



Quaternaire

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

vol. 19/4 | 2008
Volume 19 Numéro 4

Les isotopes stables de l'oxygène et du carbone dans les spéléothèmes : des archives paléoenvironnementales

Oxygen and Carbon Stable Isotopes in Speleothems as Palaeoenvironmental Recorders

Isabelle Couchoud



Édition électronique

URL : <http://journals.openedition.org/quaternaire/4532>
DOI : 10.4000/quaternaire.4532
ISSN : 1965-0795

Éditeur

Association française pour l'étude du quaternaire

Édition imprimée

Date de publication : 1 décembre 2008
Pagination : 275-291
ISSN : 1142-2904

Référence électronique

Isabelle Couchoud, « Les isotopes stables de l'oxygène et du carbone dans les spéléothèmes : des archives 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/4532> ; DOI : 10.4000/quaternaire.4532

LES ISOTOPES STABLES DE L'OXYGÈNE ET DU CARBONE DANS LES SPÉLÉOTHÈMES : DES ARCHIVES PALÉOENVIRONNEMENTALES



Isabelle COUCHOUD

RÉSUMÉ

Les spéléothèmes constituent des archives majeures des paléoclimats et paléoenvironnements terrestres notamment grâce à leurs enregistrements des variations isotopiques de l'oxygène et du carbone, situés dans un cadre chronologique fiable à l'aide de datations U-Th. De plus en plus étudiés au cours des dernières années, ces signaux isotopiques n'en demeurent pas moins complexes et leur interprétation doit s'appuyer sur une bonne connaissance des conditions de fractionnement isotopique lors de la précipitation et du contexte de formation des spéléothèmes. Cet article propose une revue bibliographique de l'utilisation des isotopes stables de l'oxygène et du carbone des spéléothèmes pour les reconstructions paléoclimatiques et paléoenvironnementales. Les processus physico-chimiques qui agissent de concert pour déterminer la composition isotopique de la calcite précipitée sont d'abord présentés. Puis les limites et incertitudes propres à l'interprétation de ces signaux isotopiques sont discutées ainsi que les moyens d'identification des perturbations du signal isotopique.

Mots-clés : isotopes stables, oxygène, carbone, spéléothème, paléoenvironnement, archive.

ABSTRACT

OXYGEN AND CARBON STABLE ISOTOPES IN SPELEOTHEMS AS PALAEOENVIRONMENTAL RECORDERS

Speleothems are regarded as major palaeoclimate and palaeoenvironmental archives, notably because of their records of oxygen and carbon isotopic variations, which are constrained in a reliable chronological framework with U-series dating. Increasingly studied, these isotopic signals are, however, complex and their interpretation must be based on a good knowledge of the isotopic fractionation conditions during calcite precipitation and of the context of speleothem formation. This paper presents a bibliographic review of the use of speleothem stable isotopes in palaeoclimate and palaeoenvironmental reconstruction. The physico-chemical processes that combine to determine the isotopic composition of the precipitated calcite are first presented. Then, the limits and uncertainties associated with the interpretation of these isotopic signals are discussed, along with the means by which to identify isotope signal disturbances.

Key-words: stable isotopes, oxygen, carbon, speleothem, palaeoenvironment, archive.

1 - INTRODUCTION

Les études paléoenvironnementales basées sur l'analyse des enregistrements isotopiques de l'oxygène et du carbone des spéléothèmes se développent à un rythme croissant depuis une quinzaine d'années. Ces archives continentales révèlent en effet un fort potentiel : 1) leur stratigraphie interne est bien définie et présente une haute résolution ; 2) elles peuvent être datées avec précision par des méthodes radiométriques, notamment par U-Th jusqu'à environ 500 ka ; 3) elles présentent une vaste répartition spatiale et temporelle ; 4) elles incorporent lors de leur croissance différents marqueurs environnementaux (géochimiques, organiques, pétrographiques, etc.) ; enfin, 5) elles sont protégées dans l'endokarst de la plupart des agents érosifs présents en surface.

Néanmoins, l'interprétation précise de leurs enregistrements isotopiques fait l'objet de discussions car les processus qui les contrôlent sont nombreux, complexes et dépendent des conditions locales (*e.g.* altitude, végétation, régime hydrologique, etc.).

Ainsi par exemple, tandis que l'on pensait initialement exploiter le $\delta^{18}\text{O}$ comme un marqueur des paléotempératures, il s'avère que son signal est généralement beaucoup plus complexe, influencé par différents facteurs au cours du cycle de l'eau. Inversement, tandis que le signal du $\delta^{13}\text{C}$ a souvent été délaissé par le passé, il est aujourd'hui de plus en plus souvent étudié car il fournit de précieuses informations paléoenvironnementales.

Cet article présente les processus qui affectent le fractionnement isotopique de l'oxygène et du carbone au cours de leur cheminement à travers l'hydrosphère,

l'atmosphère et la biosphère jusqu'à leur précipitation sous forme de calcite dans les spéléothèmes. Il ambitionne de mettre en relief à la fois les possibilités que l'analyse des enregistrements du $\delta^{18}\text{O}$ et du $\delta^{13}\text{C}$ dans les spéléothèmes offre pour les études paléoenvironnementales et les limites et incertitudes actuelles de cette approche, qui se traduisent par des besoins en termes de recherche.

2 - LES ISOTOPES STABLES : GÉNÉRALITÉS

Les isotopes sont des éléments chimiques de même numéro atomique Z (*i.e.* de même nom et de même position dans la classification de Mendeleïev) mais qui diffèrent par leur masse atomique A . C'est à dire qu'ils possèdent le même nombre de protons (Z) mais des nombres différents de neutrons (N), or $A = N + Z$.

Ainsi, l'oxygène a trois isotopes stables naturels, en proportions très différentes : ^{16}O (99,763 %), ^{17}O (0,0375 %) et ^{18}O (0,1995 %), dont les masses atomiques respectives sont 16, 17 et 18.

Le carbone a deux isotopes stables, ^{12}C (98,89 %) et ^{13}C (1,11 %) et un isotope radioactif, le ^{14}C , dont la demie vie de 5730 ± 40 ans en fait un outil de datation jusqu'à environ 50 ka B.P.

La composition isotopique des éléments légers dans les composés naturels montre des variations. Ces variations étant extrêmement faibles, elles sont exprimées en ‰ par rapport à une valeur standard. Par exemple, pour l'oxygène :

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{échantillon}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{standard}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{standard}}} \times 1000$$

La valeur de δ représente donc l'écart relatif par rapport au standard (*i.e.* $\delta = 0$ est par définition la valeur du standard).

Le standard utilisé pour mesurer la composition isotopique de l'oxygène de l'eau est le SMOW (*Standard Mean Ocean Water*; Craig, 1961a). L'IAEA (*International Atomic Energy Agency*) fournit un équivalent calibré grâce à ce standard, appelé VSMOW (pour *Vienna SMOW*). Pour mesurer la composition isotopique de l'oxygène et du carbone dans la calcite, le standard utilisé est le PDB (*Peedee Belemnite*: il s'agit de rostres de bélemnites issus de la formation crétaée de Peedee, en Caroline du Sud; Craig, 1957). Cette formation étant aujourd'hui épuisée, l'IAEA fournit un standard calibré par rapport au PDB appelé NBS19 (*National Bureau of Standards*). Le SMOW peut également être utilisé pour l'oxygène de la calcite, grâce à ces équations de conversion (Coplen *et al.*, 1983):

$$\delta^{18}\text{O}_c(\text{SMOW}) = 1,03091 \cdot \delta^{18}\text{O}_c(\text{PDB}) + 30,91$$

$$\delta^{18}\text{O}_c(\text{PDB}) = 0,97002 \cdot \delta^{18}\text{O}_c(\text{SMOW}) - 29,98$$

Les différences de composition isotopique sont dues au phénomène de fractionnement isotopique associé aux processus physiques (*e.g.* changement d'état) ou chimiques. Le fractionnement isotopique est lui-même lié aux propriétés physiques et chimiques des isotopes. Ainsi, l'énergie des molécules varie en fonction de l'énergie de

vibration de chaque isotope qui est inversement proportionnel au carré de sa masse. Les isotopes les plus légers ont donc une énergie de vibration plus forte. Par conséquent, les liens entre isotopes légers (*e.g.* ^{16}O – ^{16}O) sont plus faibles qu'entre isotopes lourds (*e.g.* ^{18}O – ^{18}O) et les molécules contenant des isotopes légers seront donc plus réactives que celles avec des isotopes lourds. Les isotopes légers vont se concentrer préférentiellement dans la phase la moins dense, c'est à dire dans la phase gazeuse plutôt que dans la phase liquide ou dans la phase liquide plutôt que dans la phase solide (Allègre & Michard, 1973; Faure, 1977; Hoefs, 1997).

Le fractionnement isotopique peut se produire dans deux situations :

- sous des conditions d'équilibre isotopique, par échanges d'isotopes. Ces échanges sont comparables aux réactions d'équilibre chimique. Par exemple, pour la cristallisation de la calcite dans l'eau à l'équilibre :



- sous l'influence de processus cinétiques. Ceux-ci dépendent des différences de vitesse de réaction des molécules et sont associés à des processus incomplets et unidirectionnels tels que l'évaporation, les réactions de dissociation, de diffusion et les réactions à médiation biologique (*e.g.* la photosynthèse).

Le facteur de fractionnement α est défini par le rapport entre les rapports isotopiques de deux composés chimiques :

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B$$

avec $R = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$ par exemple et A et B, les deux composés chimiques.

Il existe une relation entre les valeurs de α et δ . Pour des différences de δ inférieures à 20 entre deux composés, elle s'exprime comme suit (Friedman & O'Neil, 1977):

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \approx 1000 \times \ln \alpha_{A-B}$$

L'approximation suivante est plus facile à utiliser :

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \approx 1000(\alpha - 1)$$

Les facteurs de fractionnement dépendent de la température mais sont généralement indépendants vis à vis de la pression (Urey, 1947). Ils peuvent ainsi être employés comme géothermomètres. Si la réaction d'échange isotopique entre deux phases minérales a lieu en équilibre isotopique, le facteur de fractionnement peut être considéré comme une fonction linéaire de $1/T$ à basses températures (0-200°C) (Criss, 1991).

3 - LES ISOTOPES STABLES DE L'OXYGÈNE ET DU CARBONE DANS LA CALCITE

3.1 - OXYGÈNE

La composition isotopique de l'oxygène dans le carbonate de calcium déposé en équilibre avec le fluide précipitant dépend : 1) du $\delta^{18}\text{O}$ du fluide précipitant et 2) du fractionnement de l'oxygène entre l'eau et le carbonate de calcium, contrôlé par la température de précipitation.

Auteur	Intervalle de température	$1000\ln\alpha$	α (à 25°C)	$d\alpha/dT$ (‰/°C)
O'Neil <i>et al.</i> , 1969	0–500°C	$2,78 \times 10^6 \times T^{-2} - 3,39$ (avec T en °K)	1,02831	-0,247
Friedman et O'Neil, 1977	0–500°C	$2,78 \times 10^6 \times T^{-2} - 2,89$ (avec T en °K)	1,02882	-0,228
Tarutani <i>et al.</i> , 1969	0–25°C	28,1 (à 25°C) et 33,7 (à 0°C)	1,02850	-0,231
Kim et O'Neil, 1997	10–40°C	$18,03 \times 10^3 \times T^{-1} - 32,42$ (avec T en °K)	1,02846	-0,221

Tab. 1 : Coefficient de fractionnement isotopique de l'oxygène entre l'eau et la calcite d'après divers auteurs.

Tab. 1: Coefficient of oxygen isotopic fractionation between water and calcite determined by various authors.

Le coefficient de fractionnement entre l'eau et la calcite est d'environ 1,0285 à 25°C et varie d'environ -0,00022/°C entre 10 et 25°C (Kim & O'Neil, 1997; tab. 1). Ce coefficient est donné pour des solutions diluées de CaCO₃, proches des conditions naturelles.

Toutefois, les valeurs de α sélectionnées par Kim & O'Neil (1997) comme étant les plus proches de l'équilibre révèlent une variation équivalente à une incertitude de 2°C sur la reconstruction de température. Il convient donc d'employer cette formule avec précaution, d'autant que plusieurs auteurs ont noté une dépendance du coefficient de fractionnement à la concentration initiale et au pH de la solution et, peut-être, à la vitesse de précipitation (Kim & O'Neil, 1997; Tarutani *et al.*, 1969; Usdowski & Hoefs, 1993).

3.2 - CARBONE

La composition isotopique du carbone dans le carbonate de calcium inorganique déposé en équilibre avec le fluide précipitant dépend: 1) du $\delta^{13}\text{C}$ des espèces de carbonate présentes dans l'eau représentées par l'acide carbonique H₂CO₃, l'ion bicarbonate HCO₃⁻ et l'ion carbonate CO₃²⁻, et 2) du fractionnement entre le carbone inorganique dissout (DIC) et le carbonate de calcium. La composition isotopique du DIC est déterminée par la quantité et la composition de chaque espèce présente. Le fractionnement isotopique à l'équilibre du carbone dans le système CO₂-H₂O-CaCO₃ est beaucoup moins sensible à la température que celui de l'oxygène. Sur la base d'une compilation de données, Emrich *et al.* (1970) proposent:

$$1000\ln\alpha = 10,0 \text{ soit } \alpha = 1,010 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

et $d\alpha/dT = -0,06 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ entre 0 et 25°C.

Dulinski & Rozanski (1990) présentent des résultats semblables par une approche théorique. Pour Deines *et al.* (1974), l'impact de la température est encore plus faible:

$$1000\ln\alpha_{\text{calcite-HCO}_3^-} = 0,095 \times 10^6 \times T^{-2} + 0,90 \text{ (avec T en Kelvin),}$$

soit $\alpha = 1,002$ à 25°C et $d\alpha/dT = -0,008 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ entre 0 et 25°C.

Turner (1982) suggère que le fractionnement entre calcite et HCO₃⁻ est influencé par la vitesse de précipitation. Toutefois, d'autres auteurs ne confirment pas cette observation (Emrich *et al.*, 1970; Romanek *et al.*, 1992; Rubinson & Clayton, 1969).

4 - LES ISOTOPES STABLES DE L'OXYGÈNE ET DU CARBONE DANS L'ARAGONITE, LA DOLOMITE ET LA CALCITE MAGNÉSIIENNE

4.1 - ARAGONITE

Un calcul basé sur les fréquences de vibration observées prévoit un enrichissement en ¹⁸O et en ¹³C de l'aragonite par rapport à la calcite de quelques dixièmes de ‰ (O'Neil *et al.*, 1969). Pour l'oxygène, cela implique un léger fractionnement entre l'aragonite et la calcite avec un enrichissement en ¹⁸O de l'aragonite égal à 0,6 ‰ par rapport à la calcite déposée dans des conditions équivalentes (Tarutani *et al.*, 1969).

Pour le carbone, des fractionnements ($1000\ln\alpha$) aragonite-calcite égaux à +1,8 et +1,4 ont été observés expérimentalement par Rubinson & Clayton (1969) et Turner (1982) respectivement (*i.e.* un enrichissement en ¹³C de l'aragonite par rapport à la calcite égal à 1,8 ‰ et 1,4 ‰). Les calculs théoriques donnent cependant un fractionnement de +0,9 (Rubinson et Clayton, *op. cit.*).

4.2 - DOLOMITE

Pour l'oxygène, un fractionnement dolomite-calcite ($1000\ln\alpha$) de +4 à +7 à 25°C a été estimé par extrapolation à partir d'expériences à haute température (O'Neil & Epstein, 1966). Ces valeurs sont probablement valides pour les sédiments qui contiennent de la dolomite primaire en équilibre avec de la calcite syngénétique mais semblent trop hautes pour la dolomite secondaire en équilibre isotopique avec la calcite (Verheyden, 2001). Pour ce dernier cas, un fractionnement dolomite-calcite de +3,2 a été observé par McKenzie (1981).

Pour le carbone, d'après des données issues de calcite et de dolomite métamorphiques coexistantes, la dolomite serait enrichie d'environ 2,5 ‰ en ¹³C par rapport à la calcite (Sheppard & Schwarcz, 1970).

4.3 - CALCITE MAGNÉSIIENNE

Le ¹⁸O semble se concentrer dans la calcite magnésienne par rapport à la calcite pure précipitée sous des conditions équivalentes, selon une proportion égale à 0,06 ‰ par mole-% de MgCO₃ dans la calcite (Tarutani *et al.*, 1969).

5 - LES ISOTOPES STABLES DE L'OXYGÈNE ET DU CARBONE DANS LA BIOSPHERE

5.1 - OXYGÈNE

La végétation participe au fractionnement de l'oxygène des eaux de pluie essentiellement par le biais de l'évapotranspiration et, plus indirectement, de l'évaporation. Ainsi, une partie des précipitations est interceptée par la canopée où elle s'évapore et l'eau restante qui atteint finalement le sol est enrichie en ^{18}O . Parallèlement, l'intensité de l'évaporation dépend de la densité de végétation : lorsque la couverture végétale est moins développée, l'évaporation directe peut produire un fractionnement plus important (Gat, 1996). Par ailleurs, le prélèvement d'eau du sol par les racines ne semble pas fractionner l'oxygène, les changements de végétation n'affectent donc pas directement le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau du sol. En revanche, une couverture végétale dense peut entraîner une réduction de la recharge d'été en liaison avec une évapotranspiration importante. Le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux du sol se rapproche alors de celui des précipitations d'hiver (Yonge *et al.*, 1985).

5.2 - CARBONE

Lors de la photosynthèse, le fractionnement du carbone du CO_2 atmosphérique dépend du processus employé par la plante pour fixer le carbone (O'Leary, 1981).

Le parcours photosynthétique le plus commun et le plus primitif est le parcours C3 ou cycle de Calvin qui produit des molécules d'acide à 3 atomes de carbone. La composition isotopique des plantes C3 varie entre -23 et -35 ‰ avec une moyenne autour de -27 ‰ (PDB) (Cerling *et al.*, 1993; Deines, 1980; Smith & Epstein, 1971). Presque tous les arbres, la plupart des arbustes, des herbes et des pelouses de saison froide utilisent le parcours C3. Ces plantes sont mieux adaptées aux saisons de croissance plus fraîches et plus humides (Ode & Tieszen, 1980; fig. 1).

Le parcours photosynthétique C4 ou cycle de Hatch-Slack produit des acides à 4 atomes de carbone. Le $\delta^{13}\text{C}$ des plantes C4 varie entre -10 et -14 ‰ avec une moyenne autour de -13 ‰ pour les plantes modernes (Cerling *et al.*, 1993; Smith & Epstein, 1971). Les plantes C4 se trouvent dans une vingtaine de familles adaptées notamment aux fortes luminosités et au stress hydrique ; les plus abondantes sont les herbes et joncs de saison chaude. L'écosystème global actuel comporte une part importante de plantes C4, surtout dans les savanes tropicales, les prairies tempérées et les brousses de semi-désert (Cerling *et al.*, *op. cit.*). Les plantes C4 ont évolué pour tirer avantage de conditions environnementales chaudes et sèches (Ode & Tieszen, 1980). Le pourcentage de plantes C4 pour une région est bien corrélé aux températures minimales durant la saison de croissance (*i.e.* lorsque les températures minimales augmentent, le pourcentage de plantes C4 augmentent; Pearcy & Ehleringer, 1984; Teeri & Stowe, 1976). Dans les environnements tropicaux, où les variations saisonnières de température sont faibles, les plantes C4 dominent dans les sites chauds à basse altitude. Elles déclinent au profit des plantes C3 lorsque l'altitude augmente et la température diminue (Rundel, 1980; Tieszen *et al.*, 1979). De manière générale, elles déclinent aussi lorsque la latitude augmente (Amundson *et al.*, 1997). Les plantes C4 tirent également profit d'une diminution des précipitations totales et d'une augmentation de leur saisonnalité (Pack *et al.*, 2003). Par ailleurs, la photosynthèse des plantes C4 est favorisée par rapport à celle des C3 lorsque la concentration de CO_2 dans l'atmosphère est plus basse. Ce paramètre pourrait expliquer l'expansion de la biomasse des plantes C4 au Néogène (Cerling *et al.*, 1997; Cerling *et al.*, 1993; Cole & Monger, 1994; Ding & Yang, 2000; Quade & Cerling, 1995).

Le troisième parcours photosynthétique, CAM (pour *crassulean acid metabolism*) combine les caractéristiques des deux types de métabolisme précédents. Il en résulte donc des $\delta^{13}\text{C}$ intermédiaires. Les plantes CAM sont adaptées aux conditions de stress hydrique et de CO_2 et incluent beaucoup de succulentes (Cerling *et al.*, 1993).

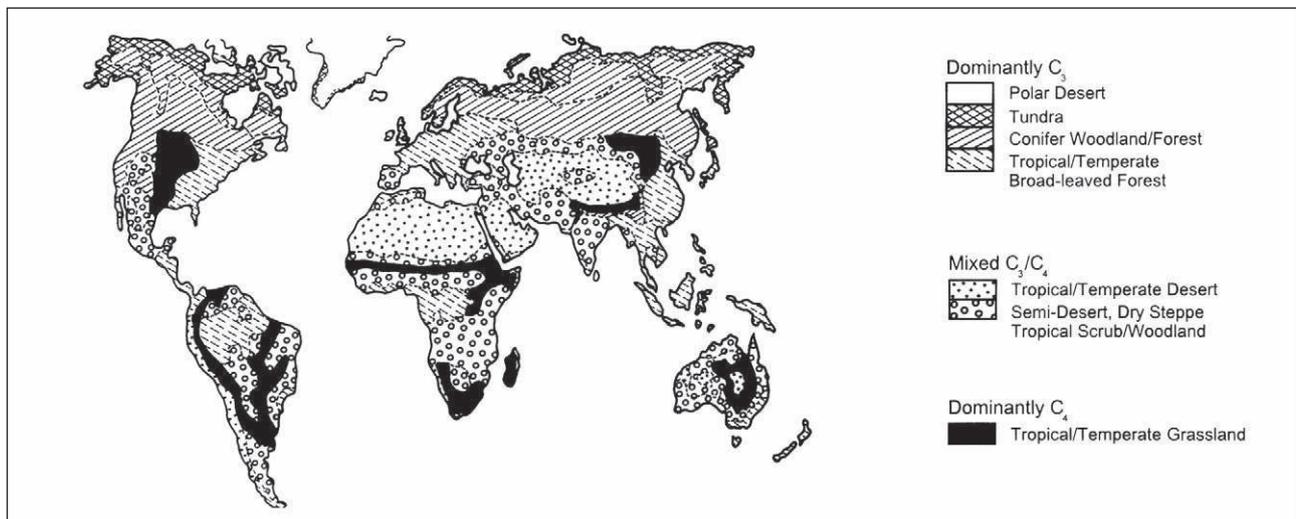


Fig. 1 : Distribution des écosystèmes majeurs dominés par la végétation de type C3 ou C4 (d'après Cerling & Quade, 1993).
Fig. 1: Distribution of the main ecosystems dominated by C3 or C4 vegetation (from Cerling & Quade, 1993).

6 - LES ISOTOPES STABLES DE L'OXYGÈNE DANS L'HYDROSPHÈRE ET DANS L'ATMOSPÈRE

6.1 - L'ATMOSPÈRE

L'oxygène atmosphérique a une composition isotopique assez constante avec un $\delta^{18}\text{O}$ de 23,5 ‰. Puisque le facteur de fractionnement pour l'échange d'isotopes d'oxygène entre l'eau et l'oxygène est quasiment égal à 1, l'oxygène atmosphérique n'est pas en équilibre avec l'hydrospère mais est fortement enrichi en ^{18}O . Cet enrichissement, appelé « effet de Dole », est probablement d'origine biologique, dû au prélèvement préférentiel de ^{16}O par la respiration des plantes et des animaux (Faure, 1977).

Le CO_2 atmosphérique a une valeur de $\delta^{18}\text{O}$ égale à 41 ‰. Le facteur de fractionnement pour l'échange d'isotopes d'oxygène entre le CO_2 et l'eau liquide à 25°C étant de 1,0407, cela indique qu'il est approximativement en équilibre isotopique avec l'océan mais pas avec l'oxygène atmosphérique (Faure, *op. cit.*).

6.2 - HYDROSPÈRE

Les pressions de vapeur à saturation des différentes molécules isotopiques d'eau sont inversement proportionnelles à leurs masses. Ainsi, $^1\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ a une pression de vapeur supérieure à celle de $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ ou $^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$ par exemple. Pour cette raison, la vapeur d'eau formée par évaporation d'eau liquide est enrichie en ^{16}O et en ^1H tandis que l'eau restante est enrichie en ^{18}O et ^2H (Faure, 1977). Le coefficient de fractionnement (α) de l'oxygène entre l'eau liquide et la vapeur est de 1,0092 à 25°C (Craig & Gordon, 1965). Puisque, par définition, l'océan actuel a une valeur de $\delta^{18}\text{O} = 0$ ‰ SMOW, la vapeur d'eau et la pluie associée auront des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ négatives.

La condensation de l'eau en équilibre avec la vapeur d'eau et son départ consécutif du nuage peut être décrit par le modèle de distillation de Rayleigh (Dansgaard, 1964; fig. 2):

$$\delta^{18}\text{O} = ((\delta^{18}\text{O})_0 + 1000) f^{\alpha-1} - 1000$$

où le $\delta^{18}\text{O}$ est celui de la vapeur restante et le $\delta^{18}\text{O}_0$ celui de la vapeur avant que la condensation ne commence; f est la fraction de vapeur restante et α est le coefficient de fractionnement isotopique (1,0092 à 25°C).

Ce modèle montre que le $\delta^{18}\text{O}$ de la vapeur restante diminue (*i.e.* est enrichi en ^{16}O) quand la condensation progresse et, en parallèle, le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations diminue également (fig. 2).

Le fractionnement isotopique lors de l'évaporation de l'eau des océans et lors de la condensation consécutive de la vapeur des nuages se traduit par un appauvrissement des eaux douces en ^{18}O et ^2H par rapport à l'eau de mer. Sur la base d'un grand nombre d'analyses d'eaux météoriques collectées à différentes latitudes, Craig (1961b) a montré qu'il existait une relation linéaire entre le $\delta^{18}\text{O}$ et le δD de ces échantillons, appelée *Global Meteoric Waterline* (GMWL):

$$\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$$

En réalité, ni le coefficient 8 ni l'excès de deutérium 10 (défini par $d = \delta\text{D} - 8\delta^{18}\text{O}$, Dansgaard, 1964) ne sont constants. Pour la station IAEA de Vienne par exemple, le GMWL est:

$$\delta\text{D} = 7,07\delta^{18}\text{O} - 1,38$$

avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,961 (Rozanski *et al.*, 1993).

La composition isotopique des précipitations est liée à un ensemble de paramètres environnementaux qui caractérisent non seulement la région source de la vapeur d'eau mais aussi son cheminement jusqu'à l'emplacement des précipitations. Ainsi, divers facteurs interviennent sur la composition isotopique des précipitations:

- L'effet de latitude est associé au cheminement vers les pôles de nuages de plus en plus appauvris en ^{18}O (et en ^2H) au fur et à mesure des précipitations. Il est équivalent à environ -0,18 ‰ par degré de latitude dans l'hémisphère nord (Rozanski *et al.*, 1993).

- L'effet d'altitude est lié au déplacement des nuages vers des régions plus élevées. Il varie généralement entre -0,15 ‰ et -0,50 ‰ par 100 m (Clark & Fritz, 1997; Bortolami *et al.*, 1979).

- L'effet de continentalité caractérise l'appauvrissement des nuages en ^{18}O tandis qu'ils progressent dans l'intérieur des terres. Il est de l'ordre de -2,5 ‰ par

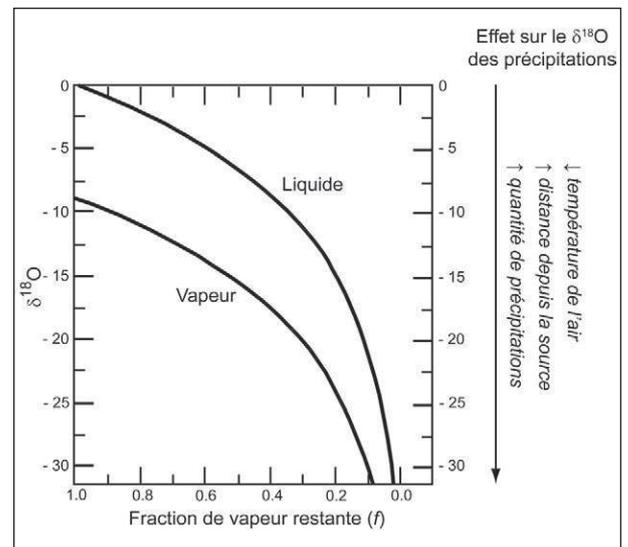


Fig. 2: Fractionnement des isotopes de l'oxygène durant la condensation de vapeur d'eau à 25°C, selon le modèle de distillation de Rayleigh. La valeur initiale du $\delta^{18}\text{O}$ de la vapeur est supposée égale à -9,2 ‰. La première condensation en équilibre avec cette vapeur a un $\delta^{18}\text{O} = 0$. Le retrait immédiat de cette condensation du nuage sans ré-évaporation ni échange isotopique enrichit continuellement la vapeur restante en ^{16}O . La condensation qui se forme subséquentement en équilibre avec cette vapeur acquiert également des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ négatives. À droite : influence des variations de trois paramètres principaux sur le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations.

Fig. 2: Fractionation of oxygen isotopes during the condensation of water vapour at 25°C, after Rayleigh's distillation model. The initial $\delta^{18}\text{O}$ value of vapour is supposed equal to -9.2 ‰. The first condensate in equilibrium with this vapour has a $\delta^{18}\text{O} = 0$. The withdrawal of this condensate from the cloud without any re-evaporation or isotopic exchange results in continuous ^{16}O enrichment of the remaining vapour. The condensate that forms subsequently in equilibrium with this vapour acquires progressively more negative $\delta^{18}\text{O}$ values. On the right hand side: influence of variations in three main parameters on the $\delta^{18}\text{O}$ of precipitations.

1000 km au long d'un transect de la marge européenne de basse altitude (Rozanski *et al.*, 1993). Mais au-dessus d'une marge continentale de haut relief, l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations peut être beaucoup plus forte (jusqu'à -5 ‰ en 200 km d'après Yonge *et al.*, 1989).

– L'effet de masse est associé à la quantité de précipitations, avec des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ plus basses durant la saison ou la période pluvieuse (Dansgaard, 1964; Bar-Matthews *et al.*, 1999). Sous les basses latitudes, il s'agit d'un effet majeur. Il peut également intervenir sous des latitudes plus hautes lors d'événements pluvieux importants, tels que des orages d'été (Van den Driessche, 2001).

– La température de surface est impliquée dans les variations saisonnières de $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations, en particulier sous les latitudes moyennes à hautes. La température est liée à l'humidité de l'air et contrôle donc la pluviosité à partir des masses d'air lors de leur déplacement vers les pôles. La corrélation du $\delta^{18}\text{O}$ des pluies avec la température de l'air de surface ou mieux, avec la température à la base du nuage, est due à l'équilibration rapide des gouttes d'eau avec l'air environnant (Gat, 1996; Rozanski *et al.*, 1993).

– L'effet de température océanique représente le fractionnement entre la phase liquide et gazeuse à la source de l'humidité atmosphérique (Dorale *et al.*, 2002).

– Les changements saisonniers de région source et de trajectoire des masses d'air contrôlent également les variations saisonnières de $\delta^{18}\text{O}$. En Europe, l'Oscillation Nord Atlantique (NAO) constitue une source majeure de variabilité interannuelle. Elle est liée aux changements de température de la surface de l'océan (SST) et d'hygrométrie atmosphérique. Quant au mode oscillatoire des pressions atmosphériques autour de l'Islande et des Açores, il contrôle le système des vents zonaux et méridionaux, qui en retour influencent les trajectoires des précipitations européennes.

Les changements climatiques à plus long terme font intervenir d'autres paramètres sur la composition isotopique des précipitations. Ainsi, Dansgaard (1964) a montré qu'à l'échelle globale, une corrélation linéaire existait entre le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations annuelles moyennes (MAP) et la température annuelle de l'air moyenne (MAT).

En réalité, cette relation change selon la région: sa pente est plus forte pour les régions de haute latitude avec par exemple, pour le Groenland, une valeur de $d\delta^{18}\text{O}_p/dT$ moderne égale à 0,67 ‰/°C (Johnsen *et al.*, 1989). Pour les régions de latitudes moyennes ne subissant pas de fortes moussons ou un climat méditerranéen marqué, elle présente une pente moins forte. Ainsi, l'étude de Rozanski *et al.* (1993) basée sur les données du réseau de l'IAEA révèle un $d\delta^{18}\text{O}_p/dT$ moyen de 0,58 ‰/°C pour les sites continentaux non polaires.

Cette corrélation entre $\delta^{18}\text{O}_p$ et température est globalement applicable à travers tout l'Holocène, avec toutefois quelques réserves dues au fait que cette moyenne masque une variabilité spécifique au site (Fricke & O'Neil, 1999), qu'elle peut être influencée par l'effet de masse et qu'elle a pu être décalée par le passé. Il est

probable que la pente de cette corrélation ait varié à travers le temps et que différentes localités aient subi des variations différentes, en particulier avant l'Holocène. Des changements fondamentaux de la saisonnalité des précipitations ou de leur source sont des causes possibles de ces variations de $d\delta^{18}\text{O}_p/dT$ (Jouzel *et al.*, 1997; Jouzel *et al.*, 2000; Rozanski *et al.*, 1993).

En supplément à ces variations locales de $\delta^{18}\text{O}_p$ qui dépendent de la température, il faut considérer l'évolution de la composition isotopique de l'eau de mer à travers chaque cycle glaciaire-interglaciaire, en rapport avec l'évolution du volume de glace globale. L'effet de glace est responsable des changements observés dans les enregistrements isotopiques océaniques entre période glaciaire et interglaciaire (Shackleton & Opdycke, 1973). Durant les périodes glaciaires, la glace (appauvrie en ^{18}O) s'accumule sur les continents et aux pôles, ce qui entraîne une augmentation du $\delta^{18}\text{O}$ des océans. Schrag *et al.* (2002) ont montré que le changement moyen global de $\delta^{18}\text{O}$ des océans entre période glaciaire et interglaciaire était de $1,0 \pm 0,1$ ‰.

7 - LES ISOTOPES STABLES DE L'OXYGÈNE ET DU CARBONE DANS LES SPÉLÉOTHÈMES

Au cours de leur cheminement à travers le système global (hydrosphère, atmosphère, biosphère, lithosphère), les isotopes de l'oxygène et du carbone sont affectés par des interactions complexes à travers une large variété de processus environnementaux (*cf. supra*). Ce chapitre traite plus spécifiquement des paramètres associés aux cycles du carbone et de l'eau qui influencent les rapports isotopiques finalement archivés par les spéléothèmes (fig. 3).

7.1 - OXYGÈNE

La composition isotopique de l'oxygène dans un spéléothème de calcite déposée à l'équilibre dépend :

– du $\delta^{18}\text{O}$ initial de la solution qui alimente la croissance du spéléothème ;

– de la température de la grotte qui influe sur le fractionnement isotopique de l'oxygène entre l'eau et la calcite précipitée.

Plusieurs études ont montré que le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux d'égouttement dans la plupart des grottes est relativement constant et avoisine la moyenne annuelle du $\delta^{18}\text{O}$ des pluies locales (pondérée par la quantité de pluie ; *e.g.* Yonge *et al.*, 1985). Ceci est lié au mélange des eaux de pluie dans une zone de stockage temporaire du karst (temps de résidence de l'ordre de quelques mois à plusieurs années), avant qu'elles n'atteignent la cavité. Cependant, dans les grottes peu profondes et/ou rapidement atteintes par les eaux de percolations du fait d'une grande perméabilité, des variations saisonnières peuvent être observées (Bar-Matthews *et al.*, 1996).

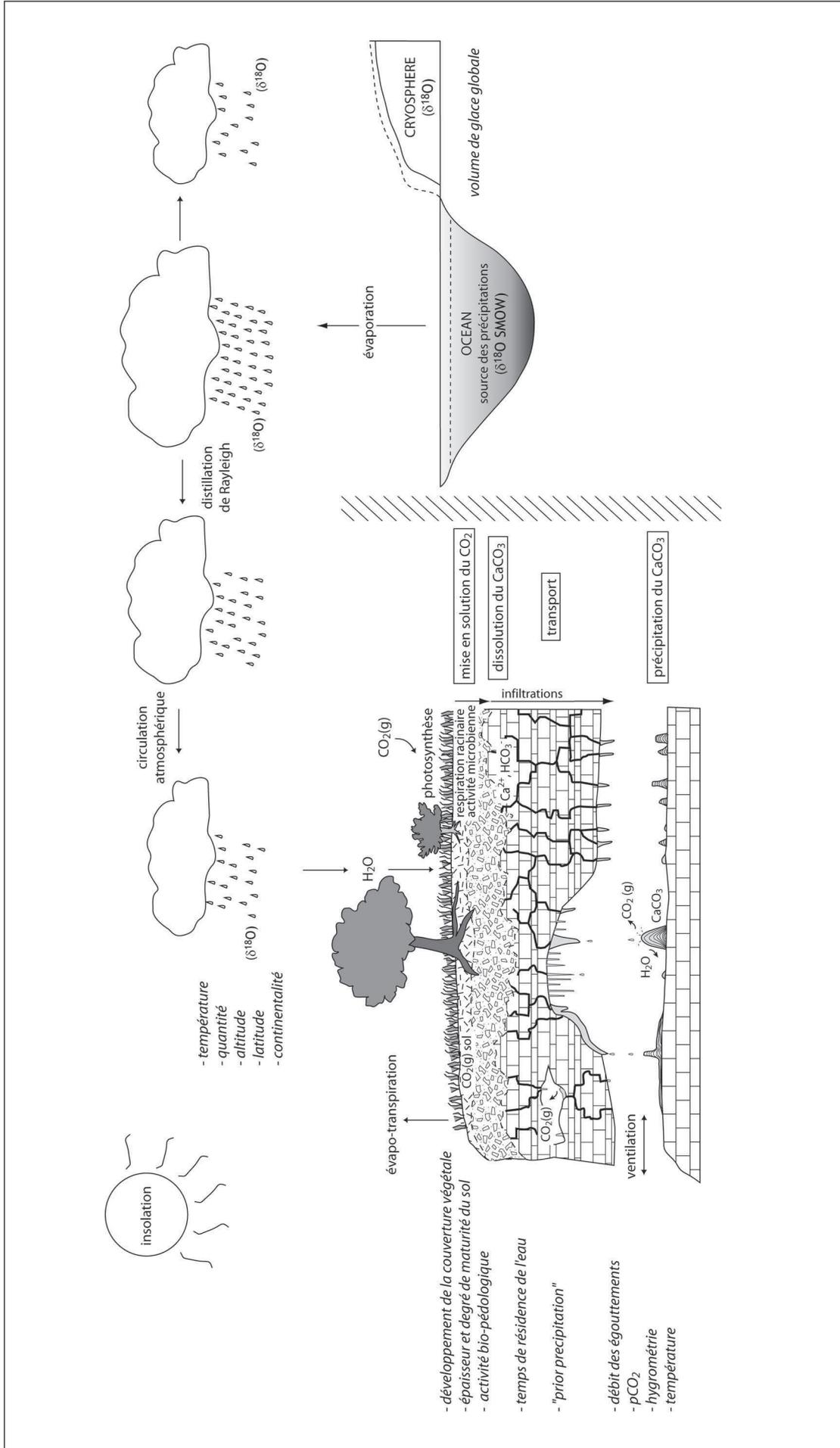


Fig. 3: Facteurs influençant le signal isotopique de l'oxygène et du carbone enregistré par les spéléothèmes.

Fig. 3: Factors influencing the oxygen and carbon isotopic signal recorded by speleothems. The listed parameters are: global ice volume (influences the $\delta^{18}O$ of the source of the precipitation); atmospheric circulation (through Rayleigh distillation); temperature and amount of the rain, altitude, latitude and continentality of the site of rainfall; development of the vegetation cover (influences evapo-transpiration); thickness and degree of maturity of the soil (influences the equilibration between soil CO₂ and infiltration water); bio-pedological activity (influences the proportion of biogenic vs. atmospheric CO₂, and thus the $\delta^{13}C$); residence time of the water in the unsaturated zone (influences the solute concentration); occurrence of prior precipitation in the vadose zone before the water reaches the cave (carbon isotopic fractionation); drip rate, pCO₂ and relative humidity (influence the conditions of fractionation during the precipitation); and cave temperature (influences the oxygen isotopic fractionation).

La composition isotopique des eaux d'égouttement suit donc généralement la LMWL (*Local Meteoric Waterline*; Caballero *et al.*, 1996; Rozanski & Dulinski, 1987). Les variations spatiales et temporelles de la composition isotopique des précipitations actuelles sont bien connues et dépendent de plusieurs facteurs, tels que la température, la quantité de précipitations, la latitude, l'altitude, la continentalité, la source et la trajectoire des masses d'air (*cf. supra*). Dans le cadre d'une étude de spéléothème provenant d'une cavité donnée, les effets de latitude, altitude et continentalité sont constants. En revanche, l'effet de glace doit être pris en considération durant les périodes de glaciation ou de transition entre épisodes climatiques majeurs. Ainsi, durant les épisodes de stabilisation du volume de glace global, le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de pluie est principalement contrôlé par la température de surface et l'effet de masse.

Pour l'Holocène et pour les régions de latitudes moyennes, on peut considérer, par simplification, une corrélation linéaire moyenne entre le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations annuelles moyennes ($\delta^{18}\text{O}_{\text{MAP}}$) et la température annuelle de l'air moyenne (MAT) égale à 0,58 ‰/°C (Rozanski *et al.*, 1993). Cela signifie que pour une augmentation de température de 1°C, le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux d'égouttement et de la calcite précipitée augmenterait de 0,58 ‰.

D'autre part, le fractionnement à l'équilibre des isotopes de l'oxygène au moment de la précipitation de la calcite est fonction de la température de réaction (*cf. supra*), c'est à dire de la température des eaux d'alimentation, équivalente dans les grottes naturelles à la température de l'air dans la cavité. Dans les grottes suffisamment confinées (peu ventilées) et peu profondes (profondeur supérieure à 11 mètres jusqu'à quelques centaines de mètres; Moore & Sullivan, 1978), la température de l'air est stable et reflète en général la température moyenne annuelle de surface (Wigley & Brown, 1976). La dépendance du coefficient de fractionnement à la température, déterminée expérimentalement, est égale à $\sim -0,24$ ‰/°C (O'Neil *et al.*, 1969; *cf. supra*). Cela signifie que le fractionnement est plus important aux basses températures qu'aux hautes: pour une augmentation de température de la cavité de 1°C, le $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite diminuerait de 0,24 ‰.

La combinaison de ces deux effets opposés de la température sur le fractionnement des isotopes de l'oxygène conduirait, en théorie, à une variation du $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite égale à 0,34 ‰ (= 0,58 ‰ - 0,24 ‰) pour une augmentation de température de 1°C.

Toutefois, d'autres processus peuvent intervenir sur le signal isotopique de l'oxygène, tout au long du parcours de l'eau jusqu'à la précipitation de la calcite et, en réalité, des incertitudes pèsent sur la composition isotopique initiale des eaux d'alimentation. Ces paramètres supplémentaires, mais dont la prise en compte est importante pour une bonne interprétation des variations du $\delta^{18}\text{O}$ dans les spéléothèmes, sont présentés dans le chapitre suivant.

7.2 - CARBONE

La composition isotopique du carbone dans un spéléothème de calcite déposée à l'équilibre dépend:

- du $\delta^{13}\text{C}$ initial du carbone inorganique dissout (DIC) dans les eaux d'alimentation;
- du fractionnement isotopique du carbone entre l'eau et la calcite lors de la précipitation.

Le DIC des eaux d'alimentation des spéléothèmes provient de trois sources (fig. 3):

- le CO_2 atmosphérique ($\delta^{13}\text{C} \approx -7$ ‰),
- le calcaire dans lequel la cavité est creusée ($\delta^{13}\text{C}$ entre -5 et +2 ‰),
- le CO_2 du sol produit par la décomposition de la matière organique et la respiration racinaire (son $\delta^{13}\text{C}$ dépend du type de végétation (*cf. infra*): $\delta^{13}\text{C}$ autour de -23 ‰ pour une végétation de type C3 et autour de -13 ‰ pour une végétation de type C4).

Le CO_2 du sol est dissout dans les eaux d'infiltration, qui deviennent agressives vis à vis du calcaire sous-jacent. Deux modèles décrivent ensuite l'enrichissement en carbonate de calcium des eaux de percolation dans le sol et le calcaire encaissant (Drake, 1983; Salomons & Mook, 1986):

- Dans le modèle de système ouvert, un échange continu se produit entre l'eau d'infiltration et le réservoir infini de CO_2 du sol. Cela conduit à une augmentation régulière du contenu en bicarbonate (HCO_3^-) d'origine pédologique, alors que l'eau se charge en solutés dans la zone insaturée. Dans ces conditions, le $\delta^{13}\text{C}$ des espèces dissoutes reflète essentiellement la composition du CO_2 du sol car l'empreinte isotopique du carbonate de l'encaissant est beaucoup plus faible.

- Dans le modèle de système fermé, les eaux de percolation sont isolées du réservoir de CO_2 du sol dès que la dissolution du carbonate commence. L'étendue de la dissolution du calcaire est donc limitée par le réservoir fini de CO_2 . Dans ces conditions, la composition isotopique du calcaire encaissant influence la composition isotopique du DIC (selon l'équation classique de la dissolution du carbonate de calcium, 50 % du carbone provient du CO_2 et 50 % provient du carbonate dissout).

En pratique, la plupart des systèmes naturels sont partiellement ouverts. Genty & Massault (1997) ont estimé que le carbone d'un spéléothème était dû pour environ 85 % à la contribution du CO_2 du sol et pour 15 % à la contamination par du carbone mort (carbone ancien, ne contenant plus de ^{14}C , provenant soit de l'encaissant, soit de matière organique ancienne; Genty *et al.*, 2001a).

Le fractionnement isotopique du carbone n'est que très peu dépendant de la température, contrairement à celui de l'oxygène ($d\alpha/dT = -0,06$ ‰/°C entre 0 et 25°C d'après Emrich *et al.*, 1970; *cf. supra*). Aussi, les variations de $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite vont refléter essentiellement les changements de $\delta^{13}\text{C}$ du DIC. Ces derniers sont enfin contrôlés par la contribution relative des trois sources énoncées plus haut, qui est fonction (Schwarcz, 1986):

- du taux de production de CO_2 dans le sol au-dessus de la cavité, variant avec le climat;

– de l'épaisseur de la zone de sol au-dessus de la cavité, fonction des vitesses relatives d'érosion et de formation du sol ; les processus d'érosion du sol peuvent être contrôlés par le climat (*e.g.* déflation, glaciation) ;

– de la nature de la végétation au-dessus de la cavité : le degré d'enrichissement en ^{13}C de la matière organique produite par cette végétation dépend du cycle photosynthétique utilisé (*cf. supra*).

Le CO_2 du sol en équilibre avec une végétation de type C3 présente un $\delta^{13}\text{C}$ compris entre -26 et -20 ‰, tandis que celui en équilibre avec une végétation de type C4 est beaucoup plus enrichi, présentant un $\delta^{13}\text{C}$ compris entre -16 et -10 ‰. Ces différences sont préservées dans les intervalles de $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates déposés en équilibre avec ces CO_2 dissous. Ainsi, en considérant un facteur de fractionnement de 10,0 (*cf. supra*) et en l'absence de contamination par du carbone provenant de la roche encaissante (hypothèse non réaliste), la calcite des spéléothèmes doit présenter un $\delta^{13}\text{C}$ compris entre -16 et -10 ‰ sous une végétation de type C3 et entre -6 et 0 ‰ sous une végétation de type C4 (Cerling, 1984 ; Deines, 1980). La contribution du carbone issu de la dissolution de l'encaissant enrichit ces valeurs puisque le $\delta^{13}\text{C}$ du calcaire est proche de 0 ‰.

Dans les régions arides, des changements de grande ampleur des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ dans la calcite des spéléothèmes sont généralement attribués à des changements de végétation conduits par le climat (*e.g.* Bar-Matthews *et al.*, 1997 ; Denniston *et al.*, 2000 ; Dorale *et al.*, 1992). Les données provenant de l'étude du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates pédogéniques supportent ces interprétations (*e.g.* Cerling, 1984 ; Ding & Yang, 2000 ; Nordt *et al.*, 2002 ; Quade & Cerling, 1995). Dans les zones tempérées, les plantes de type C3 sont prédominantes et dans certaines régions telles que l'Europe de l'Ouest, il semble que les plantes de type C4 n'ont jamais existé pendant le Quaternaire, à l'exception de plantes implantées récemment par l'Homme, telles que le maïs (Dorale *et al.*, 2002 ; Verheyden *et al.*, 1999). Les fluctuations de $\delta^{13}\text{C}$ du DIC doivent donc être attribuées à d'autres facteurs.

Des changements importants du taux de production de CO_2 dans le sol peuvent induire des variations de $\delta^{13}\text{C}$ dans les spéléothèmes sous-jacents. Ces changements dépendent de l'activité biologique du sol, elle-même directement liée au climat. Ainsi, pendant les épisodes climatiques cléments, la production de CO_2 biogénique ($\delta^{13}\text{C}$ entre -26 et -20 ‰ pour une végétation de type C3) est favorisée et le $\delta^{13}\text{C}$ du DIC et des spéléothèmes est plus léger. Au contraire, pendant les épisodes de dégradation climatique, la proportion de CO_2 atmosphérique ($\delta^{13}\text{C} = -7$ ‰) par rapport au CO_2 biogénique augmente dans les eaux d'infiltration et le $\delta^{13}\text{C}$ des spéléothèmes est plus lourd (Baldini *et al.*, 2005 ; Drysdale *et al.*, 2004 ; Genty *et al.*, 2003 ; Genty *et al.*, 2005 ; Hellstrom *et al.*, 1998). La $p\text{CO}_2$ du sol est dépendante de la couverture végétale et cela s'exprime, en termes de paysage, par une production de CO_2 plus forte sous les terrains boisés que sous les prairies (Gunn & Trudgill, 1982).

Enfin, le dernier facteur qui influe sur la contribution des différentes sources de DIC est l'épaisseur du sol au-dessus de la cavité. Un sol plus mince est plus rapidement traversé par les précipitations qui n'ont pas le temps de s'équilibrer avec le CO_2 du sol. La proportion de CO_2 atmosphérique dissous est donc plus importante par rapport au CO_2 biogénique (le $\delta^{13}\text{C}$ est plus enrichi). Ce cas peut se présenter par exemple à la suite d'une érosion par des précipitations abondantes ou liée à une déforestation, à l'avancée d'un glacier, à de la déflation, etc. (Bar-Matthews *et al.*, 1997 ; Wurth *et al.*, 2004). En outre, à épaisseur de sol constante, un $\delta^{13}\text{C}$ plus élevé peut également signifier une équilibration incomplète entre le CO_2 du sol et les eaux d'infiltration mais associé cette fois à des précipitations intenses rendant plus court le temps de contact entre l'eau et le gaz du sol (Bar-Matthews *et al.*, 1997, 2000). Un temps de résidence court de l'eau dans le sol peut être encore lié à une infiltration très rapide à travers des macroporosités et conduites du sol (*soil piping*) ou à une couverture de sol immature sur un karst bien développé, avec de nombreuses fissures (Baker *et al.*, 1997).

Les principaux facteurs déterminant la composition isotopique du DIC ont été présentés. Ils sont tous plus ou moins contrôlés par le climat. Dans les régions où des changements de proportion des plantes C3 et C4 peuvent être vérifiés de manière indépendante (*e.g.* à partir de pollens ou de matière organique : Amundson *et al.*, 1997 ; Pack *et al.*, 2003 ; Yang & Ding, 2005), il semble que l'interprétation des variations du $\delta^{13}\text{C}$ des spéléothèmes soit relativement directe. Dans les régions tempérées où les plantes C4 sont absentes, cette interprétation semble plus délicate. Cependant, quelle que soit la région, il existe plusieurs autres processus qui peuvent intervenir et modifier la signature isotopique du carbone, entre la mise en solution du CO_2 dans les eaux d'infiltration et la précipitation de la calcite dans la cavité. Ces processus sont présentés dans le chapitre suivant.

8 - INTERPRÉTATION PALÉOENVIRONNEMENTALE DES ISOTOPES STABLES DANS LES SPÉLÉOTHÈMES : LIMITES ET INCERTITUDES

8.1 - OXYGÈNE

Bien qu'une corrélation théorique de $+0,34$ ‰/°C ait été calculée entre le $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite et la température (*cf. supra*), en réalité, la valeur et même le signe de cette relation ne sont pas évidents. La principale incertitude vient de la grande variabilité de la relation entre le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations et la température de surface, selon les sites et au cours du temps. Ainsi, en fonction de la valeur de la pente et du signe de la corrélation $\delta^{18}\text{O}_{\text{MAP-MAT}}$ ($\Leftrightarrow d\delta^{18}\text{O}_p/dT$), la corrélation $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite-MAT}}$ ($\Leftrightarrow d\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}/dT$) sera négative, positive ou égale à zéro. Ce dernier cas nécessiterait que la variation avec la température du $\delta^{18}\text{O}_p$ annule celle du $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$, ce qui

semble rare dans la littérature (McDermott, 2004). Si la pente de la relation $\delta^{18}\text{O}_{\text{MAP}}\text{-MAT}$ est supérieure à $+0,24\text{‰}/^\circ\text{C}$, alors la pente de la relation $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}\text{-MAT}$ est positive, ce qui signifie que des valeurs plus positives de $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ indiquent des températures plus chaudes (e.g. Burns *et al.*, 2001; Dorale *et al.*, 1992; Goede, 1994; Lauritzen, 1995; McDermott *et al.*, 1999; Onac *et al.*, 2002; Williams *et al.*, 1999). Inversement, si la pente de la relation $\delta^{18}\text{O}_{\text{MAP}}\text{-MAT}$ est inférieure à $+0,24\text{‰}/^\circ\text{C}$, la pente de la relation $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}\text{-MAT}$ est négative et des valeurs plus positives de $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ indiquent des températures plus basses (e.g. Frumkin *et al.*, 1999; Gascoyne, 1992; Harmon *et al.*, 1978; Hellstrom *et al.*, 1998; Hendy & Wilson, 1968; Linge *et al.*, 2001; Talma & Vogel, 1992).

Il est donc parfois délicat d'interpréter sans ambiguïté les variations de $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite en termes de température, à différentes échelles de temps, par exemple, durant les périodes où les changements de température sont faibles et où les transitions climatiques de premier ordre (transitions glaciaire/interglaciaire) n'apparaissent pas, ou lorsque, sur des échelles millénaires, la relation $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}\text{-MAT}$ change, influencée par divers effets déterminant le $\delta^{18}\text{O}_p$ (effet de glace, de masse, de saisonnalité, source et trajectoire des masses d'air).

Ces incertitudes ont conduit à redéfinir les attentes vis à vis du $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite des spéléothèmes: après avoir envisagé que le $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ fournisse des estimations quantitatives des paléotempératures (Duplessy *et al.*, 1971; Duplessy *et al.*, 1972; Ford & Williams, 1989; Gascoyne *et al.*, 1980), il est aujourd'hui davantage utilisé pour obtenir un contrôle chronologique précis sur le timing des variations majeures de $\delta^{18}\text{O}_p$. Celles-ci peuvent être interprétées en termes de changement de mode de circulation atmosphérique (e.g. Burns *et al.*, 2001; McDermott *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2001), de changement du $\delta^{18}\text{O}$ des sources de vapeur (e.g. Bar-Matthews *et al.*, 1999) ou de changement climatique de premier ordre tel que les événements de Dansgaard-Oeschger, de Heinrich ou les terminaisons de glaciations (e.g. Drysdale *et al.*, 2005; Genty *et al.*, 2003; Spötl & Mangini, 2002).

L'interprétation des variations de $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ nécessite donc la prise en considération d'autres informations telles que les variations de vitesse de croissance, d'épaisseur des lamines de croissance, de pétrographie de la stalagmite, de $\delta^{13}\text{C}$ ou de concentration en éléments traces (McDermott, 2004; Verheyden, 2001). Pour connaître le sens de la relation entre le $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ et la température, il est également utile de comparer les tendances de l'enregistrement du $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ avec des événements climatiques bien documentés enregistrés non loin du site.

Le problème de la méconnaissance du $\delta^{18}\text{O}_p$ peut être contourné dans certains cas, lorsqu'il est possible d'accéder directement à l'eau à partir de laquelle la calcite a précipité. Cette eau se trouve parfois piégée au moment de la précipitation de la calcite sous forme d'inclusions fluides dans le spéléothème (Harmon *et al.*, 1979; Schwarcz *et al.*, 1976). Toute la difficulté réside dans le fait d'extraire cette eau sans la fractionner pour l'analyser (Yonge, 1982). Des

travaux récents ont surmonté ces difficultés techniques. Les données isotopiques ainsi obtenues permettent la reconstruction de paléotempératures dans les cas où il est démontré que la calcite s'est déposée en équilibre isotopique avec les eaux d'égouttement (Dennis *et al.*, 2001; Genty *et al.*, 2002; Matthews *et al.*, 2000; Rowe *et al.*, 1998-1999). De plus, les données des inclusions fluides peuvent être utilisées pour reconstruire la variabilité spatiale et temporelle du $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de pluies et, dans le futur, ces données pourront être utilisées pour tester la validité des modèles de circulation générale (GCM) qui incorporent les isotopes de l'eau dans leurs cycles hydrologiques (Matthews *et al.*, 2000; McDermott, 2004).

Parce qu'il s'est avéré très difficile d'obtenir, pour le $\delta^{18}\text{O}$ des inclusions fluides, des données en accord avec la composition isotopique des eaux d'alimentation, l'hypothèse que l'eau des inclusions fluides échangeait de l'oxygène avec les carbonates environnants après la fermeture de l'inclusion a été largement admise (Rozanski & Dulinski, 1987; Schwarcz *et al.*, 1976). Pour cette raison, la plupart des études ultérieures se sont intéressées au deutérium ($\delta^2\text{H}$), puisque l'eau piégée ne peut pas subir d'échanges post-dépositionnels (il n'y a pas de réservoir d'hydrogène dans les carbonates environnants). Par ailleurs, les techniques d'extraction des inclusions fluides ne permettaient pas toujours d'obtenir suffisamment d'eau pour permettre une mesure directe du $\delta^{18}\text{O}$, tandis que de très petites quantités d'eau suffisent pour réaliser une mesure du δD . Ainsi, l'analyse alternative des isotopes de l'hydrogène comme proxy du $\delta^{18}\text{O}$ a été généralement pratiquée. La corrélation entre la composition isotopique de l'hydrogène et de l'oxygène dans les eaux météoriques est représentée par la GMWL (*Global Meteoric Water Line*; Craig, 1961b; cf. *supra*):

$$\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$$

En réalité, l'excès de deutérium ($d = \delta\text{D} - 8\delta^{18}\text{O}$) et la pente (dans une moindre mesure) varient selon la localité et les travaux portant sur la mesure du δD dans les inclusions fluides des spéléothèmes tendent à utiliser la LMWL (*Local Meteoric Water Line*) actuelle comme relation entre δD et $\delta^{18}\text{O}$.

Toutefois, dans le passé, cette relation a pu évoluer également. Dans une étude de spéléothèmes de Soreq Cave (Israël), Matthews *et al.* (2000) calculent le $\delta^{18}\text{O}$ des inclusions fluides grâce à une approche alternative, à partir: (1) du $\delta^{18}\text{O}$ du carbonate coexistant et (2) d'estimations de température indépendantes. Ils utilisent ensuite les valeurs de δD mesurées dans ces inclusions fluides pour suggérer que les périodes de maximum glaciaire, telles que le LGM (*Last Glacial Maximum*), pourraient être caractérisées dans la région est-méditerranéenne par un remplacement de la relation MMWL (*Mediterranean Meteoric Water Line*) par la GMWL.

Dans une autre étude de spéléothèmes d'Israël, McGarry *et al.* (2004) calculent le $\delta^{18}\text{O}$ des inclusions fluides à partir (1) du $\delta^{18}\text{O}$ du carbonate contenant l'inclusion, (2) du δD mesuré des inclusions fluides et (3) d'un intervalle de température imposé par les relations GMWL et MMWL actuelles. L'analyse révèle des changements

de paléotempératures de surface à travers les derniers 140 ka qui montrent de fortes similitudes avec ceux des températures marines déterminées à partir des alkénones pour l'est de la Méditerranée. Elle indique également que la relation entre $\delta^{18}\text{O}$ et δD pour les eaux météoriques de la région, qui suit actuellement et a suivi durant le dernier interglaciaire la MMWL, a varié vers la GMWL durant la dernière glaciation (McGarry *et al.*, *op. cit.*).

Le développement des techniques d'extraction et d'analyse des inclusions fluides ont permis de revenir à des mesures directes du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau. Ainsi, Dennis *et al.* (2001) ont démontré que le $\delta^{18}\text{O}$ d'inclusions fluides extraites d'une stalagmite holocène n'était pas influencé par des échanges isotopiques avec la calcite environnante (les données sont en accord avec la GMWL et les eaux d'égouttements de la cavité). Il semblerait que les déviations observées précédemment sur les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des inclusions fluides soient des artefacts liés à la méthode d'extraction. Plusieurs autres études ont ensuite employé avec succès la méthode qu'ils recommandent (Fleitmann *et al.*, 2003; Serefidin *et al.*, 2004). Des expérimentations ont également permis d'optimiser le rendement en eau du processus d'extraction (Verheyden *et al.*, 2008). Néanmoins, il se pourrait que cette approche directe du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau ne soit valide qu'avec des inclusions fluides relativement grandes. Le doute subsiste pour les inclusions fluides de taille micrométrique qui pourraient avoir subi des échanges isotopiques avec la calcite par diffusion ou recristallisation des parois (Cole & Chakraborty, 2001; Zhang *et al.*, 2008). Récemment, la technique d'extraction des inclusions fluides a été encore améliorée par l'utilisation d'un flux continu d'hélium durant le processus de broyage de la calcite qui permet de prévenir les fractionnements isotopiques (Vonhof *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2006). L'eau extraite peut ensuite être analysée hors ligne (Zhang *et al.*, *op. cit.*; Zhang *et al.*, 2008) ou en ligne sur un spectromètre de masse à flux continu (Vonhof *et al.*, 2007; Vonhof *et al.*, *op. cit.*). Cette dernière méthode présente l'avantage d'une analyse plus rapide et plus facile à réaliser en routine mais ne permet d'analyser qu'une seule fois l'eau extraite contre un gaz de référence.

8.2 - CARBONE

Outre le problème décrit plus haut d'une équilibration incomplète entre les eaux d'infiltration et le CO_2 biogénique du sol, le $\delta^{13}\text{C}$ du DIC peut encore être modifié au cours du cheminement de l'eau jusqu'à la cavité. Dans ce court chapitre, seuls sont présentés les processus qui peuvent n'affecter que le $\delta^{13}\text{C}$ de la solution, sans modifier le $\delta^{18}\text{O}$.

Si le CO_2 de la solution dégaze dans la zone vadose, avant d'atteindre la cavité, de la calcite précipite et la solution restante est enrichie en ^{13}C (Bar-Matthews *et al.*, 1991; Gonzales & Lohmann, 1988; fig. 3). Ce processus peut être simplement lié à des différences de pression partielle de CO_2 dans les poches d'air rencontrées au cours du parcours de l'eau (Baker *et al.*, 1997). Dans ce cas, seul le $\delta^{13}\text{C}$ de la solution restante est enrichi.

Toutefois, il est très souvent associé à de l'évaporation dans la zone épikarstique qui entraîne alors un enrichissement à la fois du $\delta^{13}\text{C}$ et du $\delta^{18}\text{O}$ dans la solution restante (*cf. infra*).

Si, au contraire, l'eau devient sous-saturée vis à vis de la calcite (*i.e.* si la pCO_2 de la solution augmente) et dissout le calcaire encaissant, elle s'enrichit encore en ^{13}C (Genty & Massault, 1997).

8.3 - OXYGÈNE ET CARBONE

Il existe de nombreux biais qui peuvent intervenir à la fois sur le signal isotopique de l'oxygène et sur celui du carbone et qu'il faudra tenter d'identifier avant toute interprétation paléoclimatique :

1) L'évaporation affectant les eaux météoriques, lors de leur chute ou pendant leur passage dans le sol ou dans la zone épikarstique, entraîne un enrichissement en ^{18}O des eaux de percolation, en liaison avec un prélèvement préférentiel de H_2^{16}O (Craig *et al.*, 1963; fig. 3). Ce phénomène est particulièrement important dans les régions arides à semi-arides, donnant lieu à des variations saisonnières de $\delta^{18}\text{O}$ significatives (de l'ordre de 3 ‰ à Soreq (Israël); Bar-Matthews *et al.*, 1996). De même, lorsque l'évaporation a lieu dans la cavité, lors de la précipitation de la calcite, l'eau (et donc la calcite) est enrichie en ^{18}O . La calcite précipitée ainsi hors des conditions d'équilibre isotopique ne permet pas de reconstruire les paléotempératures (Fornaca-Rinaldi *et al.*, 1968; Hendy, 1971). Indirectement, l'évaporation peut également augmenter le $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite. En effet, en augmentant la sursaturation de la solution, elle induit une précipitation de calcite à travers un dégazage plus rapide de CO_2 . Si cela se produit en amont de la cavité sur le parcours de l'eau, on parle de «*prior calcite precipitation*» (Baker *et al.*, 1997; Bar-Matthews *et al.*, 1991; McMillan *et al.*, 2005). L'eau alimentant le spéléothème sera donc déjà fractionnée, enrichie en ^{13}C . Si cela se produit dans la cavité, au moment de la précipitation en surface du spéléothème, on observera une covariation entre $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$, tous deux enrichis (Fornaca-Rinaldi *et al.*, 1968; Hendy, 1971).

2) Une précipitation de calcite très rapide peut au contraire induire une diminution du fractionnement isotopique entre la calcite et le réservoir de HCO_3^- en solution (Clark & Lauriol, 1992; McCrear, 1950). Ainsi, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite approchent celle du HCO_3^- , ce qui se traduit par un appauvrissement de la calcite en ^{13}C et un enrichissement en ^{18}O (Mickler *et al.*, 2004).

3) La composition isotopique des spéléothèmes peut être biaisée si la précipitation est interrompue pendant l'année, en raison d'une saison sèche par exemple (Railsback *et al.*, 1994). Les paramètres qui contrôlent la composition isotopique des spéléothèmes peuvent également présenter des changements saisonniers (Bar-Matthews *et al.*, 1996; Genty *et al.*, 2001b; Railsback *et al.*, *op. cit.*): évaporation accrue pendant la saison sèche dans le sol, la zone épikarstique ou la cavité, ventilation de la cavité accentuée à certaines saisons, etc.

4) Les changements de cristallographie sont souvent associés à des changements de composition isotopique (Dickson, 1991; Frisia *et al.*, 2000; Frisia *et al.*, 2005; McDermott *et al.*, 1999; Tarutani *et al.*, 1969). Cela peut s'expliquer simplement par le fait que la cristallographie est contrôlée, au même titre que la composition isotopique, par les paramètres environnementaux, hydrologiques, chimiques ou les conditions de dépôt.

5) Des micro-organismes (bactéries, algues, champignons) pourraient jouer un rôle actif dans la précipitation de certains spéléothèmes (Adolphe, 1986; Adolphe & Maréchal, 1977; Cacchio *et al.*, 2004; Gradzinski, 2003; Jones, 2001; Jones & Kahle, 1993; Le Métayer-Levrel *et al.*, 1997). Ils pourraient influencer le $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite en prélevant préférentiellement le ^{16}O pour leur métabolisme (Gradzinski, 2003) et pourraient également être à l'origine de variations du $\delta^{13}\text{C}$ (Cacchio *et al.*, 2004). Il n'y a cependant pas d'arguments décisifs concernant la participation des micro-organismes dans la formation des stalagmites et leur influence sur la composition isotopique de la calcite.

6) Enfin, la diagenèse peut affecter la composition isotopique initiale des spéléothèmes, en particulier à travers les processus de recristallisation (Folk & Assereto, 1976; Frisia, 1996; Maire, 1990; Railsback *et al.*, 2002). Ceux-ci affectent souvent les spéléothèmes constitués initialement d'aragonite (métastable aux températures de surface). À cause de l'ouverture du système cristallin, il est peu vraisemblable que les variations au cours du temps de la chimie d'origine puissent être retrouvées. En effet, des espèces sont perdues en quantité variable (^{13}C , ^{18}O , U, Sr, Ba) tandis que du Mg peut être gagné et des inclusions d'aragonite peuvent être conservées dans la calcite secondaire (Fairchild *et al.*, 2006). La diagenèse se produit principalement lorsque les spéléothèmes restent de façon prolongée dans un environnement phréatique ou dans un remplissage argileux.

9 - IDENTIFICATION DES PERTURBATIONS DU SIGNAL ISOTOPIQUE

Afin d'éviter l'analyse et l'interprétation erronée des variations des isotopes stables enregistrées par un spéléothème, il faut tout d'abord s'assurer qu'il ne présente pas de signes de diagenèse (dissolution, recristallisation, remplacement mimétique). Ensuite, les conditions du fractionnement isotopique lors de la précipitation doivent être évaluées (*i.e.* fractionnement à l'équilibre isotopique ou influencé par des processus cinétiques).

Parmi les processus énoncés précédemment, ceux qui interviennent pendant la précipitation du spéléothème engendrent un dépôt hors des conditions d'équilibre isotopique. Quant aux processus post-dépositionnels, ils sont détectables le plus souvent par des analyses pétrographiques ou, si nécessaire, géochimiques (*e.g.* Frisia, 1996; Railsback *et al.*, 2002).

Les conditions d'équilibre isotopique sont maintenues seulement si le dégazage du CO_2 est suffisamment lent et

qu'il n'y a pas d'évaporation, de sorte que le fractionnement isotopique entre les phases aqueuses et solides ne soit fonction que de la température. Ces conditions existent dans les parties des cavités éloignées des ouvertures, où la circulation d'air est minimale et où la pression partielle de CO_2 et l'hygrométrie sont fortes toute l'année (Hendy, 1971; Schwarcz, 1986).

Au niveau de la calcite d'une lamine de croissance, ces conditions s'expriment théoriquement par un changement progressif du $\delta^{13}\text{C}$ depuis l'apex de la stalagmite vers les flancs, lié à l'effet de réservoir (*i.e.* quantité limitée de bicarbonate en solution), tandis que le $\delta^{18}\text{O}$ est constant, du fait de la relativement grande quantité d'eau disponible (Hendy, *op. cit.*). En réalité, tandis que le film d'eau s'amincit en s'éloignant de l'apex, il devient plus sensible à l'évaporation.

Si le dégazage à partir de la solution est trop rapide (*i.e.* plus de la moitié du bicarbonate en solution est converti en CO_2 et CaCO_3 en 2.10^3 sec., d'après Hendy, *op. cit.*), alors il y a fractionnement cinétique des isotopes de l'oxygène et du carbone, ce qui se traduit par un enrichissement simultané en ^{18}O et en ^{13}C dans la calcite précipitée. Une covariation du $\delta^{18}\text{O}$ et du $\delta^{13}\text{C}$ le long d'une même lamine du spéléothème témoignera donc de l'influence des processus cinétiques sur la précipitation (Duplessy *et al.*, 1971).

Si de l'évaporation affecte la solution, la précipitation de calcite va se poursuivre même après que la pression partielle du CO_2 en solution a atteint celle de l'atmosphère de la cavité. En surface du spéléothème, la calcite précipitée s'enrichit progressivement en ^{18}O mais le $\delta^{13}\text{C}$ reste près de l'équilibre isotopique avec le CO_2 de l'atmosphère de la cavité (Hendy, *op. cit.*).

A priori indépendants, processus cinétiques et évaporation sont néanmoins fréquemment associés : l'évaporation intervient souvent dans les entrées de grotte, où l'hygrométrie est faible, ainsi que la $p\text{CO}_2$ du fait d'une ventilation importante ; de même, si l'évaporation engendre une forte sursaturation, la précipitation en sera accélérée à travers un dégazage plus rapide, hors équilibre isotopique (Fornaca-Rinaldi *et al.*, 1968).

En résumé, pour savoir si les conditions d'équilibre isotopique ont été maintenues entre les eaux d'égouttement et la calcite d'un spéléothème, le test de Hendy (*op. cit.*) est appliqué. Celui-ci recommande de vérifier qu'il n'y a pas :

- de covariation entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ le long d'une même lamine de croissance ;
- d'enrichissement en ^{18}O le long d'une même lamine de croissance, depuis l'apex vers les flancs de la stalagmite.

En pratique, toutefois, ce test présente des limites qui le rendent insuffisant pour formuler une conclusion catégorique. Ainsi, dans bien des cas, il est très difficile d'être sûr que les prélèvements pour les dosages isotopiques ont bien été réalisés dans une seule lamine. En effet, les lames sont parfois fines et/ou non visibles à l'œil nu. De plus, du fait de la morphologie de la stalagmite, les lames sont plus épaisses dans l'axe de crois-

sance que sur les côtés et, en utilisant la même mèche, il se peut que de la calcite provenant de plusieurs lamines soit prélevées sur les côtés. Enfin, le prélèvement est généralement effectué sur une section polie de la stalagmite passant par l'axe de croissance et puisque les lamines recoupent obliquement ce plan, plusieurs peuvent être traversées par la mèche lors de l'échantillonnage. Du fait de ces imprécisions, un résultat négatif à ce test n'indiquera pas nécessairement une précipitation hors équilibre isotopique (Dorale *et al.*, 2002; Lauritzen & Lundberg, 1999).

De plus, même en présence d'un fractionnement cinétique le long d'une lamine dans une stalagmite, la partie axiale (échantillonnée pour les profils isotopiques) peut s'être déposée en équilibre isotopique avec l'eau d'égouttement (puisque c'est la zone d'impact des gouttes (apex de la stalagmite), il y a moins de risques d'évaporation; Duplessy *et al.*, 1971; Spötl & Mangini, 2002; Talma & Vogel, 1992).

Par ailleurs, malgré des conditions favorables à une précipitation de calcite en équilibre isotopique avec l'eau, des processus de déséquilibre importants peuvent opérer (Mickler *et al.*, 2004). Il semble en définitive que les spéléothèmes déposés en parfait équilibre isotopique sont rares. Mickler *et al.* (2006) ont compilé 165 enregistrements isotopiques publiés de spéléothèmes ayant une répartition globale et ont trouvé que la plupart d'entre eux montraient une covariation positive entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$. Cependant, comme l'intérêt initial pour la détermination de paléotempératures précises s'est réorienté vers la documentation de tendances climatiques, l'interprétation d'enregistrements isotopiques provenant de spéléothèmes montrant des covariations est devenue plus courante (Fairchild *et al.*, 2006; Genty *et al.*, 2006).

En cas de covariations entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ au cours du temps, il faut également être attentif à leur origine. En effet, elles ne sont pas toujours purement cinétiques mais peuvent être contrôlées par des paramètres climatiques (*e.g.* Genty *et al.*, *op. cit.*; Genty *et al.*, 2003; Hellstrom *et al.*, 1998; Plagnes *et al.*, 2002). Par exemple, dans les régions où l'effet de masse est fort, une réduction des précipitations conduit à des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ plus positives, lesquelles peuvent être ensuite accentuées par de l'évaporation dans la cavité en corrélation avec un enrichissement en ^{13}C (Fleitmann *et al.*, 2004). Inversement, des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ inhabituellement bas caractérisent les périodes pluvieuses en Israël durant l'intervalle 178–152 ka (Ayalon *et al.*, 2002). Sous des latitudes tempérées, $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ covarient souvent dans une certaine mesure, car les précipitations et la température contrôlent le signal du $\delta^{18}\text{O}$, mais ces paramètres exercent également une influence majeure sur l'activité biologique du sol, qui contrôle le signal du $\delta^{13}\text{C}$ (Couchoud *et al.*, 2005; Genty *et al.*, 2006; Hellstrom *et al.*, 1998). Enfin, les processus cinétiques et/ou l'évaporation peuvent influencer le signal isotopique dans le même sens que le climat, amplifiant ainsi les variations du signal sans le détériorer d'un point de vue qualitatif. (Couchoud, *op. cit.*; Genty *et al.*, *op. cit.*)

Quand bien même il peut être vérifié que la calcite s'est déposée en équilibre isotopique avec l'eau d'égouttement, sans fractionnement cinétique ni évaporation, il reste des incertitudes concernant l'équilibration et les fractionnements isotopiques du DIC et de l'oxygène dans la solution avant qu'elle n'atteigne le plafond de la cavité.

Finalement, la méthode apparaissant comme la plus rigoureuse pour identifier les processus de déséquilibre isotopique, pour des spéléothèmes fossiles, consiste à répliquer les profils isotopiques sur différents spéléothèmes contemporains de la même cavité. L'avantage de ce test est qu'il permet non seulement d'identifier les processus cinétiques mais également les altérations du signal isotopique de la solution dans la zone vadose, en amont de la cavité (*e.g.* enrichissement en ^{18}O ou en ^{13}C par évaporation et *prior calcite precipitation*; Denniston *et al.*, 1999). Des eaux distinctes dans l'espace s'infiltrent à différentes vitesses, suivent des cheminements différents, ont des temps de résidence, des pressions partielles de CO_2 et des concentrations en ions dissous différents. Dans la cavité, le CO_2 dégaze et la calcite précipite à différentes vitesses sous les divers égouttements. Ainsi, une réplification n'est possible entre des spéléothèmes distincts que si les processus cinétiques dans la cavité et les processus de la zone vadose ont affecté les égouttements exactement de la même manière. Si tel est le cas, cela suggère que les processus cinétiques dans la cavité et dans la zone vadose ne sont pas importants et que les signaux isotopiques peuvent être interprétés comme des enregistrements environnementaux primaires (Dorale *et al.*, 2002; Genty *et al.*, 2006). Dans le cas contraire, la réplification des enregistrements isotopiques fournit un test pour ces processus additionnels.

10 - CONCLUSION

L'enregistrement isotopique des spéléothèmes est représentatif des conditions environnementales, mais la principale difficulté est de trouver les clés d'interprétation de ce signal. Les isotopes stables de l'oxygène et du carbone incorporés dans la calcite des spéléothèmes ont préalablement suivi un cheminement dans différents milieux et sous différentes formes, au cours duquel ils ont subi de multiples fractionnements. L'interprétation de leur signal dans les spéléothèmes nécessite donc une approche détaillée et prudente. En particulier, parce que chaque cavité karstique présente ses propres spécificités et parce que chaque spéléothème est unique, il est important de faire la part des variations isotopiques d'origine locale (à l'échelle de la stalagmite, de la fissure, de la cavité) de celles de signification régionale ou globale. Ainsi, la prise en considération de leur contexte de formation, géomorphologique et géographique, et le croisement de différentes approches (*e.g.* éléments traces, pétrographie, rythmes de croissance, isotopes stables; *cf.* autre article dans ce numéro) permet de réduire les incertitudes quant aux conditions environnementales de précipitation de la calcite (*i.e.* hydrologie, température, développement du sol en surface, interven-

tion de processus cinétiques). Le suivi des variations saisonnières des propriétés des précipitations et égouttements actuels est également important pour mieux comprendre les facteurs locaux et les biais saisonniers qui influencent la composition isotopique des percolations à un site donné. Toutefois, seule la réplification d'enregistrements isotopiques contemporains peut permettre de confirmer leur signification régionale ou globale. Un équilibre doit alors être trouvé entre les besoins contradictoires de multiplier les études de spéléothèmes et de conserver le patrimoine karstique.

REMERCIEMENTS

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

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADOLPHE J.-P., & MARÉCHAL C., 1977** - Minéralisation des dépôts carbonatés expérimentaux d'origine microbienne. Comparaison des roches calcaires obtenues par biogénèse à celles actuelles et fossiles observées dans la nature. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série D*, **284**, 1381-1384.
- ADOLPHE J.-P., 1986** - Biocrystallogénèse et écomorphologie des tufs, travertins. Enseignements tirés d'exemples naturels et expérimentaux. *Méditerranée*, **1** (2), 11-20.
- ALLÈGRE C.J., & MICHARD G., 1973** - *Introduction à la géochimie*. Presses Universitaires de France, 298 p.
- AMUNDSON R., EVETT R.R., JAHREN A.H., & BARTOLOME J., 1997** - Stable carbon isotope composition of Poaceae pollen and its potential in paleovegetational reconstructions. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **99**, 17-24.
- AYALON A., BAR-MATTHEWS M., & KAUFMAN A., 2002** - Climatic conditions during marine oxygen isotope stage 6 in the eastern Mediterranean region from the isotopic composition of speleothems of Soreq cave, Israel. *Geology*, **30**, 303-306.
- BAKER A., ITO E., SMART P.L., & MCEWAN R.F., 1997** - Elevated and variable values of ^{13}C in speleothems in a British cave system. *Chemical Geology*, **136**, 263-270.
- BALDINI J.U.L., MCDERMOTT F., BAKER A., BALDINI L.M., MATTEY D.P., & RAILSBACK L.B., 2005** - Biomass effects on stalagmite growth and isotope ratios: A 20th century analogue from Wiltshire, England. *Earth and Planetary Science Letters*, **240**, 486-494.
- 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., MATTHEWS A., SASS E., & HALICZ L., 1996** - Carbon and oxygen isotope study of the active water-carbonate system in a karstic Mediterranean cave: Implications for paleoclimate research in semiarid regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60** (2), 337-347.
- BAR-MATTHEWS M., AYALON A., & KAUFMAN A., 1997** - Late Quaternary paleoclimate in the eastern Mediterranean region from stable isotope analysis of speleothems at Soreq Cave, Israel. *Quaternary Research*, **47**, 155-168.
- 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., & KAUFMAN A., 2000** - Timing and hydrological conditions of Sapropel events in the eastern Mediterranean, as evident from speleothems, Soreq cave, Israel. *Chemical Geology*, **169**, 145-156.
- BORTOLAMI G.C., RICCI B., SUSELLA G.F., & ZUPPI G.M., 1979** - Isotopic hydrology of the Val Corsaglia, Maritime Alps, Piedmont, Italy. *IAEA Symposium 228, Isotope Hydrology*, Neuherberg, Germany, June 1978, 327-350.
- BURNS S.J., FLEITMANN D., MATTERA., NEFF U., & MANGINI A., 2001** - Speleothem evidence from Oman for continental pluvial events during interglacial periods. *Geology*, **29** (7), 623-626.
- CABALLERO E., JIMÉNEZ DE CISNEROS C., & REYES E., 1996** - A stable isotope study of cave seepage waters. *Applied Geochemistry*, **11**, 583-587.
- CACCHIO P., CONTENUTO R., ERCOLE C., CAPPUCCIO 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.
- CERLING T.E., 1984** - The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planetary Science Letters*, **71** (2), 229-240.
- CERLING T.E., & QUADE J., 1993** - Stable carbon and oxygen isotopes in soil carbonates. In P.K. Swart, K.C. Lohmann, J. McKenzie, & S. Savin (eds.), *Climate change in continental isotopic records*. Geophysical monograph, American Geophysical Union, Washington D.C., 217-231.
- CERLING T.E., WANG Y., & QUADE J., 1993** - Expansion of C4 ecosystems as an indicator of global ecological change in the Late Miocene. *Nature*, **361**, 344-345.
- CERLING T.E., HARRIS J.M., MACFADDEN B.J., LEAKEY M.G., QUADE J., EISENMANN V., & EHLINGER J.R., 1997** - Global vegetation change through the Miocene-Pliocene boundary. *Nature*, **389** (6647), 153-158.
- CLARK I., & FRITZ P., 1997** - *Environmental isotopes in hydrogeology*. Lewis Publishers, Boca Raton, 328 p.
- CLARK I.D., & LAURIOL B., 1992** - Kinetic enrichment of stable isotopes in cryogenic calcites. *Chemical Geology*, **102**, 217-228.
- COLE D.R., & MONGER H.C., 1994** - Influence of atmospheric CO_2 on the decline of C4 plants during the last deglaciation. *Nature*, **368**, 533-536.
- COLE D.R., & CHAKRABORTY S., 2001** - Rates and mechanisms of isotopic exchange. In J. Valley & D.R. Cole (eds.), *Stable isotope geochemistry. Reviews in mineralogy and geochemistry*, **43**, 83-190.
- COPLEN T.B., KENDALL C., & HOPPLE J., 1983** - Comparison of stable isotopes reference samples. *Nature*, **302**, 236-238.
- COUCHOU D., GENTY D., GHALEB B., GILMOUR M., BLAMART D., & TEXIER J.P., 2005** - Study of speleothems in archaeological context: case studies from Southwestern France. *EGU General Assembly 2005*, Vienna, Austria, 24-29 April 2005, European Geosciences Union, *Geophysical Research Abstracts*, **7**, EGU05-A-01344.
- COUCHOU D., 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 I, Bordeaux, 346 p.
- CRAIG H., 1957** - Isotopic standards for carbon and oxygen correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **12** (1-2), 133-149.
- CRAIG H., 1961a** - Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, **133**, 1833-1834.
- CRAIG H., 1961b** - Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, **133**, 1702-1703.
- CRAIG H., GORDON L.J., & HORIBE Y., 1963** - Isotopic exchange effects in the evaporation of water. Low-temperature experimental results. *Journal of Geophysical Research*, **68** (17), 5079-5087.
- CRAIG H., & GORDON L.I., 1965** - Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere. In E. Tongiorgi (ed.), *Stable isotopes in oceanographic studies and paleo-temperatures*. Lab. Geol. Nucl., Pisa, 9-130.
- CRISS R.E., 1991** - Temperature dependence of isotopic fractionation factors. In H.P. Taylor Jr., J.R. O'Neil & I.R. Kaplan (eds.), *Stable isotope geochemistry: A tribute to Samuel Epstein*. The Geochemical Society, San Antonio, Texas, 11-16.
- DANSGAARD W., 1964** - Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, **16**, 436-468.
- DEINES P., LANGMUIR D., & HARMON R.S., 1974** - Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**, 1147-1164.
- DEINES P., 1980** - The isotopic composition of reduced organic carbon. In P. Fritz & J.C. Fontes (eds.), *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, New York, 329-406.
- DENNIS P.F., ROWE P.J., & ATKINSON T.C., 2001** - The recovery and isotopic measurement of water from fluid inclusions in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65** (6), 871-884.

- DENNISTON R.F., GONZALEZ L.A., ASMEROM Y., BAKER R.G., REAGAN M.K., & BETTIS E.A., 1999 - Evidence for increased cool season moisture during the middle Holocene. *Geology*, **27** (9), 815-818.
- DENNISTON R.F., GONZALEZ L.A., ASMEROM Y., REAGAN M.K., & RECELLI-SNYDER H., 2000 - Speleothem carbon isotopic records of Holocene environments in the Ozark Highlands, USA. *Quaternary International*, **67**, 21-27.
- DICKSON J.A.D., 1991 - Disequilibrium carbon and oxygen isotope variations in natural calcite. *Nature*, **353**, 842-844.
- DING Z.L., & YANG S.L., 2000 - C₃/C₄ vegetation evolution over the last 7.0 Myr in the Chinese Loess Plateau: evidence from pedogenic carbonate $\delta^{13}\text{C}$. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **160**, 291-299.
- DORALE J.A., GONZALES L.A., REAGAN M.K., PICKETT D.A., MURRELL M.T., & BAKER R.G., 1992 - A high-resolution record of Holocene climate change in speleothem calcite from Cold Water Cave, Northeast Iowa. *Science*, **258**, 1626-1630.
- 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.
- DRAKE J.J., 1983 - The effect of geomorphology and seasonality on the chemistry of carbonate groundwater. *Journal of Hydrology*, **61**, 223-236.
- DRYSDALE R.N., ZANCHETTA G., HELLSTROM J.C., FALLICK A.E., ZHAO J.X., ISOLA I., & BRUSCHI G., 2004 - Palaeoclimatic implications of the growth history and stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) geochemistry of a Middle to Late Pleistocene stalagmite from central-western Italy. *Earth and Planetary Science Letters*, **227**, 215-229.
- DRYSDALE R.N., ZANCHETTA G., HELLSTROM J.C., FALLICK A.E., & ZHAO J.X., 2005 - Stalagmite evidence for the onset of the Last Interglacial in southern Europe at 129 ± 1 ka. *Geophysical Research Letters*, **32**, L24708.
- DULINSKI M., & ROZANSKI K., 1990 - Formation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios in speleothems: a semi-dynamic model. *Radiocarbon*, **32** (1), 7-16.
- DUPLESSY J.C., LABEYRIE J., LALOU C., & NGUYEN H.V., 1971 - La mesure des variations climatiques continentales, application à la période comprise entre 130000 et 90000 ans B.P. *Quaternary Research*, **1**, 162-174.
- DUPLESSY J.C., LALOU C., DELIBRIAS G., & NGUYEN H.V., 1972 - Datations et études isotopiques des stalagmites. Application aux paléotempératures. *Annales de Spéléologie*, **27** (3), 445-464.
- EMRICH K., EHHALT D.H., & VOGEL J.C., 1970 - Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*, **8**, 363-371.
- FAIRCHILD I.J., SMITH C.L., BAKER A., FULLER L., SPÖTL C., MATTEY D., MCDERMOTT F., & EIMF, 2006 - Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Reviews*, **75**, 105-153.
- FAURE G., 1977 - *Principles of isotope geology*. J. Wiley & Sons, New York, 464 p.
- FLEITMANN D., BURNS S.J., NEFF U., MANGINI A., & MATTER A., 2003 - Changing moisture sources over the last 330,000 years in Northern Oman from fluid-inclusion evidence in speleothems. *Quaternary Research*, **60**, 223-232.
- FLEITMANN D., BURNS S.J., NEFF U., MUDELSEE M., MANGINI A., & MATTER A., 2004 - Palaeoclimatic interpretation of high-resolution oxygen isotope profiles derived from annually laminated speleothems from Southern Oman. *Quaternary Science Reviews*, **23**, 935-945.
- FOLK R.L., & ASSERETO R., 1976 - Comparative fabrics of length-slow and length-fast calcite and calcitized aragonite in a Holocene speleothem, Carlsbad Cavern, New Mexico. *Journal of Sedimentary Petrology*, **46** (3), 486-496.
- FORD D.C., & WILLIAMS P.W., 1989 - *Karst geomorphology and hydrology*. Unwin Hyman Ltd, London, 601 p.
- FORNACA-RINALDI G., PANICHI C., & TONGIORGI E., 1968 - Some causes of the variation of the isotopic composition of carbon and oxygen in cave concretions. *Earth and Planetary Science Letters*, **4**, 321-324.
- FRICKE H.C., & O'NEIL J.R., 1999 - The correlation between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of meteoric water and surface temperature: its use in investigating terrestrial climate change over geologic time. *Earth and Planetary Science Letters*, **170**, 181-196.
- FRIEDMAN I., & O'NEIL J.R., 1977 - Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In M. Fleisher (ed.), *Data of Geochemistry* 6th ed. edn. U.S. Geological Survey Professional Paper, 440-KK.
- FRISIA S., 1996 - Petrographic evidences of diagenesis in speleothems: some examples. *Spéléochronos*, **7**, 21-30.
- 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., & SPÖTL C., 2005 - Non-equilibrium fabrics in speleothems: implications for palaeoenvironmental reconstructions. *EGU, General Assembly 2005*, Vienna, Austria, 24-29 April 2005. European Geosciences Union, *Geophysical Research Abstracts*, **7**, EGU05-A-02667.
- FRUMKIN A., FORD D.C., & SCHWARCZ H.P., 1999 - Continental oxygen isotopic record of the last 170,000 years in Jerusalem. *Quaternary Research*, **51**, 317-327.
- GASCOYNE M., SCHWARCZ H.P., & FORD D.C., 1980 - A palaeotemperature record for the mid-Wisconsin in Vancouver Island. *Nature*, **285**, 474-476.
- GASCOYNE M., 1992 - Palaeoclimate determination from cave calcite deposits. *Quaternary Science Reviews*, **11**, 609-632.
- GAT J.R., 1996 - Oxygen and hydrogen in the hydrologic cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **24**, 225-262.
- GENTY D., & MASSAULT M., 1997 - Bomb ^{14}C recorded in laminated speleothems: calculation of dead carbon proportion. *Radiocarbon*, **39** (1), 33-48.
- GENTY D., BAKER A., MASSAULT M., PROCTOR C., GILMOUR M., PONS-BRANCHU E., & HAMELIN B., 2001a - Dead carbon in stalagmites: Carbonate bedrock paleodissolution vs. ageing of soil organic matter. Implication for ^{13}C variation in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65** (20), 3443-3457.
- GENTY D., BAKER A., & VOKAL B., 2001b - Intra- and inter-annual growth rate of modern stalagmites. *Chemical Geology*, **176**, 191-212.
- GENTY D., PLAGNES V., CAUSSE C., CATTANI O., STIEVENARD M., FALOURD S., BLAMART D., OUAHDI R., & VAN-EXTER S., 2002 - Fossil water in large stalagmite voids as a tool for paleoprecipitation stable isotope composition reconstitution and paleotemperature calculation. *Chemical Geology*, **184**, 83-95.
- GENTY D., BLAMART D., OUAHDI R., GILMOUR M., BAKER A., JOUZEL J., & VAN-EXTER S., 2003 - Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. *Nature*, **421**, 833-837.
- GENTY D., COMBOURIEU-NEBOUT N., HATTÉ C., BLAMART D., GHALEB B., & ISABELLO L., 2005 - Rapid climatic changes of the last 90 kyr recorded on the European continent. *Comptes Rendus Géoscience*, **337**, 970-982.
- GENTY D., BLAMART D., GHALEB B., PLAGNES V., CAUSSE C., BAKALOWICZ M., ZOUARI K., CHKIR N., HELLSTROM J., WAINER K., & BOURGES F., 2006 - Timing and dynamics of the last deglaciation from European and North African $\delta^{13}\text{C}$ stalagmites profiles - Comparison with Chinese and South hemisphere stalagmites. *Quaternary Science Reviews*, **25** (17-18), 2118-2142.
- GOEDE A., 1994 - Continuous early Last Glacial palaeoenvironmental record from a Tasmanian speleothem based on stable isotope and minor element variations. *Quaternary Science Reviews*, **13**, 283-291.
- 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.
- GRADZINSKI M., 2003 - Bacterial influence on speleothem oxygen isotope composition: An example based on cave pisoids from Perlová Cave (Slovakia). *Geologica Carpathica*, **54** (3), 199-204.
- 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.
- HARMON R.S., THOMPSON P., SCHWARCZ H.P., & FORD D.C., 1978 - Late Pleistocene paleoclimates of North America as inferred from stable isotope studies of speleothems. *Quaternary Research*, **9**, 54-70.
- HARMON R.S., SCHWARCZ H.P., & O'NEIL J.R., 1979 - D/H ratios in speleothem fluid inclusions; a guide to variations in the isotopic composition of meteoric precipitation? *Earth and Planetary Science Letters*, **42**, 254-266.
- HELLSTROM J., MCCULLOCH M., & STONE J., 1998 - A detailed 31,000-year record of climate and vegetation change, from the isotope geochemistry of two New Zealand speleothems. *Quaternary Research*, **50**, 167-178.
- HENDY C.H., & WILSON A.T., 1968 - Palaeoclimatic data from speleothems. *Nature*, **219**, 48-51.

- HENDY C.H., 1971 - The isotopic geochemistry of speleothems - I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **35**, 801-824.
- HOEFS J., 1997 - *Stable isotopes geochemistry*. Springer, Berlin, 241 p.
- JOHNSEN S.J., DANSGAARD W., & WHITE J.W.C., 1989 - The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions. *Tellus*, **41** (4), 452-468.
- JONES B., & KAHLE C.F., 1993 - Morphology, relationships, and origin of fiber and dendritic calcite crystals. *Journal of Sedimentary Petrology*, **63** (6), 1018-1031.
- JONES B., 2001 - Microbial activity in caves - A geological perspective. *Geomicrobiology Journal*, **18** (3), 345-357.
- JOUZEL J., ALLEY R.B., CUFFEY K.M., DANSGAARD W., GROOTES P., HOFFMAN G., JOHNSEN S., KOSTER R.D., PEEL D.A., SHUMAN C.A., STIEVENARD M., STUIVER M., & WHITE J., 1997 - Validity of the temperature reconstruction from water isotopes in ice cores. *Journal of Geophysical Research*, **102** (CL12), 26471-26487.
- JOUZEL J., HOFFMANN G., KOSTER R.D., & MASSON V., 2000 - Water isotopes in precipitation: data/model comparison for present-day and past climates. *Quaternary Science Reviews*, **19**, 363-379.
- KIM S.T., & O'NEIL J.R., 1997 - Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** (16), 3461-3475.
- LAURITZEN S.E., 1995 - High-resolution paleotemperature proxy record for the Last Interglaciation based on Norwegian speleothems. *Quaternary Research*, **43** (2), 133-146.
- LAURITZEN S.E., & LUNDBERG J., 1999 - Speleothems and climate: a special issue of *The Holocene*. *The Holocene*, **9** (6), 643-647.
- LE MÉTAYER-LEVREL G., CASTANIER S., LOUBIÈRE J.-F., & PERTHUISOT J.-P., 1997 - La carbonatogénèse bactérienne dans les grottes. Etude au MEB d'une hélicite de Clamouse, Hérault, France. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la terre et des planètes*, **325**, 179-184.
- LINGE H., LAURITZEN S.E., LUNDBERG J., & BERSTAD I.M., 2001 - Stable isotope stratigraphy of Holocene speleothems: examples from a cave system in Rana, northern Norway. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **167**, 209-224.
- MAIRE R., 1990 - *La haute montagne calcaire*. Association Française de Karstologie et Fédération Française de Spéléologie, La Ravoire, 731 p.
- MATTHEWS A., AYALON A., & BAR-MATTHEWS M., 2000 - D/H ratios of fluid inclusions of Soreq cave (Israel) speleothems as a guide to the Eastern Mediterranean Meteoric Line relationships in the last 120 ky. *Chemical Geology*, **166**, 183-191.
- MCCREA J.M., 1950 - On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics*, **18**, 849-857.
- MCDERMOTT F., FRISIA S., HUANG Y., LONGINELLI A., SPIRO B., HEATON T.H.E., HAWKESWORTH C.J., BORSATO A., KEPPENS E., FAIRCHILD I.J., VAN DER BORG K., VERHEYDEN S., & SELMO E., 1999 - Holocene climate variability in Europe: Evidence from $\delta^{18}\text{O}$, textural and extension-rate variations in three speleothems. *Quaternary Science Reviews*, **18**, 1021-1038.
- MCDERMOTT F., MATTEY D.P., & HAWKESWORTH C., 2001 - Centennial-scale Holocene climate variability revealed by a high-resolution speleothem $\delta^{18}\text{O}$ record from SW Ireland. *Science*, **294**, 1328-1331.
- MCDERMOTT F., 2004 - Paleo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Science Reviews*, **23**, 901-918.
- MCGARRY S., BAR-MATTHEWS M., MATTHEWS A., VAKS A., SCHILMAN B., & AYALON A., 2004 - Constraints on hydrological and paleotemperature variations in the Eastern Mediterranean region in the last 140 ka given by the δD values of speleothem fluid inclusions. *Quaternary Science Reviews*, **23**, 919-934.
- MCKENZIE J.A., 1981 - Holocene dolomitization of calcium carbonate sediments from the coastal sabkhas of Abu Dhabi U.A.E.: a stable isotope study. *Journal of Geology*, **89**, 185-198.
- 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.
- MICKLER P.J., BANNER J.L., STERN L., ASMEROM Y., EDWARDS R.L., & ITO E., 2004 - Stable isotope variations in modern tropical speleothems: Evaluating equilibrium vs. kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68** (21), 4381-4393.
- MICKLER P.J., STERN L.A., & BANNER J.L., 2006 - Large kinetic isotope effects in modern speleothems. *Bulletin of the Geological Society of America* **118** (1?2), 65-68.
- MOORE G.W., & SULLIVAN G.N., 1978 - *Speleology*. Zephyrus Press Inc., Teaneck, New Jersey.
- NORDT L.C., BOUTTON T.W., JACOB J.S., & MANDEL R.D., 2002 - C_4 plant productivity and climate- CO_2 variations in south-central Texas during the Late Quaternary. *Quaternary Research*, **58**, 182-188.
- O'LEARY M.H., 1981 - Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry*, **20**, 553-567.
- O'NEIL J.R., & EPSTEIN S., 1966 - Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite-carbon dioxide. *Science*, **152**, 198-201.
- O'NEIL J.R., CLAYTON R.N., & MAYEDA T.K., 1969 - Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics*, **51** (12), 5547-5558.
- ODE D.J., & TIESZEN L.J., 1980 - The seasonal contribution of C_3 and C_4 plant species to primary production in a mixed prairie. *Ecology*, **61**, 1304-1311.
- ONAC B.P., CONSTANTIN S., LUNDBERG J., & LAURITZEN S.E., 2002 - Isotopic climate record in a Holocene stalagmite from Ursilor Cave (Romania). *Journal of Quaternary Science*, **17** (4), 319-327.
- PACK S.M., MILLER G.H., FOGEL M.L., & SPOONER N.A., 2003 - Carbon isotopic evidence for increased aridity in north-western Australia through the Quaternary. *Quaternary Science Reviews*, **22**, 629-643.
- PEARCY R.W., & EHLERINGER J.R., 1984 - Comparative ecophysiology of C_3 and C_4 plants. *Oecologia*, **7**, 1-13.
- PLAGNES V., CAUSSE C., GENTY D., PATERNE M., & BLAMART D., 2002 - A discontinuous climatic record from 187 to 74 ka from a speleothem of the Clamouse Cave (south of France). *Earth and Planetary Science Letters*, **201**, 87-103.
- QUADE J., & CERLING T.E., 1995 - Expansion of C_4 grasses in the Late Miocene of Northern Pakistan: evidence from stable isotopes in paleosols. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **115**, 91-116.
- 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.
- RAILSBACK L.B., DABOUS A.A., OSMOND J.K., & FLEISHER C.J., 2002 - Petrographic and geochemical screening of speleothems for U-series dating: an example from recrystallized speleothems from Wadi Sannur cavern, Egypt. *Journal of Cave and Karst studies*, **64** (2), 108-116.
- ROMANEK C.S., GROSSMAN E.L., & MORSE J.W., 1992 - Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56** (1), 419-430.
- ROWE P.J., ATKINSON T.C., & DENNIS P.F., 1998-1999 - A stable isotope record from fluid inclusions in a Holocene speleothem from southwest Britain. *Theoretical and Applied Karstology*, **11-12**, 9-16.
- ROZANSKI K., & DULINSKI M., 1987 - Deuterium content of European Palaeowaters as inferred from isotopic composition of fluid inclusions trapped in carbonate cave deposits. *IAEA-SM-299/99*, 565-578.
- ROZANSKI K., ARAGUÁS-ARAGUÁS L., & GONFIANTINI R., 1993 - Isotopic patterns in modern global precipitation. In P.K. Swart, K.C. Lohmann, J. McKenzie & S. Savin (eds.), *Climate change in continental isotopic records*. American Geophysical Union, Washington, D.C., 1-36.
- RUBINSON M., & CLAYTON R.N., 1969 - Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**, 997-1002.
- RUNDEL P.W., 1980 - The ecological distribution of C_3 and C_4 grasses in the Hawaiian Islands. *Oecologia*, **45**, 354-359.
- SALOMONS W., & MOOK W.G., 1986 - Isotope geochemistry of carbonates in the weathering zone. In P. Fritz & J.C. Fontes (eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 239-269.
- SCHRAG D.P., ADKINS J.F., MCINTYRE K., ALEXANDER J.L., HODELL D.A., CHARLES C.D., & MCMANUS J.F., 2002 - The oxygen isotopic composition of seawater during the Last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews*, **21** (1-3), 331-342.
- SCHWARCZ H.P., HARMON R.S., THOMPSON P., & FORD D.C., 1976 - Stable isotope studies of fluid inclusions in speleothems and their paleoclimatic significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**, 657-665.

- SCHWARCZ H.P., 1986** - Geochronology and isotopic geochemistry of speleothems. In P. Fritz & J.C. Fontes (eds.), *Handbook of environmental isotope geochemistry: the terrestrial environment, part B*. Elsevier, Amsterdam, New York, 271-303.
- SEREFIDDIN F., SCHWARCZ H.P., FORD D.C., & BALDWIN S., 2004** - Late Pleistocene paleoclimate in the Blacks Hills of South Dakota from isotope records in speleothems. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **203**, 1-17.
- SHACKLETON N.J., & OPDYCKE N.D., 1973** - Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial pacific core V28-238: oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 10^5 year and 10^6 year scale. *Quaternary Research*, **3** (1), 39-55.
- SHEPPARD S.M.F., & SCHWARCZ H.P., 1970** - Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contributions of Mineralogy and Petrology*, **26**, 161-198.
- SMITH B.W., & EPSTEIN S., 1971** - Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio for higher plants. *Plant Physiology*, **47**, 380-384.
- SPÓTL 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.
- TALMA A.S., & VOGEL J.C., 1992** - Late Quaternary paleotemperatures derived from a speleothem from Cango Caves, Cape Province, South Africa. *Quaternary Research*, **37** (2), 203-213.
- TARUTANI T., CLAYTON R.N., & MAYEDA T.K., 1969** - The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**, 987-996.
- TEERI J.A., & STOWE L.G., 1976** - Climatic patterns and the distribution of C4 grasses in north America. *Oecologia*, **23**, 1-12.
- TIESZEN L.J., SENYIMBA M.M., IMBAMBA S.K., & TROUGHTON J.H., 1979** - The distribution of C3 and C4 grass species along an altitudinal and moisture gradient in Kenya. *Oecologia*, **37**, 337-350.
- TURNER C., 1982** - Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 1183-1191.
- UREY H.C., 1947** - The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, 562-581.
- USDOWSKI E., & HOEFS J., 1993** - Oxygen isotope exchange between carbonic acid, bicarbonate, carbonate and water: a re-examination of the data of Mc Crea (1950) and an expression for the overall partitioning of between the carbonate species and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 3813-3815.
- VERHEYDEN S., KEPPENS E., & QUINIF Y., 1999** - Reconstruction paléoclimatique basée sur l'analyse isotopique dans les concrétions. *Spéléochronos*, **10**, 3-18.
- VERHEYDEN S., 2001** - *Speleothems as palaeoclimatic archives*. PhD thesis, Vrije Universiteit, Brussel, 131 p.
- VERHEYDEN S., GENTY D., CATTANI O., & VAN BREUKELEN M.R., 2008** - Water release patterns of heated speleothem calcite and hydrogen isotope composition of fluid inclusions. *Chemical Geology*, **247** (1-2), 266-281.
- VONHOF H.B., VAN BREUKELEN M.R., O. P., ROWE P.J., ATKINSON T.C., & KROON D., 2006** - A continuous-flow crushing device for on-line $\delta^2\text{H}$ analysis of fluid inclusion water in speleothems. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **20** (17), 2553-2558.
- VONHOF H.B., ATKINSON T.C., VAN BREUKELEN M.R., & POSTMA O., 2007** - Fluid inclusion hydrogen and oxygen isotope analyses using the "Amsterdam Device": a progress report. *European Geosciences Union, General Assembly, 2007*, Vienna, Austria, 15-20 April 2007. European Geosciences Union, *Geophysical Research Abstracts*, **9**, EGU2007-A-05702.
- WANG Y.J., CHENG H., EDWARDS R.L., AN Z.S., WU J.Y., SHEN C.C., & DORALE J.A., 2001** - A high-resolution absolute-dated late pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science*, **294**, 2345-2348.
- WIGLEY T.M.L., & BROWN M.C., 1976** - The physics of caves. In D.C. Ford & C.H.D. Cullingford (eds.), *The science of speleology*. Academic Press, London, 329-358.
- WILLIAMS P.W., MARSHALL A., FORD D.C., & JENKINSON A.V., 1999** - Palaeoclimatic interpretation of stable isotope data from Holocene speleothems of the Waitomo district, North Island, New Zealand. *The Holocene*, **9** (6), 649-657.
- WURTH G., NIGGEMANN S., RICHTER D.K., & MANGINI A., 2004** - The Younger Dryas and Holocene climate record of a stalagmite from Hölloch Cave (Bavarian Alps, Germany). *Journal of Quaternary Science*, **19** (3), 291-298.
- YANG S., & DING Z., 2005** - Winter-spring precipitation as the principal control on predominance of C3 plants in Central Asia over the past 1.77 Myr: Evidence from $\delta^{13}\text{C}$ of loess organic matter in Tajikistan. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **235** (4), 330-339.
- YONGE C.J., 1982** - *Stable isotope studies of water extracted from speleothems*. PhD thesis, McMaster University, Canada, 298 p.
- YONGE C.J., FORD D.C., GRAY J., & SCHWARCZ H.P., 1985** - Stable isotope studies of cave seepage water. *Chemical Geology*, **58**, 97-105.
- YONGE C.J., GOLDENBERG L., & KROUSE H.R., 1989** - An isotope study of water bodies along a traverse of southwestern Canada. *Journal of Hydrology*, **106**, 245-255.
- ZHANG R., SCHWARCZ H.P., & FORD D., 2006** - Use of helium flow in retrieving fluid inclusions from speleothems. In B.P. Onac, T. Tamas, S. Constantin & A. Persoiu (eds.), *Climate change: The Karst Record (IV)*. May 26-29, 2006, Baile Herculane, Romania. Karst waters institute, Special publication, **10**, 72-75.
- ZHANG R., SCHWARCZ H.P., FORD D.C., SCHROEDER F.S., & BEDDOWS P.A., 2008** - An absolute paleotemperature record from 10 to 6 Ka inferred from fluid inclusion D/H ratios of a stalagmite from Vancouver Island, British Columbia, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72** (4), 1014-1026.