'atmosphère de la grotte, l'épaisseur du film d'eau à partir duquel le CO<sub>2</sub> dégage et la vitesse d'alimentation en eau (White, *op. cit.*). Dreybrodt (*op. cit.*) a montré que plus le débit de l'eau est fort, plus la croissance de la calcite est rapide. En revanche, si l'écoulement devient quasi-continu, alors le dégazage de CO<sub>2</sub> n'a pas le temps de se faire au niveau du point d'alimentation et la croissance en hauteur ralentit; le dégazage se fait sur les côtés et le spéléothème s'élargit. Pour cet auteur, le facteur primordial qui conditionne la croissance des spéléothèmes est le degré de minéralisation (*i.e.* [Ca<sup>2+</sup>]), or celui-ci est directement lié à la capacité de l'eau à dissoudre le carbonate de calcium, elle-même dépendante de la pCO<sub>2</sub> dans l'eau du sol. Ainsi, l'activité des plantes et des micro-organismes du sol au-dessus de la cavité, en déterminant la production de CO<sub>2</sub> biogénique, influence directement le taux de croissance des spéléothèmes (Baker *et al.*, 1998; Genty *et al.*, 2001a). Cet aspect sera développé plus loin.

### 2.3 - CAS PARTICULIERS DE CONCRÉTIONNEMENT

Il existe des cas où le concrétionnement n'est pas inféodé à la production de CO<sub>2</sub> biogénique puisqu'il se produit sans qu'il y ait de sol en surface. Cela peut se produire par exemple en montagne, en altitude, sous de la roche nue. Le taux de croissance des spéléothèmes est en général beaucoup plus faible dans ce contexte, cependant, leur présence démontre que d'autres processus peuvent permettre l'enrichissement en CO<sub>2</sub> de l'eau d'infiltration. Ainsi, Dreybrodt (1982) propose une hypothèse pour expliquer la modeste croissance des spéléothèmes en l'absence de sources de CO<sub>2</sub> biogénique: si l'eau d'infiltration est en équilibre avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique à une température proche du point de gel de l'eau, en percolant vers la grotte, l'eau va se réchauffer et cette légère augmentation de température est suffisante pour sursaturer l'eau et provoquer le dépôt de calcite. Dreybrodt estime le taux maximum de croissance à 10 µm/an. Maire (1990) ajoute que l'eau doit arriver dans l'atmosphère des cavités «sous forme diffuse, par suintement fissural»: en effet, la pCO<sub>2</sub> du milieu fissuré - milieu confiné, quoique faible, est toujours plus importante que celle des cavités.

Par ailleurs, en haute altitude, des spéléothèmes peuvent se développer pendant les périodes où de l'eau liquide est disponible (*i.e.* non gelée) grâce à la présence de pyrite dans le calcaire encaissant qui, sous des conditions oxydantes, peut se transformer en acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). L'acide dissout le calcaire, produisant du CO<sub>2</sub> et permettant la formation de solutions sursaturées en carbonate et la précipitation de calcite (Holzkämper *et al.*, 2004; Atkinson, 1983). La précipitation de calcite est favorisée lorsque le rapport Mg/Ca ou SO<sub>4</sub>/Ca de l'eau de percolation est important, c'est à dire en présence de l'association gypse-calcaire, calcaire-dolomie ou calcaire-pyrite dans l'encaissant (Atkinson, *op. cit.*).

## 3 - MÉTHODES DE DATATION

Les spéléothèmes présentent l'atout majeur de pouvoir être datés par une variété de méthodes, ce qui permet de caler dans le temps à la fois leur croissance et leurs enregistrements paléoenvironnementaux, mais aussi ponctuellement des événements, naturels ou anthropiques. Ces méthodes de datation peuvent être divisées en trois catégories: absolues, relatives ou par marqueurs (*i.e.* un signal caractéristique est identifié et daté indépendamment dans d'autres types de dépôts). Elles sont ici passées rapidement en revue.

### Comptage de lamines

Les spéléothèmes se forment par l'accumulation de fines lamines de croissance, le plus souvent annuelles. Dans certains cas, il est possible de dénombrer ces lamines (généralement sous microscope ou loupe bino-culaire) et donc, comme pour les varves des sédiments sub-aquatiques ou les cernes des arbres, de dater les différentes parties d'une concrétion ou les événements enregistrés pendant sa croissance, de manière relative sur les spéléothèmes anciens et absolue sur les spéléothèmes actifs (*e.g.* Baker *et al.*, 1998; Baker *et al.*, 1993a; Bertaux *et al.*, 2002; Broecker *et al.*, 1960; Frisia *et al.*, 2003; Genty, 1993; Genty *et al.*, 1994a; Genty *et al.*, 1997c; Genty *et al.*, 1994b; Proctor *et al.*, 2000; Tan *et al.*, 2006).

### <sup>230</sup>Th/<sup>234</sup>U:

Cette méthode de datation absolue peut fournir de bons résultats, précis et fiables. La qualité de la mesure dépend de la quantité d'uranium dans l'échantillon, de sa pureté (en cas de pollution, l'échantillon peut contenir du <sup>230</sup>Th initial et être ainsi artificiellement «vieilli») et de l'absence de dissolution et recristallisation (afin de conserver un système géochimique fermé). Lorsque la calcite est sale, l'application de la méthode des isochrones permet néanmoins d'obtenir des âges corrects (Przybylowicz *et al.*, 1991; Schwarcz & Latham, 1989). Les âges limites varient entre 350 et 500 ka selon la technique de mesure utilisée et la qualité du matériau daté (Chen *et al.*, 1992; Hellstrom, 2003; Hoffmann *et al.*, 2007; Li *et al.*, 1989; Luo *et al.*, 1997; White, 2004).

**$^{231}\text{Pa}/^{238}\text{U}$ :**

Cette méthode donne des âges avec un large intervalle d'erreur; cependant sa combinaison avec la méthode  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  constitue un bon test du comportement en système fermé de l'échantillon car la diagenèse conduit souvent à des âges discordants (Cheng *et al.*, 1998; Edwards *et al.*, 1997). La limite d'application de cette méthode se situe aux alentours de 250 ka.

 **$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ :**

L'équilibre entre la désintégration de  $^{234}\text{U}$  et sa production à partir de  $^{238}\text{U}$  est atteint en 1,25 à 1,5 millions d'années. Cependant, le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  peut varier considérablement dans les eaux d'alimentation d'un spéléothème. Les rapports publiés pour des spéléothèmes de différentes régions du monde s'échelonnent entre <1 à >20. Le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  peut seulement être calculé directement pour les échantillons présentant aussi un déséquilibre de  $^{230}\text{Th}$  (*i.e.* d'âge inférieur à 600 ka). Si tous les échantillons récents d'un même spéléothème, d'une grotte ou d'une zone karstique fournissent le même rapport  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  initial calculé, la méthode  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  peut raisonnablement être appliquée pour estimer l'âge des échantillons les plus anciens. Les résultats obtenus avec cette méthode doivent toujours être interprétés avec précaution (Ford, 1997).

 **$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ :**

Cette méthode est habituellement utilisée pour des échelles de temps de l'ordre du million d'années mais elle présente des problèmes liés à la mobilité du plomb dans l'environnement karstique (Dorale *et al.*, 2002; Lundberg *et al.*, 2000). Toutefois, de récents travaux ont montré que sous certaines conditions, notamment de forte concentration en uranium et de très faible concentration en Pb, des âges concordants entre les méthodes  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  pouvaient être obtenus sur des spéléothèmes aussi récents que 200 ka, avec une résolution comparable (Cliff *et al.*, 2005; Richards *et al.*, 1998; Richards & Dorale, 2003; Woodhead *et al.*, 2006). Cette méthode prend utilement le relais de la méthode U-Th, pour les échantillons plus vieux que 500 ka. Elle n'a potentiellement pas de limite supérieure, si ce n'est celle liée aux incertitudes qui deviennent excessivement larges au-delà de 2 Ma pour résoudre des problèmes paléoclimatiques typiques.

**Excès de  $^{210}\text{Pb}/^{222}\text{Rn}$ :**

Il est issu de la désintégration rapide du  $^{222}\text{Rn}$  présent en grande quantité dans les eaux karstiques. Sa demie vie est de 21,4 ans, ce qui permet de l'utiliser pour dater des spéléothèmes âgés d'une centaine d'années (Baskaran & Iliffe, 1993).

**Excès de  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ :**

Cette méthode a rarement été appliquée aux spéléothèmes; elle s'applique à des sédiments de quelques centaines d'années à 7 ka (la demie vie du  $^{226}\text{Ra}$  étant de

1600 ans). Elle est ainsi complémentaire à la méthode de datation par  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ , qui n'est précise sur des échantillons jeunes que si la concentration initiale en uranium est suffisante, et à la méthode par  $^{210}\text{Pb}$ , adaptée entre 0 et 100 ans (Eikenberg *et al.*, 2001; Pons-Branchu, 2001). Dernièrement, la méthode  $^{226}\text{Ra}-^{210}\text{Pb}$  a été appliquée à la datation d'un spéléothème récent (moins de 100 ans) précipité à partir d'eaux thermales (Condomines & Rihs, 2006).

 **$^{14}\text{C}$ :**

Cette méthode peut être performante à condition que la calibration et les corrections nécessaires puissent être effectuées (pour la proportion de carbone mort incorporé au niveau de l'encaissant et les variations du  $^{14}\text{C}$  atmosphérique) (Genty & Massault, 1997, 1999; Genty *et al.*, 1999; Goslar *et al.*, 2000; Hennig *et al.*, 1983). Elle permet de dater des échantillons plus jeunes que 50 ka.

***Thermoluminescence (TL) et Résonance Paramagnétique Electronique (RPE ou Electron Spin Resonance, ESR):***

Ces méthodes dosimétriques ont le potentiel de s'appliquer à un intervalle de temps plus large que les séries de l'uranium, jusqu'à 1 million d'années ou plus. Elles reposent sur l'estimation de la dose accumulée dans les cristaux de calcite depuis leur cristallisation, à la suite de leur exposition 1) aux rayonnements cosmiques et 2) aux rayonnements émis par les radioéléments naturels (famille de l'uranium 238 et du thorium 232 et potassium 40) contenus au sein de la formation carbonatée et dans le sédiment environnant (Valladas & Mercier, 2005). La principale source d'incertitude réside dans l'estimation de la dose annuelle de rayonnement. Jusqu'à présent, la TL a été peu appliquée aux spéléothèmes, contrairement à la RPE. Quelques comparaisons entre dates TL et  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  ont montré une faible concordance (Goslar & Hercman, 1988; Hennig *et al.*, 1980; Hercman & Lauritzen, 1996). Les comparaisons entre dates RPE et  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  sont plus fréquentes et donnent des résultats variables (Falgüères & Bahain, 2002; Goslar & Hercman, *op. cit.*; Hennig *et al.*, *op. cit.*; Hercman & Lauritzen, *op. cit.*; Smart *et al.*, 1988). Il semble que les erreurs à une déviation standard pour les derniers 300 ka soient d'environ  $\pm 15\%$  (Ford, 1997).

***Inversions magnétiques:***

La détermination des orientations magnétiques le long de l'axe de croissance des spéléothèmes combinée à des datations  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  permet de compiler les données et de construire une courbe des variations séculaires du paléomagnétisme pour une région donnée. En principe, cela doit ensuite permettre de dater des spéléothèmes en identifiant des événements caractéristiques dans leur enregistrement paléomagnétique et en les comparant à la courbe de référence (Latham *et al.*, 1989; Latham *et al.*, 1979, 1986; Latham *et al.*, 1982). Cependant, cette approche est difficile à mettre en œuvre et a été peu suivie car il y a peu de magnétite dans les spéléothèmes et le signal est extrêmement faible.



### Racémisation des acides aminés :

Une tentative de datation par cette méthode a été réalisée par Lauritzen *et al.* (1994). Il en ressort qu'en calibrant le taux d'épimérisation avec des datations Th/U, il est possible de l'extrapoler, dans le même spéléothème, pour des périodes antérieures aux limites de la méthode Th/U. Les âges ainsi estimés apparaissent concordants avec les données du paléomagnétisme du spéléothème.

Finalement, les méthodes  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ,  $^{231}\text{Pa}/^{238}\text{U}$  et  $^{14}\text{C}$  sont les plus fiables et les plus employées. La méthode  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  est une méthode particulièrement efficace à condition que les échantillons ne soient pas altérés (*i.e.* système géochimique fermé). Elle donne des âges calendaires et permet de dater avec une haute précision (1 à 3% d'incertitude à  $2\sigma$ ) des échantillons de quelques dizaines d'années jusqu'à environ 500 ka. Les développements récents de la méthode  $^{206}\text{U}/^{238}\text{Pb}$  vont permettre d'étendre l'étude des enregistrements paléoenvironnementaux des spéléothèmes au-delà de 500 ka.

## 4 - INFORMATIONS PALÉOENVIRONNEMENTALES LIVRÉES PAR LES SPÉLÉOTHÈMES

Les spéléothèmes fournissent différents modes d'archivage du climat et des paléoenvironnements. Le plus primaire est représenté par leur distribution spatio-temporelle et par l'intensité des concrétionnements. Des variations paléoenvironnementales sont également enregistrées sous forme de variations des propriétés physico-chimiques des spéléothèmes ou via l'incorporation de proxys au cours de leur croissance.

### 4.1 - CROISSANCE DES SPÉLÉOTHÈMES

Les limites géographiques à la formation des spéléothèmes, telles que nous les avons évoquées plus haut, évoluent au cours du temps et notamment au cours des cycles climatiques. Lors des alternances de périodes glaciaires et interglaciaires caractéristiques du Quaternaire, de vastes régions ont été englacées puis déglacées, immergées puis émergées, les circulations atmosphériques et océaniques ont fluctué, influençant le régime des précipitations et les températures. Par conséquent, la présence/absence de spéléothèmes, leur fréquence ou leur vitesse de croissance peuvent être associées à des facteurs climatiques pour une région donnée.

#### 4.1.1 - Conditions associées à la présence/absence de concrétionnements

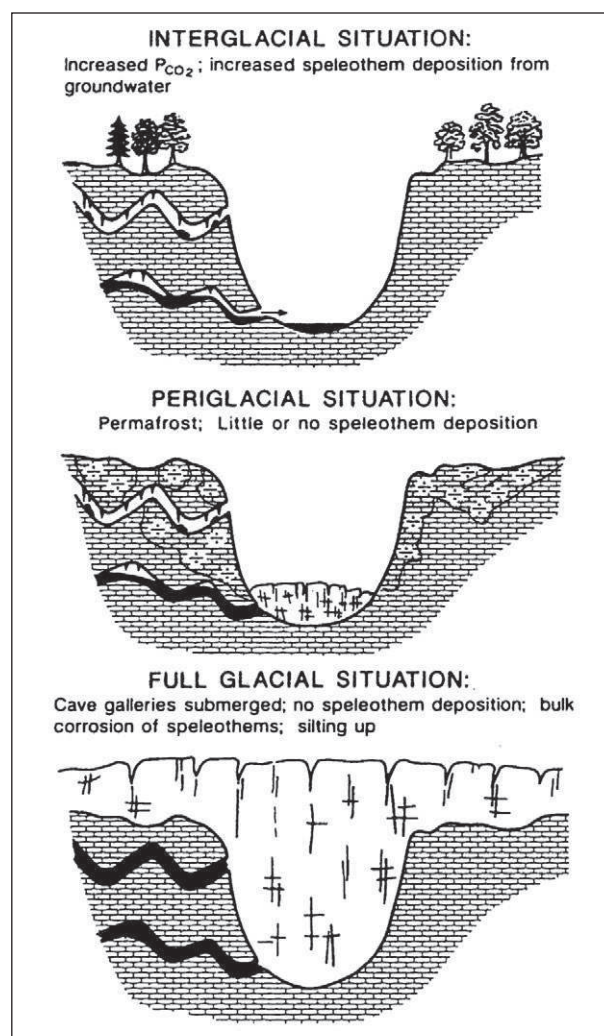
Dans les régions côtières de faible altitude, des grottes qui se sont formées durant des périodes de bas niveau marin associées aux épisodes glaciaires, sont immergées durant les périodes interglaciaires. Des spéléothèmes peuvent se développer alors que le niveau marin est bas et s'interrompt lorsqu'il remonte. La datation de ces

spéléothèmes permet de connaître leur période de croissance et donc la chronologie des fluctuations du niveau marin (*e.g.* Bard *et al.*, 2002; Gascoyne *et al.*, 1979; Harmon *et al.*, 1978; Lundberg & Ford, 1994).

De même, puisque la croissance des spéléothèmes dépend de l'alimentation en eau, des interruptions de croissance (hiatus) peuvent résulter d'une augmentation de l'aridité en surface (*e.g.* Bar-Matthews & Ayalon, 2002; Fleitmann *et al.*, 2002) ou du blocage des eaux d'infiltration par un pergélisol (*e.g.* Lauriol *et al.*, 1997; Spötl & Mangini, 2002; Spötl *et al.*, 2002; fig. 5).

Enfin, la proximité d'un glacier peut provoquer l'envoie du karst et donc l'arrêt temporaire du concrétionnement (*e.g.* Bar-Matthews & Ayalon, 2002; Lauritzen, 1995; Lauritzen *et al.*, 1990; Quinif & Maire, 1998; fig. 5).

Dans ces diverses situations, la datation des spéléothèmes permet de caler dans le temps les épisodes favorables à leur croissance, c'est à dire les périodes où des percolations en milieu vadose peuvent se produire. Toutefois, les résultats de ces datations doivent être répliqués sur plusieurs spéléothèmes afin d'éviter les



**Fig. 5: Relations entre la croissance des spéléothèmes et la présence d'un pergélisol ou la proximité d'un glacier (d'après Lauritzen, 1995). Reproduit avec la permission d'Elsevier.**

Fig. 5: Relationships between speleothem growth and presence of pergelisol or glacier proximity (from Lauritzen, 1995). Reprinted with permission from Elsevier.



particularismes locaux (*e.g.* fissure d'alimentation du spéléothème qui se bouche; déplacement de l'alimentation; inondation partielle et submersion du spéléothème; etc.).

En-dehors de ces cas extrêmes, marqués par l'absence de concrétionnement, les fluctuations du climat peuvent s'exprimer à travers la fréquence des spéléothèmes et leur vitesse de croissance.

#### 4.1.2 - Fréquence de concrétionnement et vitesse de croissance

Le concrétionnement est principalement déterminé par la production biogénique de CO<sub>2</sub> dans le sol, qui influence la concentration en Ca<sup>2+</sup> de l'eau, et par l'alimentation en eau (Baker *et al.*, 1998; Dreybrodt, 1980; Genty *et al.*, 2001a; *cf. supra*). Or la température contrôle l'activité microbienne et la respiration racinaire dans le sol. Par conséquent, il existe une relation entre la pCO<sub>2</sub> des eaux du sol et la température moyenne annuelle (Drake, 1980; Drake & Wigley, 1975). La pCO<sub>2</sub> du sol est également dépendante de l'humidité disponible (Brook *et al.*, 1983) et du type de couverture végétale (*i.e.* valeurs plus hautes sous les terrains boisés que sous les prairies; Gunn & Trudgill, 1982). Ces observations fournissent les bases de l'interprétation paléoenvironnementale de la fréquence de croissance des spéléothèmes. Durant les périodes froides, la production de CO<sub>2</sub> du sol est plus limitée du fait d'une végétation plus éparse, de températures plus basses et d'une plus faible disponibilité en eau. Dans ces conditions, la croissance des spéléothèmes est plus lente, voire cesse. Au contraire, durant les périodes tempérées, l'activité biologique est accrue, produisant davantage de CO<sub>2</sub>, et l'alimentation en eau augmente, le tout résultant en un concrétionnement plus intense.

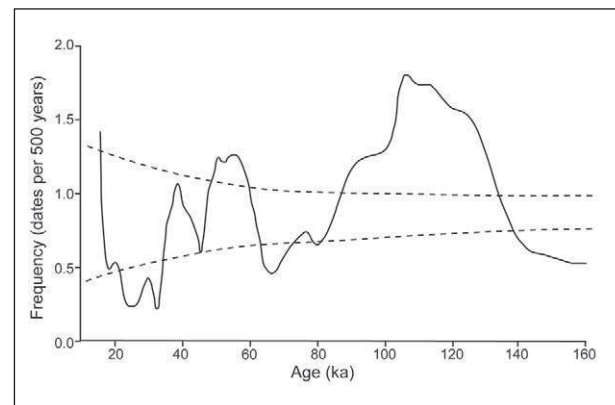
Des compilations de datations réalisées sur des spéléothèmes d'une région donnée ont donc été effectuées afin de cerner les épisodes favorables à leur croissance. Ainsi, Gordon *et al.* (1989) ont appliqué une technique de représentation sous forme de « courbe de fréquence cumulative à erreur distribuée » (Gordon & Smart, 1984) à 341 âges Th/U pour des spéléothèmes du Royaume Uni. Les courbes obtenues montrent des pics dont les âges sont interprétés comme la meilleure estimation de l'âge des périodes interglaciaires et interstadias. Aux hautes latitudes ou altitudes, les âges des spéléothèmes sont groupés sur les périodes tempérées, puisque ces régions sont soumises aux avancées et retraits des glaciers et du pergélisol (Gascoyne, 1992; Harmon *et al.*, 1977; Lauritzen, 1993; Maire, 1990). Les données des régions plus méridionales sont plus étalées dans le temps et moins contrastées entre les périodes stadias et interstadias (fig. 6; Baker *et al.*, 1996c; Baker *et al.*, 1993b; Gascoyne & Ford, 1984; Hennig *et al.*, 1983; Onac & Lauritzen, 1996). Dans les régions arides, ce type d'étude permet de cerner le timing des épisodes pluvieux et d'évaluer leur importance en termes de précipitation efficace (Ayliffe *et al.*, 1998; Vaks *et al.*, 2003).

## 4.2 - PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

### 4.2.1 - Pétrographie

La pétrographie des spéléothèmes est contrôlée par divers facteurs hydrologiques, chimiques, biologiques et physiques. Elle procure donc des indications sur les conditions paléoenvironnementales dans lesquelles la précipitation des spéléothèmes s'est déroulée.

Une première approche de la pétrographie d'un spéléothème peut se faire par l'observation à l'échelle macroscopique, sur section polie, de sa teinte et de sa structure interne, en particulier sa lamination. La « teinte » des spéléothèmes (*i.e.* apparence plus ou moins claire ou sombre, à ne pas confondre avec la couleur) dépend de la densité de microporosités: les pores intracrystallins et intercrystallins multiplient le nombre de surfaces qui interagissent avec la lumière incidente et augmentent ainsi la proportion de lumière dispersée (Genty *et al.*, 1997a). Les spéléothèmes présentent donc une calcite globalement claire et opaque macroscopiquement lorsque la microporosité est importante et sombre et compacte lorsqu'elle est faible. Ainsi, la texture contrôle la teinte perçue à l'œil nu. La « couleur » d'un spéléothème, en revanche, peut être due à des impuretés piégées dans le réseau cristallin (acides humiques (Lauritzen *et al.*, 1986; White, 1981), argiles, charbons (Perrette *et al.*, 1997a), etc.). La teinte globale d'un spéléothème, à l'échelle macroscopique, dépend généralement du rapport entre le développement de deux types de lamines: les lamines sombres compactes et les lamines claires poreuses (Genty, 1993). Ces variations texturales reflètent des variations des conditions de précipitation. Les lamines poreuses ont un taux d'accrétion rapide (cette rapidité nuit au bon équilibre de l'édi-



**Fig. 6 :** Diagramme cumulatif de fréquence de 520 âges obtenus par datation U-Th, pour le nord-ouest de l'Europe. Les lignes pointillées définissent l'enveloppe des incertitudes à 95% obtenues à partir de données générées aléatoirement. Les périodes où la courbe de fréquence cumulée se situe au-dessus et au-dessous de cette enveloppe représentent respectivement les épisodes statistiquement significatifs de haute et faible fréquence de croissance (d'après Baker *et al.*, 1993b). Reproduit avec la permission d'Elsevier.

*Fig. 6: Cumulative frequency distribution of 520 uranium-series analyses from Northwest Europe. The hashed lines define the 95% error envelope derived from random data runs. Periods where the cumulative frequency distribution curve lies above and below this envelope represent episodes of significantly high levels and significantly low levels of speleothem growth respectively (from Baker *et al.*, 1993b). Reprinted with permission from Elsevier.*

face cristallin et induit une forte porosité) tandis que les lamines compactes se forment lentement (le réseau cristallin présente donc moins de défauts). Le taux d'accrétion dépend du débit, de l'efficacité chimique des solutions (c'est à dire de leur sursaturation et de leur concentration en  $\text{Ca}^{2+}$ ; Dreybrodt, 1980; Genty *et al.*, 2001a) et de la vitesse de dégazage du  $\text{CO}_2$ . L'activité biopédologique favorise la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  et en  $\text{HCO}_3^-$  des solutions (*cf. supra*). Au contraire, une pluviosité importante tend à diluer les infiltrations et à diminuer leur efficacité chimique. Ainsi, les lamines sombres compactes se forment souvent durant les épisodes humides et/ou à partir d'eaux qui se sont infiltrées alors que l'activité biologique du sol était moins active (*i.e.* automne-hiver) et qui sont de ce fait moins minéralisées. Quant aux lamines claires poreuses, elles se forment souvent dans des environnements plus secs et/ou à partir d'eaux qui se sont infiltrées alors que l'activité biologique du sol était plus active (*i.e.* printemps-été) et qui sont de ce fait plus minéralisées et plus sursaturées (*e.g.* Genty, 1993, 1994; Genty *et al.*, 1997c; Genty & Quinif, 1996; Niggemann *et al.*, 2003). Sur la base de ces corrélations, il est tentant d'attribuer la précipitation des lamines compactes à la mauvaise saison et celle des lamines poreuses à la saison estivale. Cependant, cette attribution des types de lamines à une saison n'est pas toujours vraie car elle dépend du temps de résidence des solutions dans la zone karstique avant d'atteindre la cavité. Par exemple, si la pluviosité est faible l'été, il se peut que les solutions restent stockées dans le karst. Ces eaux efficaces chimiquement ne seront chassées qu'à l'automne par des pluies plus abondantes, précipitant alors des lamines poreuses (Baker *et al.*, 1997; Genty *et al.*, 1997c). Sous nos climats aux saisons contrastées, chaque doublet de lamine est souvent annuel. Toutefois, si l'efficacité chimique et le débit des percolations ne change pas suffisamment au cours de l'année, leur fréquence peut être supra-annuelle (alors liée à des événements climatiques particuliers). Au contraire, des doublets infra-annuels peuvent également apparaître en plus de l'alternance annuelle classique, au gré d'événements climatiques prononcés, si le taux de croissance est suffisamment rapide pour les enregistrer.

La lamination d'un spéléothème peut également être liée à la précipitation alternée de minéraux différents, d'aragonite et de calcite par exemple. La présence d'aragonite dans une stalagmite peut indiquer une diminution de la vitesse d'égouttement, une évaporation importante et/ou la présence en quantité de  $\text{Mg}^{2+}$  dans l'eau (le Mg inhibe la cristallisation de la calcite mais n'affecte pas celle de l'aragonite; Bischoff, 1968; Cabrol, 1978; Fernández-Díaz *et al.*, 1996). Ainsi, l'aragonite cristallise souvent dans les grottes creusées dans un encaissant dolomitique ou de calcite magnésienne et où règne une certaine aridité. Le paramètre d'aridité est associé à des égouttements lents qui favorisent l'augmentation de la sursaturation de la solution à travers un dégazage prolongé. Il peut être associé également à de l'évaporation qui augmente encore la sursaturation de la solution. Celle-ci augmente en retour le taux de précipitation de la

calcite et accélère le retrait du  $\text{Ca}^{2+}$  de la solution. Tandis que la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  diminue, le  $\text{Mg}^{2+}$  est concentré dans la solution restante et la précipitation d'aragonite est favorisée (Bar-Matthews *et al.*, 1991; Bischoff, *op. cit.*; Deleuze & Brantley, 1997; Denniston *et al.*, 2000; Fernández-Díaz *et al.*, *op. cit.*; Frisia *et al.*, 2002; Gonzales & Lohmann, 1988; Railsback *et al.*, 1994). Dans les cavités karstiques, un rapport molaire de Mg/Ca supérieur à 1 est nécessaire pour précipiter de l'aragonite (Frisia *et al.*, *op. cit.*; Gonzales & Lohmann, *op. cit.*).

Enfin, les structures cristallines, ou «fabriques», identifiables au microscope polarisant (en lames minces) ou au microscope électronique à balayage ou à transmission (MEB, MET), sont associées à des variations des conditions de précipitation. Les paramètres qui déterminent plus particulièrement le type de fabrique précipitée sont: l'intensité et la variabilité des égouttements; le degré de sursaturation et la minéralisation de l'eau; la présence d'impuretés ou d'inhibiteurs de croissance (Couchoud, 2006, 2007; Folk, 1974; Frisia, 2003; Frisia *et al.*, 2000; Gonzales *et al.*, 1992; Self & Hill, 2003). L'étude des fabriques cristallines des spéléothèmes fournit ainsi des indications sur le contexte environnemental et climatique de formation, notamment sur le régime hydrologique et le développement de l'activité bio-pédologique en surface.

#### 4.2.2 - Eléments traces et mineurs

Tous les spéléothèmes, quelle que soit leur composition minérale principale, contiennent des constituants mineurs (0,1–1%), traces (< 0,1%) et ultra-traces ( $\leq$  ppm) (Christian, 1994), généralement désignés sous le nom d'«impuretés». Ces constituants peuvent exister sous différentes formes: éléments, ions simples ou complexes, composés organiques ou inorganiques. Seuls les éléments métalliques transportés sous forme ionique (en solution) dans les eaux d'alimentation des spéléothèmes seront traités ici.

La présence d'éléments traces et mineurs dans les eaux d'alimentation peut influencer la précipitation en modifiant la cristallographie et la composition des spéléothèmes. Les éléments les plus fréquemment incorporés dans la structure minérale des spéléothèmes sont le Sr et le Mg, mais on rencontre aussi Ba, U, Fe, Ni, Cu, Mn, Ra, etc.  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  ou  $\text{Ra}^{2+}$  ont des rayons ioniques supérieurs à celui du  $\text{Ca}^{2+}$ . Ils seront donc plus solubles dans des cristaux de maille orthorhombique tels que ceux de l'aragonite (Speer, 1983). Le  $\text{Mg}^{2+}$ , comme  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ , a un rayon ionique plus petit que le  $\text{Ca}^{2+}$  et est donc plus soluble dans les carbonates rhomboédriques tels que la calcite (Reeder, 1983). La présence de  $\text{Mg}^{2+}$  est cependant un facteur favorable à la précipitation d'aragonite car cet élément inhibe la nucléation de la calcite (Bischoff, 1968; Bischoff & Fyfe, 1968; Cabrol, 1978; Deleuze & Brantley, 1997; Fernández-Díaz *et al.*, 1996; Hill & Forti, 1997; Paquette & Reeder, 1995) et retarde sa croissance (Burton & Walter, 1987; Mucci & Morse, 1983). Aussi, il est possible que l'incorporation de surface de  $\text{Mg}^{2+}$  contrôle pour partie la fabrique des cristaux de calcite

(Folk, 1974; Frisia *et al.*, 2000). Dans le cas d'une concentration importante de  $Mg^{2+}$  dans la solution, liée par exemple à de l'évaporation (*N.B.*:  $Mg^{2+}$  n'est alors plus considéré comme un élément trace), la forme et la composition du spéléothème changent, depuis la calcite vers la calcite magnésienne, puis l'aragonite en aiguilles, jusqu'au mondmilch d'hydromagnésite, huntite ou magnésite (Bar-Matthews *et al.*, 1991; James, 1997; Railsback *et al.*, 1994).

La composition en éléments traces d'un cristal peut renseigner sur les paramètres environnementaux au moment de sa formation: température, intensité des précipitations, nature de l'encaissant, cheminement de l'eau à travers le karst, etc. Le rapport d'un élément trace au calcium en solution est lié au même rapport dans une phase solide homogène par un coefficient de partage ou de distribution ( $K_D$ ). Par exemple pour le Mg:

$$K_D = (Mg/Ca)_{\text{calcite}} / (Mg/Ca)_{\text{solution}}$$

Il apparaît que le coefficient de distribution du Mg varie avec la température, contrairement à celui du Sr, qui varie principalement avec la vitesse de croissance du cristal (Burton & Walter, 1991; Huang & Fairchild, 2001; Lorens, 1981; Morse & Bender, 1990; Mucci, 1987; Tesoriero & Pankow, 1996). Ainsi, en théorie, les paléotempératures de précipitation pourraient être calculées à partir du contenu en Mg de la calcite des spéléothèmes. Toutefois, cela impliquerait que la concentration en  $Mg^{2+}$  des eaux d'alimentation reste constante, ce qui, en réalité, est rarement le cas. Il a donc été proposé d'utiliser les variations du rapport Mg/Sr dans les spéléothèmes comme paléothermomètre (Gascoyne, 1983; Schwarcz *et al.*, 1982). Mais là encore, cette application n'est valide que si les processus qui alimentent l'eau en Mg et Sr sont identiques. L'importance du système hydrochimique en addition aux processus à l'interface eau/calcite, a été soulignée par diverses études. Ainsi, les variations de concentration de l'eau en éléments traces peuvent être liées: au temps de résidence de l'eau d'infiltration dans le karst (fonction notamment de l'intensité des précipitations, *i.e.* du taux de recharge ou de la quantité de précipitations efficaces); à la précipitation de calcite dans des poches d'air de la zone vadose, au cours du cheminement de l'eau, en amont du spéléothème (*prior calcite precipitation*, favorisée lors des épisodes de sécheresse ou de faibles écoulements); à une dissolution préférentielle de Mg et de Sr par rapport au Ca (Banner *et al.*, 1996; Bar-Matthews *et al.*, 1991; Fairchild *et al.*, 2000; Gonzales & Lohmann, 1988; Huang *et al.*, 2001; McMillan *et al.*, 2005; Musgrove & Banner, 2004; Roberts *et al.*, 1998; Roberts *et al.*, 1999; Verheyden *et al.*, 2000). Concernant ce dernier point, il est lié notamment à la différence de solubilité de la calcite et de la dolomite (la calcite se dissout plus rapidement). Ainsi, si l'eau traverse des niveaux de dolomite et de calcite, un temps de résidence plus long permet une plus forte dissolution de la dolomite et donc un enrichissement de l'eau en  $Mg^{2+}$ . Dans le détail, la dissolution affecte d'abord la calcite et la dolomite, mais à une vitesse beaucoup plus lente pour la dolomite. Cependant (si le temps de résidence de l'eau est suffisant), alors que

la saturation de l'eau par rapport à la calcite est atteinte, la dissolution de la dolomite se poursuit (*incongruent dolomite dissolution*). Ainsi, la concentration en  $Mg^{2+}$  augmente tandis que la concentration en  $Ca^{2+}$  est maintenue constante par la précipitation de calcite. Parallèlement, le rapport Sr/Ca diminue car la dolomite contient généralement moins de Sr que la calcite. Cette dissolution se poursuit jusqu'à ce que la saturation par rapport à la dolomite soit atteinte (Fairchild *et al.*, 2000; Hellstrom & McCulloch, 2000; Roberts *et al.*, 1998). Le temps de contact de l'eau avec la roche peut varier également en fonction de son itinéraire. Celui-ci dépend de la profondeur de la cavité et de la nature du système de drainage. Des travaux ont montré que la structure de drainage de la zone d'infiltration du karst est hiérarchisée et peut se diviser en deux systèmes: un système transmissif et un système capacitif (Bakalowicz, 1995; Delannoy *et al.*, 1999; Destombes *et al.*, 1997; Perrette, 1998). L'importance de chacun sur le drainage des eaux météoriques varie notamment en fonction de la quantité de précipitations efficaces (*i.e.* lorsque le système de microfissures est saturé, les conduits plus larges prennent en charge l'excédent d'eau et l'évacuent plus rapidement). La vitesse de circulation dans ces deux systèmes étant radicalement différente, le contenu en éléments traces des eaux issues de chacun sera également différent, et par conséquent, des spéléothèmes contemporains alimentés par ces sources enregistreront des informations différentes. De même, un spéléothème alimenté par des eaux empruntant plus ou moins l'un des deux systèmes enregistrera des variations saisonnières de concentration en éléments traces. Ces études démontrent l'importance du temps de résidence et du cheminement de l'eau dans la zone vadose du karst sur la concentration en éléments traces ou sur les rapports entre éléments traces et calcium.

Des processus de surface peuvent également intervenir sur la composition chimique des eaux d'infiltration et donc sur celle des spéléothèmes. Ainsi, les changements d'acidité, de concentration en  $CO_2$  et de chimie organique du sol, conduits pas des changements d'activité de la végétation, exercent une influence sur le contenu en éléments traces des eaux d'infiltration (Hellstrom & McCulloch, 2000). L'intensité des précipitations influence également la contribution relative du sol ou de l'encaissant. Par exemple, à Soreq (Israël), les concentrations en Sr, Ba et U atteignent des valeurs minimales durant les épisodes les plus humides car le sol est érodé et le calcaire encaissant contribue davantage. Au contraire, pendant les épisodes froids et secs, les concentrations en éléments traces augmentent du fait d'une plus grande contribution des sources exogènes, telles que les poussières éoliennes et embruns marins, et d'une contribution plus faible de l'encaissant (Ayalon *et al.*, *op. cit.*; Bar-Matthews *et al.*, *op. cit.*). L'importance des sources exogènes a également été soulignée lors de l'étude d'une stalagmite de Tasmanie qui présente une distribution bimodale du Sr. Celle-ci est expliquée par des changements rapides de direction des vents forts dominants, qui contrôlent la contribution en Sr par des poussières



terrestres déposées au-dessus de la grotte, en supplément à la source locale, le calcaire encaissant (Goede, 1994; Goede *et al.*, 1998).

Les spéléothèmes présentent également des variations en éléments traces annuelles ou sub-annuelles. Cette cyclicité peut permettre de calculer le taux de croissance (voire de dater le début de croissance) des spéléothèmes en l'absence de lamines visibles (Borsato *et al.*, 2007; Fairchild *et al.*, 2001; Huang *et al.*, 2001; Kuczumow *et al.*, 2003; McMillan *et al.*, 2005). L'origine de cette saisonnalité est variable selon l'élément considéré. Les principaux facteurs discutés ci-dessus, qui gouvernent les variations de concentration en éléments traces sur de longues échelles de temps, exercent également leur influence à l'échelle annuelle ou sub-annuelle. Sur ces échelles de temps, des éléments tels que H, F, P, U, Ba, Na, peuvent présenter un intérêt particulier. Par exemple, Na et Ba semblent affectés par la vitesse de croissance du spéléothème (Fairchild *et al.*, 2001; Treble *et al.*, 2003), tandis que le P semble refléter la productivité végétale en surface, déterminée, selon les régions, par la température ou les précipitations saisonnières. (Baldini *et al.*, 2002; Fairchild *et al.*, 2001; Huang *et al.*, 2001; Treble *et al.*, 2003). Davantage de données de terrain et expérimentales sont nécessaires pour mieux cerner les modalités de leur incorporation dans la calcite.

#### 4.2.3 - Isotopes du strontium et de l'uranium

Des formations rocheuses différentes ont généralement des valeurs de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  distinctes, ce qui fait de ce rapport isotopique un traceur efficace des sources de Sr. Le  $^{87}\text{Sr}$  est produit par la désintégration du  $^{87}\text{Rb}$  en  $5.10^{10}$  ans. Le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  d'un minéral dépend donc des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  initiaux ainsi que de son âge. Parce que les isotopes du Sr ne sont pas fractionnés par des processus naturels, les variations du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  au sein d'un système hydrologique peuvent renseigner sur les sources de Sr, sur les différents processus de mélange et sur les taux d'érosion (*cf.* références dans Verheyden, 2001).

De la même manière, les isotopes de l'uranium ne sont *a priori* pas fractionnés par les processus naturels tels que la précipitation de la calcite et, si de tels fractionnements existaient, ils seraient compensés lors de l'analyse par normalisation avec le rapport naturel  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  (Hellstrom & McCulloch, 2000). Le  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  initial des spéléothèmes reflète donc celui des eaux d'alimentation et peut être utilisé comme indicateur paléoenvironnemental.

Ainsi, des variations de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et de  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurées dans des spéléothèmes de Soreq ont été attribuées à des différences de taux d'altération de l'encaissant carbonaté en liaison avec l'intensité des précipitations (Ayalon *et al.*, 1999; Bar-Matthews *et al.*, 1999). Durant la dernière glaciation, période froide et sèche, les rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  sont plus élevés. Ils reflètent une contribution relative plus importante de sources exogènes de Sr (embruns marins, poussières terrestres éoliennes) et une plus grande proportion relative d'uranium provenant du lessivage des particules du sol. Au contraire, durant l'Holocène, période plus chaude

et humide, les rapports isotopiques du Sr et de l'U diminuent, témoignant d'une augmentation de l'altération de l'encaissant dolomitique et de sa contribution relative aux apports de Sr et d'U (Ayalon *et al.*, *op. cit.*; Bar-Matthews *et al.*, *op. cit.*; Kaufman *et al.*, 1998).

D'autres auteurs ont interprétés des changements de  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  dans les spéléothèmes en termes de changements hydrologiques. Par exemple, les variations de  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  observées dans un spéléothème de Nouvelle Zélande, sont influencées de manière prédominante par les changements de taux de précipitations efficaces au-dessus de la cavité et par la nature du cheminement de l'eau (Hellstrom & McCulloch, 2000). De même pour le  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , il apparaît dans des spéléothèmes de la Barbade que les variations de ce rapport renseignent sur le taux de recharge du karst et le cheminement de l'eau. Ainsi, les rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  diminuent lors des périodes de fortes précipitations, ce qui peut être associé à une circulation plus rapide de l'eau dans les conduits et donc à une durée d'interaction entre l'eau et l'encaissant plus courte (Banner *et al.*, 1996). Les variations de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mesurées dans de la calcite secondaire d'horizons de loess et de paléosols en Chine indiquent également l'intensité de l'altération chimique associée à la Mousson d'été en Asie de l'Est (Yang *et al.*, 2000).

En complément à l'étude des variations de concentration en Sr dans les eaux de percolation, les rapports isotopiques  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  peuvent permettre d'identifier des changements de sources. L'exemple des spéléothèmes de Soreq a déjà été cité plus haut (Ayalon *et al.*, *op. cit.*; Bar-Matthews *et al.*, *op. cit.*). Dans des spéléothèmes de la Barbade, Banner *et al.* (1996) suspectent que le changement de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  durant les périodes sèches est dû pour partie à l'accumulation accrue de sels d'embruns marins, dont le  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  est élevé. L'analyse des rapports isotopiques du Sr a également permis de mettre en évidence des changements de direction des vents forts dominants qui contrôlent l'apport de poussières terrestres au-dessus d'une cavité de Tasmanie (Goede, 1994; Goede *et al.*, 1998). Enfin, l'enregistrement du  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dans un spéléothème de Jérusalem reflète les variations de flux de poussières du Sahara vers l'est de la Méditerranée (Frumkin & Stein, 2004).

### 4.3 - PROXIES PALÉOENVIRONNEMENTAUX PIÉGÉS EN COURS DE CROISSANCE

Les proxys paléoenvironnementaux présentés dans cette partie ne participent pas à l'édification du réseau cristallin. Il s'agit d'inclusions interstitielles, de particules piégées au cours de la formation du spéléothème.

#### 4.3.1 - Matière organique

L'incorporation de matière organique dans les spéléothèmes est étudiée notamment à travers l'analyse de leur luminescence. L'absorption d'une énergie d'excitation par un atome conduit à élever les électrons d'un état de repos à un état d'excitation. Lorsque ces électrons reviennent à un niveau plus bas, ils émettent de la lumière. Si cette émission se produit seulement pendant l'excitation, elle

est appelée «fluorescence» tandis que si elle se produit plus tard (quelques secondes ou minutes après l'excitation), elle est appelée «phosphorescence» (Shopov, 2004). En fonction de la source d'excitation, il existe différents types de luminescence. La méthode d'excitation la plus simple et efficace, qui est aussi généralement celle employée pour les spéléothèmes, est l'irradiation par de la lumière ultraviolette (UV), produisant de la «photoluminescence». La couleur de la luminescence varie avec le type de centres de luminescence, tandis que son intensité est fonction de la concentration en centres de luminescence (Shopov, *op. cit.*). L'origine de la luminescence dans les spéléothèmes est variable. Ainsi, Shopov (*op. cit.*) liste 6 types de luminescences dans les spéléothèmes en fonction du type de centres de luminescence et de leur incorporation dans le minéral. Parmi ceux-ci, le plus courant pour des minéraux formés à des températures de grottes normales, est la luminescence des molécules, des ions ou radicaux adsorbés sur les cristaux. Ces molécules peuvent être organiques ou inorganiques. Certains éléments traces et terres rares produisent de la luminescence lorsqu'ils sont co-précipités avec de la calcite (Mason & Mariano, 1990; Richter *et al.*, 2004; Terakado & Masuda, 1988). Néanmoins, van Beynen *et al.* (2001) montrent que la fluorescence des spéléothèmes est essentiellement produites par les substances humiques.

Les molécules organiques présentes dans les spéléothèmes sont principalement des acides humiques et fulviques (White & Brennan, 1989), sous forme de sels de calcium (Shopov, 2004). Leur identification s'est d'abord inscrite dans le débat concernant l'origine de la couleur des spéléothèmes. Selon une opinion communément admise, les couleurs jaune et brun orangé des spéléothèmes ont longtemps été attribuées à la présence d'oxydes et d'hydroxydes de fer, jusqu'à ce que Gascoyne (1977) suggère qu'elles sont dues à des substances organiques provenant des sols sus-jacents. Cette hypothèse a été vérifiée peu de temps après par des mesures spectrométriques (White, 1981) et par l'extraction chimique de matière humique des spéléothèmes (Lauritzen *et al.*, 1986). Les substances humiques induisent également une certaine phosphorescence des spéléothèmes (White, 1986). Ces dernières sont un mélange de structures moléculaires qui varient d'un échantillon à l'autre. Il apparaît que l'acide fulvique a généralement l'intensité de luminescence la plus forte (van Beynen *et al.*, 2001; White, 2004; White & Brennan, 1989). La caractérisation des acides organiques des spéléothèmes et des eaux de percolation montre que les composés luminescents proviennent du sol sus-jacent et que leurs propriétés sont influencées par divers facteurs, en particulier le type de sol et son degré d'humification, la végétation et le climat (Baker *et al.*, 1996b; Baker & Genty, 1999; McGarry & Baker, 2000; Perrette *et al.*, 2005).

À l'échelle microscopique, sur section polie, l'intensité de luminescence montre une structure laminée (non visible à l'œil nu) parallèle aux lamines de croissance, lorsque ces dernières existent (Shopov & Dermendjiev, 1990). Des lamines de luminescence forte alternent avec des lamines de luminescence faible. Leur épaisseur est

comparable à celle des lamines de croissance. Il a été établi que, comme ces dernières, les bandes luminescentes représentent un enregistrement saisonnier (souvent une alternance par année) (Baker *et al.*, 1993a; Perrette *et al.*, 1999; Shopov *et al.*, 1994). Leur dénombrement peut ainsi s'avérer utile pour mesurer le taux de croissance annuel des spéléothèmes ou pour leur datation (en particulier si le concrétionnement est toujours actif) dans les cas où les lamines de croissance ne sont pas visibles.

L'intensité de luminescence se corrèle notamment avec l'excès de précipitation et le taux de dégradation de la matière organique dans les sols sus-jacents (Baker *et al.*, 1996b; Baker *et al.*, 1999; Charman *et al.*, 2001; Perrette *et al.*, 2000). Les lamines aux intensités les plus fortes se formeraient donc à partir des eaux d'automne et d'hiver, alors que la quantité de précipitations efficaces augmente, lessivant davantage de matière organique (Baker *et al.*, 1996a; Baker *et al.*, 1997; Genty *et al.*, 1997a; White, 2004). Toutefois, ces eaux sont parfois stockées dans l'aquifère pendant plusieurs mois avant d'alimenter la formation des spéléothèmes, ce qui peut décaler la saison de précipitation des lamines les plus luminescentes (Baker *et al.*, 2000). Il n'y a donc pas de corrélation systématique entre lamine luminescente et lamine visible (Perrette *et al.*, 1997b).

Par ailleurs, les variations d'intensité de luminescence peuvent être affectées par les propriétés optiques de la calcite, en particulier par les variations de porosité (McGarry & Baker, 2000). Ainsi, sur de longues échelles de temps, l'analyse des variations de longueurs d'onde de fluorescence sont privilégiées. Elles reflètent les changements de sol et de végétation à long terme et les changements de température et d'excès d'eau (qui affecte le temps de résidence des molécules organiques dans le sol; Baker & Genty, 1999; McGarry & Baker, 2000; Perrette *et al.*, 2000).

#### 4.3.2 - Pollens

Une des limitations majeures associées à l'étude des séquences polliniques continentales est le fait qu'elles ne peuvent être datées de manière fiable que jusqu'à environ 40 ka par le  $^{14}\text{C}$ . Au-delà de cette limite, les enregistrements polliniques continus et bien datés sont rares. Ils sont plus généralement placés dans un cadre chronologique par comparaison, de séquences ou d'événements, avec d'autres dépôts ou calés par rapport aux paramètres orbitaux («*orbital tuning*») (*e.g.* Frogley *et al.*, 1999; Kukla *et al.*, 1997; Sánchez Goñi *et al.*, 2000; Turon *et al.*, 2003; Tzedakis *et al.*, 1997; Woillard, 1979). Parfois des couches de téphras permettent des datations radiométriques et fournissent ainsi quelques points de contrôle chronologique (*e.g.* Magri & Sadori, 1999; Pilcher, 2002; Reille & De Beaulieu, 1995; Tzedakis *et al.*, 1997).

Les spéléothèmes peuvent être datés avec précision au moins jusqu'à ~500 ka grâce à la méthode U-Th (et au-delà avec la méthode U-Pb; *cf. supra*) et plusieurs études ont démontré que l'on pouvait extraire des pollens en quantité suffisante pour permettre une reconstruction de la paléovégétation (Bastin, 1978, 1982, 1990; Bastin & Quinif, 1993; Burney *et al.*, 1994; Lauritzen *et al.*, 1990;

Paquereau, 1976). Dans certains sites, les spéléothèmes peuvent donc constituer une source de données polliniques de fort potentiel procurant des enregistrements terrestres précisément datés pour des périodes sous-étudiées jusqu'à présent (McGarry & Caseldine, 2004).

Toutefois, un certain nombre de questions relatives au mode de transport de ces pollens jusque dans les spéléothèmes, à leur représentativité par rapport à la végétation de surface, à leur conservation différentielle et aux biais liés à la préparation des échantillons sont toujours discutées (Genty *et al.*, 2001b; McGarry & Caseldine, *op. cit.*). Quelques expérimentations ont fourni des résultats hétérogènes (Bui-Thi Mai & Girard, 1988; Burney & Burney, 1993; Genty *et al.*, *op. cit.*). Si des progrès ont été réalisés en termes d'échantillonnage, de préparation et de compréhension de la taphonomie, les grains de pollen des spéléothèmes doivent cependant être interprétés avec précaution, en particulier s'ils proviennent de portions polluées par des particules détritiques (apportées par une rivière, lors d'une inondation; Genty *et al.*, *op. cit.*). Par ailleurs, leur concentration dans les spéléothèmes varie généralement entre 0 et 10 grains par gramme de calcite, jusqu'à (exceptionnellement) quelques dizaines de grains par gramme lorsque les spéléothèmes se sont formés près des entrées en présence de forts courants d'air (McGarry & Caseldine, 2004). La question est alors de savoir si la destruction par acidolyse du spéléothème est justifiée pour un rendement si faible (et aléatoire) et donc une interprétation très délicate.

## 5 - AUTRES INFORMATIONS PONCTUELLEMENT FOURNIES PAR LES SPÉLÉOTHÈMES

Les spéléothèmes peuvent faire l'objet d'un grand nombre d'autres études que celles abordées jusqu'ici. Il s'agit généralement d'approches plus marginales, souvent liées à un contexte ou un événement particulier, ou dont le potentiel de succès est soumis à un certain nombre de facteurs extérieurs. Elles sont présentées dans cette section, qui ne se prétend pas exhaustif.

### 5.1 - TECTONIQUE ET SISMICITÉ

Les bris et déplacements de concrétions ont souvent été attribués à de l'activité sismique. Toutefois, des tests en laboratoire et des observations de terrains consécutives à des séismes ont montré que les concrétions étaient plutôt résistantes et que seules les plus fines (fistuleuses, stalagmites allongées) subissaient des dégâts cosmiques (Gilli, 2005). Ces dernières constituent donc un outil intéressant pour l'étude de la paléosismicité d'une région puisque il est possible de dater les événements à partir de la calcite. De plus, ces marques sont protégées de l'érosion dans l'endokarst. Cependant, l'hypothèse d'une origine sismique n'est validée que sur la base d'une analyse systématique des anomalies à l'échelle régionale (Dubois & Grellet, 1997). Les autres facteurs pouvant expliquer les anomalies de croissance et les

cassures des concrétions sont variés: gravité, vandalisme, passage d'animaux, subsidence, décompression, fluage et compaction de sédiments, intrusion de glace dans le réseau karstique, tectonique et glacio-tectonique (Forti, 1997; Gilli, 2005). Le nombre de ces facteurs, leur juxtaposition dans les cavités et la ressemblance de leurs effets sur les concrétions rendent finalement assez délicate l'interprétation des cassures et anomalies.

### 5.2 - DATATION D'ÉLÉMENTS PIÉGÉS ET DES ÉVÈNEMENTS ASSOCIÉS

Lors de leur croissance, les spéléothèmes peuvent incorporer des éléments de différentes origines. En datant la calcite qui les contient, un âge pourra être attribué à leur dépôt et parfois à l'événement qui leur est associé.

#### *Éruptions volcaniques :*

En fonction de la puissance de l'éruption et des courants atmosphériques, les cendres volcaniques peuvent parcourir des distances très variables. L'étude géochimique de ces particules peut permettre de déterminer leur origine (Juvigne & Gewalt, 1988). Les spéléothèmes enregistrent également les variations de concentration atmosphérique en aérosols sulfatés émis par l'activité volcanique (Frisia *et al.*, 2005b) ou anthropique (Frisia *et al.*, 2005a). Des refroidissements climatiques sont souvent associés aux pics d'activité volcanique explosive ainsi identifiés (Briffa *et al.*, 2004; Davi *et al.*, 2003; Frisia *et al.*, 2005b; Stuiver *et al.*, 1995).

#### *Inondations :*

Des particules d'argiles sont mises en suspension lors de l'inondation de la cavité et constituent des revêtements en surface des spéléothèmes submergés lors du retrait des eaux. Cette fine couche argileuse représentant l'événement peut être préservée dans la calcite lorsque la croissance du spéléothème reprend. Les stalagmites dont la croissance est continue pendant de longues périodes peuvent ainsi contenir un enregistrement détaillé des rythmes d'inondations (Dorale *et al.*, 2005).

#### *Déforestation, agriculture et pâturage :*

Les déforestations peuvent avoir diverses origines, notamment le climat (fort refroidissement ou sécheresse durable), les incendies naturels ou provoqués (*e.g.* essartage) ou le déboisement pour le chauffage, la construction, la fabrication de charbon ou la libération d'espace de pâture. Elles sont généralement suivies d'une déstabilisation du sol et d'une érosion accentuée. De même, l'agriculture et le surpâturage ont tendance à augmenter l'érosion des sols. Les particules fines sont emportées en suspension dans les eaux de ruissellement ou sont lessivées par les percolations vers les vides hypogés. Ainsi, les spéléothèmes peuvent être davantage pollués par de fines particules détritiques en période de déstabilisation du sol (Jeannin *et al.*, 2005). Dans une stalagmite du



Vercors (Choranche), la pression humaine sur le milieu entre 1300 et 1900 environ a été mise en évidence par l'étude des inclusions d'argile et de charbon ainsi que des caractéristiques de la fabrique cristalline (Perrette, 2000; Perrette *et al.*, 1997a). Cette pression consistait en des défrichements par essartage déstabilisant le sol, de l'activité charbonnière et le fonctionnement de forges à canons et d'autres industries écoulant le charbon produit.

#### **Fréquentation de la cavité par les hommes :**

Des charbons et composés organiques provenant de la combustion de bois dans des foyers à l'intérieur de la cavité, peuvent être redéposés en surface de spéléothèmes (Gradziński *et al.*, 2003). Dans la mesure où ces particules sont déposées secondairement sur les spéléothèmes, il n'est pas possible d'associer une lamelle de ces dépôts à un événement d'occupation de la cavité, ni d'être sûr de leur âge (à moins de pouvoir dater directement les charbons par  $^{14}\text{C}$ ).

En revanche, la suie produite par des foyers ou des torches se dépose directement par voie aérienne et lorsqu'elle est retrouvée dans des spéléothèmes (ou sur les parois recouvertes de calcite), elle témoigne d'un épisode de fréquentation (Brochier, 1997; Genty *et al.*, 1997b).

Des particules de manganèse ont également été retrouvées dans des spéléothèmes, vraisemblablement déposées lors de la réalisation d'œuvres pariétales par les hommes préhistoriques (stalagmite de la grotte de Villars; Genty *et al.*, 1997b).

#### **Vestiges archéologiques ou paléontologiques :**

Lorsqu'il ne s'agit plus seulement de particules témoinnant indirectement d'une activité humaine ou animale mais de vestiges, les concrétionnements servent encore souvent à leur attribuer un âge. Si les vestiges sont piégés dans un spéléothème en cours de formation, la datation de la calcite de part et d'autre des objets permet de cerner avec une grande fiabilité l'âge du dépôt (Blackwell & Schwarcz, 1986; Schwarcz *et al.*, 1979). Cette méthode est d'autant plus appréciable qu'elle n'est pas destructive pour l'objet daté et que la datation Th/U par TIMS ou MC-ICPMS peut s'appliquer sur de petites quantités de calcite, jusqu'à environ 500 ka. En revanche, lorsque les vestiges sont distinctement postérieurs, antérieurs ou intercalés entre des épisodes de concrétionnement (*e.g.* planchers stalagmitiques dans une stratigraphie; voile de calcite recouvrant des œuvres pariétales), la datation des spéléothèmes permet de leur attribuer un âge relatif (*e.g.* Blackwell *et al.*, 1983; Couchoud, 2006; Falguères *et al.*, 2004; Lisker *et al.*, 2007; Plagnes *et al.*, 2003; Shen *et al.*, 2007). Cette approche peut néanmoins donner des résultats très satisfaisants, d'autant qu'elle est parfois la seule applicable ou la plus fiable. Enfin, en datant des concrétions formées sur des remplissages sédimentaires obstruant l'accès à des vestiges archéologiques ou à des représentations pariétales, un âge minimum peut être donné à la fréquentation de la cavité (*e.g.* grotte Chauvet; Genty *et al.*, 2005).

### 5.3 - PALÉOMAGNÉTISME

Les spéléothèmes peuvent contenir en petite quantité des grains de magnétite, commune dans tous les environnements, ou d'autres minéraux magnétiques plus rares. Lorsqu'ils se déposent, ces grains s'orientent (en déclinaison et inclinaison) vers les pôles magnétiques terrestres. Dans les spéléothèmes, cette position est ensuite préservée par la croissance cristalline (Latham *et al.*, 1979). Les spéléothèmes qui contiennent suffisamment de matériel pour être mesuré par magnétométrie sont les plus « sales » (*i.e.* riches en particules détritiques; Ford, 1997). En principe, le paléomagnétisme des spéléothèmes, associé à des datations Th/U, pourrait maintenant être utilisé pour étudier le comportement du champ magnétique terrestre de manière détaillée durant les derniers 500 ka (Ford, *op. cit.*). Cependant, cette méthode présente des inconvénients (Latham *et al.*, 1989):

- la résolution peut varier au cours de l'enregistrement avec la vitesse de croissance du spéléothème; elle dépend également de l'épaisseur de l'échantillon;
- les âges et les taux de croissance calculés dépendent de la qualité des datations Th/U (problèmes associés aux pollutions par des détritiques, à la pauvreté en uranium, etc.);
- en général, il n'est pas possible d'avoir des enregistrements continus très longs.

Par exemple, les tests réalisés à la grotte de Villars sur un carottage de plancher et une stalagmite montrent qu'un signal n'est détectable qu'à proximité des dépôts argileux, c'est à dire dans les zones les moins propices à des datations Th/U de qualité (D. Genty, comm. pers.). En revanche, contrairement à la plupart des dépôts sédimentaires, les stalagmites ne semblent pas être sujettes à des « erreurs » dépositionnelles et post-dépositionnelles. Cette méthode semble donc complémentaire à l'utilisation de séquences sédimentaires pour l'étude des variations séculaires du paléomagnétisme (Latham *et al.*, *op. cit.*). Enfin, l'enregistrement du paléomagnétisme d'un spéléothème peut permettre de le dater s'il est possible d'identifier des événements caractéristiques et de les comparer à une courbe de référence régionale datée par Th/U (Latham *et al.*, 1986; Latham *et al.*, 1982).

## 6 - CONCLUSION

Les spéléothèmes constituent des archives paléoenvironnementales remarquables pour le milieu terrestre. En effet:

- ils sont largement répartis sur les continents;
- ils sont souvent bien préservés dans le milieu endokarstique;
- ils peuvent être datés précisément par des méthodes radiométriques, jusqu'à environ 500 ka par la méthode U-Th ou plusieurs millions d'années par la méthode U-Pb;
- ils préservent une grande variété d'indicateurs sur le contexte climatique et environnemental de leur formation,

notamment: distribution et intensité des concrétionnements, pétrographie (minéralogie, lamination, porosité, fabriques cristallines), éléments traces et mineurs, rapports isotopiques de l'uranium et du strontium ou de l'oxygène et du carbone (ces derniers font l'objet d'un autre article, dans ce numéro), luminescence et pollens piégés;

– ils peuvent fournir des informations variées sur les paléoclimats, la végétation, l'hydrologie, le niveau marin, l'évolution du paysage, les actions humaines, etc.;

– ils permettent d'aborder les variations paléoenvironnementales à long terme, grâce à leur croissance continue et durable, mais également à très haute résolution temporelle (jusqu'à l'échelle saisonnière);

– enfin, dans certains cas, ils permettent de dater indirectement des événements sismiques, des vestiges archéologiques, des épisodes sédimentaires ou karstiques, etc.

Les spéléothèmes procurent donc des informations précieuses pour mieux connaître les paléoenvironnements continentaux à l'échelle régionale ou globale et à différentes échelles de temps. Ces archives peuvent ainsi contribuer à une meilleure appréhension des milieux de vie des populations préhistoriques. De plus, leurs enregistrements peuvent permettre d'alimenter et de tester les modèles climatiques de circulation générale et de mettre en relief des diachronismes entre les différentes composantes du système climatique. Ils peuvent être utilisés pour améliorer le calage chronologique des événements climatiques enregistrés par les carottes marines (en particulier au-delà de la limite de datation par le  $^{14}\text{C}$ ) et par les carottes de glace (au delà des limites du comptage des lamines annuelles), ainsi que de tous les enregistrements qui s'appuient sur ces chronologies.

## REMERCIEMENTS

Je remercie vivement Dominique Genty, Russell Drysdale et deux relecteurs anonymes pour leurs commentaires constructifs.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ATKINSON T.C., 1983 - Growth mechanisms of speleothems in Castleguard Cave, Columbia Icefields, Alberta, Canada. *Arctic and Alpine Research*, **15**, 523-536.
- AYALON A., BAR-MATTHEWS M., & KAUFMAN A., 1999 - Petrography, strontium, barium and uranium concentrations, and strontium and uranium isotope ratios in speleothems as palaeoclimatic proxies: Soreq Cave, Israel. *The Holocene*, **9** (6), 715-722.
- AYLIFFE L.K., MARIANELLI P.C., MORIARTY K.C., WELLS R.T., MCCULLOCH M.T., MORTIMER G.E., & HELLSTROM J.C., 1998 - 500 ka precipitation record from southeastern Australia: Evidence for interglacial relative aridity. *Geology*, **26** (2), 147-150.
- BAKALOWICZ M., 1995 - La zone d'infiltration des aquifères karstiques. Méthodes d'étude. Structure et fonctionnement. *Hydrogéologie*, **4**, 3-21.
- BAKER A., SMART P.L., EDWARDS R.L., & RICHARDS D.A., 1993a - Annual growth banding in a cave stalagmite. *Nature*, **364**, 518-520.
- BAKER A., SMART P.L., & FORD D.C., 1993b - Northwest European palaeoclimate as indicated by growth frequency variations of secondary calcite deposits. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **100** (3), 291-301.
- BAKER A., BARNES W., & SMART L., 1996a - Luminescence and discharge variations in stalagmite drip waters (Bristol, England). In S.E. Lauritzen (ed.), *Climate Change: the Karst record*. Proceeding of the symposium in Bergen, Norway, August 1<sup>st</sup>-4<sup>th</sup> 1996, Karst Waters Institute, Special Publication n°2, 4-6.
- BAKER A., BARNES W.L., & SMART P.L., 1996b - Speleothem luminescence intensity and spectral characteristics: signal calibration and a record of palaeovegetation change. *Chemical Geology*, **130**, 65-76.
- BAKER A., SMART P.L., & EDWARDS R.L., 1996c - Mass spectrometric dating of flowstones from Stump Cross caverns and Lancaster Hole, Yorkshire: paleoclimate implications. *Journal of Quaternary Science*, **11** (2), 107-114.
- BAKER A., BARNES W.L., & SMART P.L., 1997 - Variations in the discharge and organic matter content of stalagmite drip waters in Lower Cave, Bristol. *Hydrological Processes*, **11**, 1541-1555.
- BAKER A., GENTY D., DREYBRODT W., BARNES W.L., MOCKLER N.J., & GRAPES J., 1998 - Testing theoretically predicted stalagmite growth rate with recent annually laminated samples: Implications for past stalagmite deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62** (3), 393-404.
- BAKER A., CASELDINE C.J., GILMOUR M.A., CHARMAN D., PROCTOR C.J., HAWKESWORTH C.J., & PHILLIPS N., 1999 - Stalagmite luminescence and peat humification records of palaeo-moisture for the last 2,500 years. *Earth and Planetary Science Letters*, **165**, 157-162.
- BAKER A., & GENTY D., 1999 - Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters. *Journal of Hydrology*, **217**, 19-34.
- BAKER A., GENTY D., & FAIRCHILD I.J., 2000 - Hydrological characterisation of stalagmite dripwaters at Grotte de Villars, Dordogne, by the analysis of inorganic species and luminescent organic matter. *Hydrology and Earth System Sciences*, **4** (3), 439-449.
- BALDINI J.U.L., MCDERMOTT F., & FAIRCHILD I.J., 2002 - Structure of the 8200-year cold event revealed by a speleothem trace element record. *Science*, **296**, 2203-2206.
- BANNER J.L., MUSGROVE M.L., 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.
- BAR-MATTHEWS M., MATTHEWS A., & AYALON A., 1991 - Environmental controls of speleothem mineralogy in a karstic dolomitic terrain (Soreq Cave, Israel). *Journal of Geology*, **99**, 189-207.
- BAR-MATTHEWS M., AYALON A., KAUFMAN A., & WASSERBURG G.J., 1999 - The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq cave, Israel. *Earth and Planetary Science Letters*, **166**, 85-95.
- BAR-MATTHEWS M., & AYALON A., 2002 - Climate reconstruction from Speleothems in the Eastern Mediterranean region. *First ESF-HOLLVAR workshop, Combining climate proxies*, Lammi Biological Station, Finland, April 17-20<sup>th</sup> 2002.
- BARD E., ANTONIOLI F., & SILENZI S., 2002 - Sea-level during the penultimate interglacial period based on a submerged stalagmite from Argentarola Cave (Italy). *Earth and Planetary Science Letters*, **196**, 135-146.
- BARTON H.A., SPEAR J.R., & PACE N.R., 2001 - Microbial life in the underworld: biogenicity in secondary mineral formations. *Geomicrobiology Journal*, **18**, 359-368.
- BASKARAN M., & ILIFFE T.M., 1993 - Age determination of recent cave deposits using excess  $^{210}\text{Pb}$  - a new technique. *Geophysical Research Letters*, **20**, 603-606.
- BASTIN B., 1978 - L'analyse pollinique des stalagmites: une nouvelle possibilité d'approche des fluctuations climatiques du Quaternaire. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **101**, 13-19.
- BASTIN B., 1982 - Premier bilan de l'analyse pollinique de stalagmites holocènes en provenance de grottes belges. *Revue Belge de Géographie*, **106**, 87-97.
- BASTIN B., 1990 - L'analyse pollinique des concrétions stalagmitiques: méthodologie et résultats en provenance des grottes belges. *Karstologia Mémoires*, **2**, 3-10.
- BASTIN B., & QUINIF Y., 1993 - Une fin d'interglaciaire: le plancher stalagmitique de Feluy. La transition entre les stades isotopiques 5 et 4. *Speleochronos*, **5**, 19-23.
- BERTAUX J., SONDAG F., SANTOS R., SOUBIÈS F., CAUSSE C., PLAGNES V., LE CORNEC F., & SIEDEL A., 2002 - Paleoclimatic record of speleothems in a tropical region: study of laminated sequences from a Holocene stalagmite in Central-West Brazil. *Quaternary International*, **89**, 3-16.

- BISCHOFF J.L., 1968** - Kinetics of calcite nucleation: Magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis. *Journal of Geophysical Research*, **73**, 3315-3322.
- BISCHOFF J.L., & FYFE W.S., 1968** - Catalysis, inhibition and the calcite-aragonite problem. 1. The aragonite-calcite transformation. *American Journal of Science*, **266**, 65-79.
- BLACKWELL B., SCHWARCZ H.P., & DEBENATH A., 1983** - Absolute dating of hominids and paleolithic artifacts of the cave of La Chaise-de-Vouthon (Charente), France. *Journal of Archaeological Science*, **10**, 493-513.
- BLACKWELL B., & SCHWARCZ H.P., 1986** - U-series analyses of the lower Travertine at Ehringsdorf, DDR. *Quaternary Research*, **25** (2), 215-222.
- 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.
- BRIFFA K.R., OSBORN T.J., & SCHWEINGRUBER F.H., 2004** - Large-scale temperature inferences from tree rings: a review. *Global and Planetary Change*, **40**, 11-26.
- BROCHIER J.E., 1997** - Couches archéologiques ou "sols d'habitat"? Quelques observations micro-chronologiques dans un abri-sous-roche pyrénéen. *International Workshop on Archaeological Soil Micromorphology*, Basel-Augst, 23-24 of August, abstract.
- BROECKER W.S., OLSON E.A., & ORR P.C., 1960** - Radiocarbon measurements and annual rings in cave formations. *Nature*, **185**, 93-94.
- BROOK G.A., FOLKOFF M.E., & BOX E.O., 1983** - A world model of soil carbon dioxide. *Earth Surface Processes and Landforms*, **8**, 79-88.
- BUI-THI MAI M., & GIRARD M., 1988** - Apports actuels et anciens de pollens dans la grotte de Foissac (Aveyron, France). *Publication de l'Institut français de Pondichéry*, **25**, 43-53.
- BURNEY D.A., & BURNEY L.P., 1993** - Modern pollen deposition in cave sites: experimental results from New York State. *New Phytologist*, **124** (3), 523-535.
- BURNEY D.A., BROOK G.A., & COWART J.B., 1994** - A Holocene pollen record for the Kalahari Desert of Bostwana from a U-series dated speleothem. *The Holocene*, **4**, 225-232.
- BURTON E.A., & WALTER L.M., 1987** - Relative precipitation rates of aragonite and Mg calcite from seawater: temperature or carbonate ion control? *Geology*, **15**, 111-114.
- BURTON E.A., & WALTER L.M., 1991** - The effects of  $P_{CO_2}$  and temperature on magnesium incorporation in calcite in seawater and  $MgCl_2$ - $CaCl_2$  solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 77-785.
- CABROL P., 1978** - Contribution à l'étude du concrétionnement carbonaté des grottes du sud de la France, morphologie, genèse, diagenèse. Centre d'Etudes et de Recherches Géologiques et Hydrogéologiques, Mémoires, Montpellier, 275 p.
- CACCHIO P., CONTENTO R., ERCOLE C., CAPPUCIO G., MARTINEZ M.P., & LEPIDI A., 2004** - Involvement of microorganisms in the formation of carbonate speleothems in the Cervo cave (L'Aquila-Italy). *Geomicrobiology Journal*, **21** (8), 497-550.
- CHARMAN D.J., CASELDINE C., BAKER A., GEAREY B., HATTON J., & PROCTOR C., 2001** - Paleohydrological records from peat profiles and speleothems in Sutherland, Northwest Scotland. *Quaternary Research*, **55**, 223-234.
- CHEN J.H., EDWARDS R.L., & WASSERBURG G.J., 1992** - Mass spectrometry and application to uranium-series disequilibrium. In M. Ivanovich & R.S. Harmon (eds.), *Uranium-Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*. Clarendon Press, Oxford, 174-206.
- CHENG H., EDWARDS R.L., MURRELL M.T., & BENJAMIN T.M., 1998** - Uranium-thorium-protactinium dating systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62** (21/22), 3437-3452.
- CHRISTIAN G.D., 1994** - Analytical chemistry, 5<sup>th</sup> edn. Wiley, New York, 812 p.
- CLIFF R.A., MEYER M., & SPÖTL C., 2005** - Extending the dated continental climate record: U-Pb ages on speleothems from high-Alpine caves. *EGU General Assembly*, Vienna, Austria, 24-29 April 2005. Geophysical Research Abstracts, **7**.
- CONDOMINES M., & RIHS S., 2006** - First  $^{226}Ra$ - $^{210}Pb$  dating of a young speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, **250**, 4-10.
- COUCHOUD I., 2006** - Etude pétrographique et isotopique de spéléothèmes du sud-ouest de la France formés en contexte archéologique. Contribution à la connaissance des paléoclimats régionaux du stade isotopique 5. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, Bordeaux, 346 p.
- COUCHOUD I., 2007** - Intérêt de l'analyse pétrographique des spéléothèmes pour les reconstitutions paléoenvironnementales. *Karstologia*, **50**, 9-18.
- DAVI N.K., JACOBY G.C., & WILES G.C., 2003** - Boreal temperature variability inferred from maximum latewood density and tree-ring width data, Wrangell Mountain region, Alaska. *Quaternary Research*, **60**, 252-262.
- DELANNOY J.J., PEIRY J.L., PERRETTE Y., & DESTOMBES J.L., 1999** - Articulation des aspects expérimentaux, théoriques et méthodologiques de l'étude d'un système karstique à des fins environnementales: le laboratoire de Choranche (Vercors-France). *Colloque européen-Karst 99*, Mende, 10-15 septembre 1999. Etudes de géographie physique, supplément n°XXVIII, 77-82.
- DELEUZE M., & BRANTLEY S.L., 1997** - Inhibition of calcite crystal growth by  $Mg^{2+}$  at 100°C and 100 bars: Influence of growth regime. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 1475-1485.
- DENNISTON R.F., GONZALES L.A., ASMEROM Y., SHARMA R.H., & REAGAN M.K., 2000** - Speleothem evidence for changes in Indian summer monsoon precipitation over the last ~2300 years. *Quaternary Research*, **53**, 196-202.
- DESTOMBES J.L., CORDONNIER M., GADAT J.Y., & DELANNOY J.J., 1997** - Periodic and aperiodic forcing of water flow through sodastraw stalactites (Choranche, Vercors, France). *Proceedings of the 6<sup>th</sup> Conference on Limestone Hydrology and Fissured Media*, Switzerland, 69-73.
- DORALE J.A., EDWARDS R.L., & ONAC B.P., 2002** - Stable isotopes as environmental indicators in speleothems. In Y. Daoxian & Z. Cheng (eds.), *Karst Processes and the Carbon Cycle, Final report of IGCP379*. Geological Publishing House, Beijing, China, 107-120.
- DORALE J.A., LEPLEY S., & EDWARDS R.L., 2005** - The ultimate flood recorder: flood-deposited sediments preserved in stalagmites. *EGU General Assembly 2005*, Vienna, Austria, 24-29 April 2005. Geophysical Research Abstracts, **7**, 09901.
- DRAKE J.J., & WIGLEY T.M.L., 1975** - The effect of climate on the chemistry of carbonate groundwater. *Water Resources Research*, **11**, 958-962.
- DRAKE J.J., 1980** - The effect of soil activity on the chemistry of carbonate groundwaters. *Water Resources Research*, **16**, 381-386.
- DREYBRODT W., 1980** - Deposition of calcite from thin films of natural calcareous solutions and the growth of speleothems. *Chemical Geology*, **29**, 89-105.
- DREYBRODT W., 1981** - The kinetics of calcite precipitation from thin films of calcareous solutions and the growth of speleothems: Revisited. *Chemical Geology*, **32**, 237-245.
- DREYBRODT W., 1982** - A possible mechanism for growth of calcite speleothems without participation of biogenic carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, **58** (2), 293-299.
- DUBOIS P., & GRELLET B., 1997** - Les concrétions des grottes enregistrent climats et séismes. *Pour la science*, **231**, 28-35.
- EDWARDS R.L., CHENG H., MURRELL M.T., & GOLDSTEIN S.J., 1997** - Protactinium-231 dating of carbonates by Thermal Ionization Mass Spectrometry: Implications for Quaternary climate change. *Science*, **276**, 782-786.
- EIKENBERG J., VEZZU G., ZUMSTEG I., BAJO S., RUETHI M., & WYSSLING G., 2001** - Precise two chronometer dating of Pleistocene travertine: The  $^{230}Th/^{234}U$  and  $^{226}Ra_{ex}/^{226}Ra$  (0) approach. *Quaternary Science Reviews*, **20**, 1935-1953.
- FAIRCHILD I.J., BORSATO A., TOOTH A.F., FRISIA S., HAWKESWORTH C.J., HUANG Y., MCDERMOTT F., & SPIRO B., 2000** - Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology*, **166**, 255-269.
- FAIRCHILD I.J., BAKER A., BORSATO A., FRISIA S., HINTON R.W., MCDERMOTT F., & TOOTH A.F., 2001** - Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems. *Journal of the Geological Society*, **158** (5), 831-841.
- FALGUÈRES C., & BAHAIN J.-J., 2002** - La datation par résonance paramagnétique électronique. In J.C. Miskovsky (ed.), *Géologie de la Préhistoire: méthodes, techniques, applications*. GEOPRE, Presses universitaires de Perpignan, Paris, 1209-1229.
- FALGUÈRES C., YOKOYAMA Y., SHEN G., BISCHOFF J.L., KU T.L., & DE LUMLEY H., 2004** - New U-series dates at the Caune de l'Arago, France. *Journal of Archaeological Science*, **31**, 941-952.
- FERNÁNDEZ-DÍAZ L., PUTNIS A., PRIETO M., & PUTNIS C.V., 1996** - The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium. *Journal of Sedimentary Research*, **66** (3), 482-491.
- FLEITMANN D., BURNS S.J., MUDELSEE M., KRAMERS J., NEFF U., MANGINI A., & MATTER A., 2002** - Climate recon-



- struction from speleothems in Southern Arabia. *First ESF-HOLLVAR workshop. Combining climate proxies*, Lammi Biological Station, Finland, April 17-20<sup>th</sup> 2002.
- FOLK R.L., 1974** - The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. *Journal of Sedimentary Research*, **44** (1), 40-53.
- FORD D., 1997** - Dating and paleo-environmental studies of speleothems. In C. Hill & P. Forti (eds.), *Cave minerals of the world*. 2<sup>nd</sup> edition edn, National Speleological Society, Inc., Huntsville, Alabama, 271-284.
- FORD D., & WILLIAMS P., 2007** - *Karst hydrogeology and geomorphology*. J. Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, 562 p.
- FORD T.D., & PEDLEY H.M., 1996** - A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth-Science Reviews* **41** (3-4), 117-175.
- FORTI P., 1997** - Speleothems and earthquakes. In C. Hill & P. Forti (eds.), *Cave minerals of the world*. 2<sup>nd</sup> edition edn, National Speleological Society, Inc., Huntsville, Alabama, 284-285.
- FRISIA S., BORSATO A., FAIRCHILD I.J., & MCDERMOTT F., 2000** - Calcite fabrics, growth mechanisms, and environment of formation in speleothems from the Italian Alps and Southwestern Ireland. *Journal of Sedimentary Research*, **70** (5), 1183-1196.
- FRISIA S., BORSATO A., FAIRCHILD I.J., MCDERMOTT F., & SELMO E.M., 2002** - Aragonite-calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): Environment, fabrics, and carbonate geochemistry. *Journal of Sedimentary Research*, **72**, 687-699.
- FRISIA S., 2003** - Le tessiture negli speleotemi. *Studi di Trenta Scienza Naturale, Acta geologica*, **80**, 85-94.
- FRISIA S., BORSATO A., PRETO N., & MCDERMOTT F., 2003** - Late Holocene annual growth in three Alpine stalagmites records the influence of solar activity and the North Atlantic Oscillation on winter climate. *Earth and Planetary Science Letters*, **216** (3), 411-424.
- FRISIA S., BORSATO A., FAIRCHILD I.J., & SUSINI J., 2005a** - Variations in atmospheric sulphate recorded in stalagmites by synchrotron micro-XU and XANES analyses. *Earth and Planetary Science Letters*, **235** (3-4), 729-740.
- FRISIA S., BORSATO A., SUSINI J., & SOMOGYI A., 2005b** - Climate forcings and their influence on Alpine history as reconstructed through the application of synchrotron-based X-ray microfluorescence on layered stalagmites. *Archaeometry*, **47**, 209-219.
- FROGLEY M.R., TZEDAKIS P.C., & HEATON T.H.E., 1999** - Climate variability in Northwest Greece during the Last Interglacial. *Science*, **285**, 1886-1889.
- FRUMKIN A., & STEIN M., 2004** - The Sahara-East Mediterranean dust and climate connection revealed by strontium and uranium isotopes in a Jerusalem speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, **217** (3-4), 451-464.
- GASCOYNE M., 1977** - Trace elements geochemistry of speleothems. *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Congress of Speleology*, Sheffield, England, 205-208.
- GASCOYNE M., BENJAMIN G.J., SCHWARCZ H.P., & FORD D.C., 1979** - Sea-level lowering during the Illinoian Glaciation: Evidence from a Bahama "blue hole". *Science*, **205**, 805-808.
- 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.
- GASCOYNE M., & FORD D.C., 1984** - Uranium series dating of speleothems, Part II. Results from the Yorkshire Dales and implications for cave development and quaternary climates. *Cave Science*, **11** (2), 65-85.
- GASCOYNE M., 1992** - Palaeoclimate determination from cave calcite deposits. *Quaternary Science Reviews*, **11**, 609-632.
- GENTY D., 1993** - Mise en évidence d'alternances saisonnières dans la structure interne des stalagmites. Intérêt pour la reconstitution des paléoenvironnements continentaux. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série II*, **317**, 1229-1236.
- GENTY D., 1994** - Corrélation entre l'épaisseur des lamines de deux stalagmites modernes et les données météorologiques. *Spéléochronos*, **6**, 35-40.
- GENTY D., BASTIN B., & EK C., 1994a** - Nouvel exemple d'alternances de lamines annuelles dans une stalagmite (Grotte de Dinant "la Merveilleuse", Belgique). *Spéléochronos*, **6**, 3-8.
- GENTY D., QUINIF Y., & DEFLANDRE G., 1994b** - Microséquences de lamines annuelles dans deux stalagmites du massif de Han-sur-Lesse (Belgique). *Spéléochronos*, **6**, 9-22.
- GENTY D., & QUINIF Y., 1996** - Annually laminated sequences in the internal structure of some belgian stalagmites - importance for paleoclimatology. *Journal of Sedimentary Research*, **66** (1), 275-288.
- GENTY D., BAKER A., & BARNES W., 1997a** - Comparaison entre les lamines luminescentes et les lamines visibles annuelles de stalagmites. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la terre et des planètes*, **325**, 193-200.
- GENTY D., DAUPHINY., DEFLANDRE G., & QUINIFY., 1997b** - Exemples de particules d'origine anthropique piégées dans les lamines de croissance de stalagmites - intérêt pour la reconstitution des environnements humains anciens. *Quaternaire*, **8** (2-3), 149-157.
- GENTY D., DEFLANDRE G., QUINIF Y., & VERHEYDEN S., 1997c** - Les lamines de croissance des spéléothèmes: origine et intérêt paléoclimatique. *Bulletin de la Société belge de Géologie*, **106**, 63-77.
- GENTY D., & MASSAULT M., 1997** - Bomb <sup>14</sup>C recorded in laminated speleothems: calculation of dead carbon proportion. *Radiocarbon*, **39** (1), 33-48.
- GENTY D., & MASSAULT M., 1999** - Intérêt de l'analyse <sup>14</sup>C en spectrométrie de masse par accélération (AMS) dans les spéléothèmes. *Spéléochronos*, **10**, 19-32.
- GENTY D., MASSAULT M., GILMOUR M., BAKER A., VERHEYDEN S., & KEPENS E., 1999** - Calculation of past dead carbon proportion and variability by the comparison of AMS <sup>14</sup>C and TMS U/Th ages on two Holocene stalagmites. *Radiocarbon*, **41** (3), 251-270.
- GENTY D., BAKER A., & VOKAL B., 2001a** - Intra- and inter-annual growth rate of modern stalagmites. *Chemical Geology*, **176**, 191-212.
- GENTY D., DIOT M.F., & O'YL W., 2001b** - Sources of pollen in stalactite drip water in two caves in southwest France. *Cave and Karst Science*, **28** (2), 59-66.
- GENTY D., BLAMART D., & GHALEB B., 2005** - Apport des stalagmites pour l'étude de la grotte Chauvet: datations absolues U/Th (TIMS) et reconstitution paléoclimatique par les isotopes stables de la calcite. *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, **102** (1), 45(62).
- GILLI E., 1995** - La spéléologie. Que sais-je ? *Presses Universitaires de France*, Paris, **709**, 127 p.
- 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**, 283-291.
- GOEDE A., MCCULLOCH M., MCDERMOTT F., & HAWKESWORTH C., 1998** - Aeolian contribution to strontium and strontium isotope variations in a Tasmanian speleothem. *Chemical Geology*, **149**, 37-50.
- GONZALES L.A., & LOHMANN K.C., 1988** - Controls on mineralogy and composition of spelean carbonates: Carlsbad Caverns, New Mexico. In N.P. James & P.W. Choquette (eds.), *Paleokarst*. Springer-Verlag, New York, 81-101.
- GONZALES L.A., CARPENTER S.J., & LOHMANN K.C., 1992** - Inorganic calcite morphology: roles of fluid chemistry and fluid flow. *Journal of Sedimentary Petrology*, **62** (3), 382-399.
- GORDON D., & SMART P.L., 1984** - Comments on "Speleothems, travertines and paleoclimates" by G.J. Henning, R. Grun, & K. Brunacker. *Quaternary Research*, **22**, 144-147.
- GORDON D., SMART P.L., FORD D.C., ANDREWS J.N., ATKINSON T.C., ROWE P.J., & CHRISTOPHER N.S.J., 1989** - Dating of Late Pleistocene Interglacial and Interstadial periods in the United Kingdom from speleothem growth frequency. *Quaternary Research*, **31**, 14-26.
- GOSLAR T., & HERCMAN H., 1988** - TL and ESR dating of speleothems and radioactive disequilibrium in the uranium series. *Quaternary Science Reviews*, **7**, 423-427.
- GOSLAR T., HERCMAN H., & PAZDUR A., 2000** - Comparison of U-series and radiocarbon dates of speleothems. *Radiocarbon*, **42** (3), 403-414.
- GRADZI?SKI M., GÓRNY A., PAZDUR A., & PAZDUR M.F., 2003** - Origin of black coloured laminae in speleothems from the Kraków-Wielun Upland, Poland. *Boreas*, **32** (3), 532-542.
- GUNN J., & TRUDGILL S.T., 1982** - Carbon dioxide production and concentrations in the soil atmosphere: A case study from New Zealand volcanic ash soils. *Catena*, **9**, 81-94.
- GVOZDETSKII N.A., 1967** - Occurrence of karst phenomena on the globe and problems of their typology. *Earth Research*, **21**, 98-127.
- HARMON R.S., FORD D.C., & SCHWARCZ H.P., 1977** - Interglacial chronology of the Rocky and Mackenzie Mountains based upon <sup>230</sup>Th-<sup>234</sup>U dating of calcite speleothems. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **14** (11), 2543-2552.
- HARMON R.S., SCHWARCZ H.P., & FORD D.C., 1978** - Late Pleistocene sea level history of Bermuda. *Quaternary Research*, **9** (2), 205-218.
- HELLSTROM J., & MCCULLOCH M., 2000** - Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New-Zealand speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, **179**, 287-297.

- HELLSTROM J., 2003 - Rapid and accurate U/Th dating using parallel ion-counting multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **18**, 1346-1351.
- HENNIG G.J., BANGERT U., HERR W., & FREUNDLICH J., 1980 - U-series dating of calcite formations in caves: recent results and a comparative study on age determinations via  $\text{Th}^{230}/\text{U}^{234}$ ,  $\text{C}^{14}$ , TL and ESR. *Review of Archaeometry*, **4**, 91-100.
- HENNIG G.J., GRÜN R., & BRUNNACKER K., 1983 - Speleothems, travertines, and paleoclimates. *Quaternary Research*, **20** (1), 1-29.
- HERCMAN H., & LAURITZEN S.E., 1996 - Comparison of speleothem dating by the TL, ESR,  $^{14}\text{C}$  and  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  methods. In S.E. Lauritzen (ed.), *Climate Change: The Karst Record, Proceedings of the symposium in Bergen, Norway*. Karst Waters Institute, Special Publication n°2, 47-50.
- HILL C., & FORTI P., 1997 - *Cave minerals of the world*. National Speleological Society, Huntsville, Alabama, 463 p.
- HOFFMANN D.L., PRYTULAK J., RICHARDS D.A., ELLIOTT T., COATH C.D., SMART P.L., & SCHOLZ D., 2007 - Procedures for accurate U and Th isotope measurements by high precision MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, **264**, 97-109.
- HOLLAND H.D., KIRSIPU T.V., HUEBNER J.S. & OXBURGH U.M., 1964 - On some aspects of the chemical evolution of cave waters. *Journal of Geology*, **72**, 36-67.
- HOLZKÄMPER S., MANGINI A., SPÖTL C., & MUDELSEE M., 2004 - Timing and progression of the Last Interglacial derived from a high alpine stalagmite. *Geophysical Research Letters*, **31**, L07201.
- HUANG Y., & FAIRCHILD I.J., 2001 - Partitioning of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65** (1), 47-62.
- HUANG Y.M., FAIRCHILD I.J., BORSATO A., FRISIA S., CASSIDY N.J., MCDERMOTT F., & HAWKESWORTH C.J., 2001 - Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chemical Geology*, **175**, 429-448.
- JAMES J.M., 1997 - Minor, trace, and ultra trace constituents of speleothems. In C. Hill & P. Forti (eds.), *Cave minerals of the world*. 2<sup>nd</sup> edn, National Speleological Society, Huntsville, Alabama, 236-237.
- JEANNIN P.Y., EICHENBERGER U., HESSENAUER M., & MEURY P.X., 2005 - Potential effects of agriculture on karst records, a preliminary outlook based on the Milandre test-site (JU, Switzerland). 3<sup>rd</sup> Swiss Geoscience Meeting, Zürich, 59-60.
- JUVIGNÉ E., & GEWELT M., 1988 - Téphra et dépôts de grottes: intérêt stratigraphique réciproque *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **111**, 135-140.
- KAUFMAN A., WASSERBURG G.J., PORCELLI D., BARMATTHEWS 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.
- KUCZUMOW A., GENTY D., CHEVALLIER P., NOWAK J., & RO C.U., 2003 - Annual resolution analysis of a SW-France stalagmite by X-ray synchrotron microprobe analysis. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **58** (5), 851-865.
- KUKLA G., MCMANUS J.F., ROUSSEAU D.D., & CHUINE I., 1997 - How long and how stable was the Last Interglacial? *Quaternary Science Reviews*, **16**, 605-612.
- LATHAM A.G., SCHWARCZ H.P., & FORD D.C., 1979 - Paleomagnetism of stalagmite deposits. *Nature*, **280**, 383-385.
- LATHAM A.G., SCHWARCZ H.P., FORD D.C., & PEARCE G.W., 1982 - The paleomagnetism and U-Th dating of three Canadian speleothems: evidence for the westward drift, 5.4-2.1 ka BP. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **19**, 1985-1995.
- LATHAM A.G., SCHWARCZ H.P., & FORD D.C., 1986 - The paleomagnetism and U-Th dating of Mexican stalagmite, DAS2. *Earth and Planetary Science Letters*, **79**, 195-207.
- LATHAM A.G., FORD D.C., SCHWARCZ H.P., & BIRCHALL T., 1989 - Secular variation from Mexican stalagmites: their potential and problems. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **56** (1-2), 34-48.
- LAURIOL B., FORD D.C., CINQ-MARS J., & MORRIS W.A., 1997 - The chronology of speleothem deposition in northern Yukon and its relationships to permafrost. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **34**, 902-911.
- LAURITZEN S.E., FORD D.C., & SCHWARCZ H.P., 1986 - Humic substances in speleothem matrix - paleoclimatic significance. *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Congress of Speleology*, **2**, 77-79.
- LAURITZEN S.E., LOVLIE R., MOE D., & OSTBYE E., 1990 - Paleoclimate deduced from a multidisciplinary study of a half-million-year-old stalagmite from Rana, Northern Norway. *Quaternary Research*, **34** (3), 306-316.
- LAURITZEN S.E., 1993 - Natural environment change in karst: The Quaternary record. *Catena Supplement*, **25**, 21-40.
- LAURITZEN S.E., HAUGEN J.E., LÖVLIE R., & GILJE-NIELSEN H., 1994 - Geochronological potential of isoleucine epimerization in calcite speleothems. *Quaternary Research*, **41** (1), 52-58.
- LAURITZEN S.E., 1995 - High-resolution paleotemperature proxy record for the Last Interglaciation based on Norwegian speleothems. *Quaternary Research*, **43** (2), 133-146.
- LI W.X., LUNDBERG J., DICKIN A.P., FORD D.C., SCHWARCZ H.P., MCNUTT R., & WILLIAMS D., 1989 - High-precision mass-spectrometric uranium-series dating of cave deposits and implications for palaeoclimate studies. *Nature*, **339**, 534-536.
- LISKER S., PORAT R., DAVIDOVICH U., ESHEL H., LAURITZEN S.E., & FRUMKIN A., 2007 - Late Quaternary environmental and human events at En Gedi, reflected by the geology and archaeology of the Moringa Cave (Dead Sea area, Israel). *Quaternary Research*, **68** (2), 203-212.
- LORENS R.B., 1981 - Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45** (4), 553-561.
- LUNDBERG J., & FORD D.C., 1994 - Late Pleistocene sea level change in the Bahamas from mass-spectrometric U-series dating of submerged speleothem. *Quaternary Science Reviews*, **13**, 1-14.
- LUNDBERG J., FORD D.C., & HILL C.A., 2000 - A preliminary U-Pb date on cave spar, Big Canyon, Guadalupe Mountains, New Mexico, USA. *Journal of Cave and Karst Studies*, **62**, 144-146.
- LUO X., REHKÄMPER M., LEE D.C., & HALLIDAY A.N., 1997 - High precision  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  measurements using energy-filtered ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **171**, 105-117.
- MAGRI D., & SADORI L., 1999 - Late Pleistocene and Holocene pollen stratigraphy at Lago di Vico, central Italy. *Vegetation History and Archaeobotany*, **8** (4), 247-260.
- MAIRE R., 1990 - *La haute montagne calcaire*. Association Française de Karstologie et Fédération Française de Spéléologie, La Ravoire, 731 p.
- MAIRE R., & POMEL S., 1994 - Karst geomorphology and environment. *Groundwater ecology*, Academic Press, 129-155.
- MASON R.A., & MARIANO A.N., 1990 - Cathodoluminescence activation in manganese-bearing and rare earth-bearing synthetic calcites. *Chemical Geology*, **88** (1-2), 191-206.
- MCGARRY S.F., & BAKER A., 2000 - Organic acid fluorescence: applications to speleothem palaeoenvironmental reconstruction. *Quaternary Science Reviews*, **19**, 1087-1101.
- MCGARRY S.F., & CASELDINE C., 2004 - Speleothem palynology: an undervalued tool in Quaternary studies. *Quaternary Science Reviews*, **23**, 2389-2404.
- 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.
- MOORE G.W., 1952 - Speleothem, a new cave term. *The National Speleological Society News*, **10** (6), 2.
- MORSE J.W., & BENDER M.L., 1990 - Partition coefficients in calcite: Examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems. *Chemical Geology*, **82**, 265-277.
- MUCCI A., & MORSE J.W., 1983 - The incorporation of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47** (2), 217-233.
- MUCCI A., 1987 - Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitation from seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 1977-1984.
- MUSGROVE M.L., & BANNER J.L., 2004 - Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards Aquifer, central Texas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68** (5), 1007-1020.
- NIGGEMANN S., MANGINI A., RICHTER D.K., & WURTH G., 2003 - A paleoclimate record of the last 17,600 years in stalagmites from the B7 cave, Sauerland, Germany. *Quaternary Science Reviews*, **22**, 555-567.
- ONAC B.P., & LAURITZEN S.E., 1996 - The climate of the last 150,000 years recorded in speleothems: preliminary results from North-Western Romania. *Theoretical and Applied Karstology*, **9**, 9-21.
- PAQUEREAU M.M., 1976 - Flores des deux derniers interglaciaires dans le Sud-Ouest de la France. *L'Anthropologie*, **80** (2), 201-228.
- PAQUETTE J., & REEDER R.J., 1995 - Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59** (4), 735-749.



- PENTECOST A., & VILES H., 1994 - A review and reassessment of travertine classification. *Géographie physique et Quaternaire*, **48** (3), 305-314.
- PERRETTE Y., DELANNOY J.-J., GENTY D., DESTOMBES J.-L., & QUINIF Y., 1997a - Enregistrement de l'activité charbonnière dans les spéléothèmes de Choranche (Vercors, France). *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Congress of Speleology*, La Chaux-de-Fonds, **1**, 61-64.
- PERRETTE Y., GENTY D., DESTOMBES J.-L., DELANNOY J.-J., & QUINIF Y., 1997b - Characterisation of speleothem crystalline fabrics by spectroscopic and digital image processing methods. *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Congress of Speleology*, La Chaux-de-Fonds, **1**, 257-260.
- PERRETTE Y., 1998 - La validité spatiale des informations contenues dans la structure interne des spéléothèmes. *Etudes de Géographie Physique*, Supplément au n° XXVII, 35-44.
- PERRETTE Y., DELANNOY J.-J., & DESTOMBES J.-L., 1999 - Stratigraphic, image processing and spectroscopic studies of some stalagmitic samples from the Vercors (France): preliminary results. *Colloque européen - Karst 99, Mende, 10-15 septembre 1999. Etudes de Géographie Physique*, Supplément au n°XXVIII, 151-156.
- PERRETTE Y., 2000 - Etude de la structure interne des stalagmites : contribution à la connaissance géographique des évolutions environnementales du Vercors (France). *Développement et application d'une approche multiparamètre des archives stalagmitiques*. Thèse de Doctorat, Université de Savoie, Chambéry, 324 p.
- PERRETTE Y., DELANNOY J.-J., BOLVIN H., CORDONNIER M., DESTOMBES J.-L., ZHILINSKAYA E.A., & ABOUKAIS A., 2000 - Comparative study of stalagmite sample by stratigraphy, laser induced fluorescence spectroscopy, EPR spectrometry and reflectance imaging. *Chemical Geology*, **162** (3-4), 221-243.
- 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**, 193-208.
- PILCHER J.R., 2002 - The use of tephra in linking stratigraphic sequences between sites and archives. *First ESF-HOLLVAR workshop, Combining climate proxies*, Lammi Biological Station, Finland, April 17-20<sup>th</sup> 2002.
- PLAGNES V., CAUSSE C., FONTUGNE M., VALLADAS H., CHAZINE J.-M., & FAGE L.-H., 2003 - Cross dating (Th/U-<sup>14</sup>C) of calcite covering prehistoric paintings in Borneo. *Quaternary Research*, **60** (2), 172-179.
- PONS-BRANCHU E., 2001 - Datation haute résolution de spéléothèmes (<sup>230</sup>Th/<sup>234</sup>U et <sup>226</sup>Ra/<sup>238</sup>U). *Application aux reconstitutions environnementales autour des sites du Gard et de Meuse / Haute Marne*. Thèse de Doctorat, Université d'Aix-Marseille 3, 216 p.
- PROCTOR C.J., BAKER A., BARNES W.L., & GILMOUR M.A., 2000 - A thousand year speleothem proxy record of North Atlantic climate from Scotland. *Climate Dynamics*, **16** (10), 815-820.
- PRZYBYLOWICZ W., SCHWARCZ H.P., & LATHAM A.G., 1991 - Dirty calcites 2. Uranium-series dating of artificial calcite-detritus mixtures. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, **86** (2), 161-178.
- QUINIF Y., GENTY D., & MAIRE R., 1994 - Les spéléothèmes : un outil performant pour les études paléoclimatiques. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **165** (6), 603-612.
- QUINIF Y., & MAIRE R., 1998 - Pleistocene deposits in Pierre Saint-Martin Cave, French Pyrenees. *Quaternary Research*, **49**, 37-50.
- RAILSBACK L.B., BROOK G.A., CHEN J., KALIN R., & FLEISHER C.J., 1994 - Environmental controls on the petrology of a late Holocene speleothem from Botswana with annual layers of aragonite and calcite. *Journal of Sedimentary Research*, **A64** (1), 147-155.
- REEDER R.J., 1983 - Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. *Review of Mineralogy*, **11**, 1-47.
- REILLE M., & BEAULIEU J.L. de, 1995 - Long Pleistocene pollen records from the Praclaux crater, south-central France. *Quaternary Research*, **44**, 205-215.
- RICHARDS D.A., BOTTRELL S.H., CLIFF R.A., STROHLE K., & ROWE P.J., 1998 - U-Pb dating of a speleothem of Quaternary age. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62** (23-24), 3683-3688.
- RICHARDS D.A., & DORALE J.A., 2003 - Uranium-series chronology and environmental applications of speleothems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **52** (1), 407-460.
- RICHTER D.K., GOTTE T., NIGGEMANN S., & WURTH G., 2004 - REE3+ and Mn2+ activated cathodoluminescence in lateglacial and Holocene stalagmites of central Europe: evidence for climatic processes? *The Holocene*, **14** (5), 759-768.
- ROBERTS M.S., SMART P.L., & BAKER A., 1998 - Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, **154**, 237-246.
- ROBERTS M.S., SMART P.L., HAWKESWORTH C.J., PERKINS W.T., & PEARCE N.J.G., 1999 - Trace element variations in coeval Holocene speleothems from GB Cave, southwest England. *The Holocene*, **9** (6), 707-713.
- SALOMON J.N., 2000 - *Précis de karstologie*. Presses Universitaires de Bordeaux, Pessac, 250 p.
- SÁNCHEZ GOÑI M.F., TURON J.-L., EYNAUD F., SHACKLETON N.J., & CAYRE O., 2000 - Direct land/sea correlation of the Eemian, and its comparison with the Holocene: a high-resolution palynological record off the Iberian margin. *Geologie en Mijnbouw/Netherlands Journal of Geosciences*, **79** (2/3), 345-354.
- SCHWARCZ H.P., BLACKWELL B., GOLDBERG P., & MARKS A.E., 1979 - Uranium series dating of travertine from archaeological sites, Nahal Zin, Israel. *Nature*, **277** (5697), 558-560.
- SCHWARCZ H.P., GASCOYNE M., & HARMON R.S., 1982 - Applications of U-series dating to problems of Quaternary climate. In M. Ivanovich & R.S. Harmon (eds.), *Uranium-series disequilibrium - applications to environmental problems*. Oxford University Press, Oxford, 326-350.
- SCHWARCZ H.P., & LATHAM A.G., 1989 - Dirty calcites 1. Uranium-series dating of contaminated calcite using leachates alone. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, **80** (1), 35-43.
- SELF C.A., & HILL C.A., 2003 - How speleothems grow: an introduction to the ontogeny of cave minerals. *Journal of Cave and Karst Studies*, **65** (2), 130-151.
- SHEN G., WANG W., CHENG H., & EDWARDS R.L., 2007 - Mass spectrometric U-series dating of Laibin hominid site in Guangxi, southern China. *Journal of Archaeological Science*, **34** (12), 2109-2114.
- SHOPOV Y.Y., & DERMENDJIEV V., 1990 - Microzonality of luminescence of cave flowstones as a new indirect index of solar activity. *Comptes Rendus de l'Académie Bulgare des Sciences*, **43** (7), 9-12.
- SHOPOV Y.Y., FORD D.C., & SCHWARCZ H.P., 1994 - Luminescent microbanding in speleothems: high-resolution chronology and paleoclimate. *Geology*, **22**, 407-410.
- SHOPOV Y.Y., 2004 - Activators of luminescence in speleothems as source of major mistakes in interpretation of luminescent paleoclimatic records. *International Journal of Speleology*, **33** (1/4), 25-33.
- SMART P.L., SMITH B.W., CHANDRA H., ANDREWS J.N., & SYMONS M.C.R., 1988 - An intercomparison of ESR and uranium series ages for Quaternary speleothem calcites. *Quaternary Science Reviews*, **7**, 411-416.
- SPEER J.A., 1983 - Crystal chemistry and phase relations of orthorhombic carbonates. In R.J. Reeder (ed.), *Carbonates: Mineralogy and chemistry. Review in Mineralogy*. Mineralogy Society of America, Washington, **11**, 145-225.
- 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**, 507-518.
- SPÖTL C., MANGINI A., FRANK N., EICHSTÄDTER R., & BURNS S.J., 2002 - Start of the last interglacial period at 135 ka: Evidence from a high Alpine speleothem. *Geology*, **30** (9), 815-818.
- STUIVER M., GROOTES P.M., & BRAZIUNAS T.F., 1995 - The GISP2 d<sup>18</sup>O climate record of the past 16,500 years and the role of the sun, ocean, and volcanoes. *Quaternary Research*, **44**, 341-354.
- TAN M., BAKER A., GENTY D., SMITH C., ESPER J., & CAI B., 2006 - Applications of stalagmite laminae to paleoclimate reconstructions: Comparison with dendrochronology/climatology. *Quaternary Science Reviews*, **25** (17-18), 2103-2117.
- TERAKADO Y., & MASUDA A., 1988 - The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite. *Chemical Geology*, **69** (1-2), 103-110.
- TESORIERO A.J., & PANKOW J.F., 1996 - Solid solution partitioning of Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60** (6), 1053-1063.
- 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.
- TURON J.-L., LÉZINE A.-M., & DENÈFLE M., 2003 - Land-sea correlations for the last glaciation inferred from a pollen and dinocyst record from the Portuguese margin. *Quaternary Research*, **59** (1), 88-96.
- TZEDAKIS P.C., ANDRIEU V., BEAULIEU J.L. de, CROWHURST S., FOLLIERI M., HOOGHMISTRA H., MAGRI D., REILLE M., SADORI L., SHACKLETON N.J., & WIJMSTRA T.A., 1997 - Comparison of terrestrial and marine records of changing climate of the last 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, **150**, 171-176.



- VAKS A., BAR-MATTHEWS M., AYALON A., SCHILMAN B., GILMOUR M., HAWKESWORTH C., FRUMKIN A., KAUFMAN A., & MATTHEWS A., 2003** - Paleoclimate reconstruction based on the timing of speleothem growth and oxygen and carbon isotope composition in a cave located in the rain shadow in Israel. *Quaternary Research*, **59** (2), 182-193.
- VALLADAS H., & MERCIER N., 2005** - Les méthodes de la géochronologie. In O. Dutour, J.-J. Hublin & B. Vandermeersch (eds.), *Objets et méthodes en paléanthropologie*. Comité des Travaux Historiques et Scientifiques, 395-404.
- VAN BEYNEN P., BOURBONNIERE R., FORD D., & SCHWARCZ H.P., 2001** - Causes of colour and fluorescence in speleothems. *Chemical Geology*, **175** (3-4), 319-341.
- VANDYCKE S., & QUINIF Y., 1999** - Tectonique, contraintes et karst : implications génétiques. In P. Audra (ed.), *Karst 99*. Colloque européen, 10-15 septembre 1999, Grands Causses-Vercors. CAGEP, Université de Provence, supplément n° **XXVIII**, 199-204.
- 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**, 131-144.
- VERHEYDEN S., 2001** - *Speleothems as palaeoclimatic archives*. PhD thesis, Vrije Universiteit, Brussel, 131 p.
- WHITE W.B., 1981** - Reflectance spectra and color in speleothems. *National Speleological Society Bulletin*, **43**, 20-26.
- WHITE W.B., 1986** - Luminescence in cave calcite deposits: A current appraisal. *National Speleological Society Bulletin*, **48**, 40.
- WHITE W.B., 1988** - *Geomorphology and hydrology of karst terrains*. Oxford University Press, Oxford, 464 p.
- WHITE W.B., & BRENNAN E.S., 1989** - Luminescence of speleothems due to fluvic acid and other activators. *Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress of Speleology*, 212-214.
- WHITE W.B., 2004** - Paleoclimate records from speleothems in limestone caves. In I.D. Sasowsky & J. Mylroie (eds.), *Studies of cave sediments - Physical and chemical records of paleoclimate*. Kluwer Academic / Plenum publishers, New York, 135-175.
- WOILLARD G., 1979** - Abrupt end of the last interglacial s.s. in north-east France. *Nature*, **281**, 558-562.
- WOODHEAD J., HELLSTROM J., MAAS R., DRYSDALE R., ZANCHETTA G., DEVINE P., & TAYLOR E., 2006** - U-Pb geochronology of speleothems by MC-ICPMS. *Quaternary Geochronology*, **1** (3), 208-221.
- YANG J., CHEN J., AN Z., SHIELDS G., TAO X., ZHU H., JI J., & CHEN Y., 2000** - Variations in <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratios of calcites in Chinese loess: a proxy for chemical weathering associated with the East Asian summer monsoon. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **157**, 151-159.