

LES VARIATIONS ISOTOPIQUES DU CARBONE ET DE L'OXYGENE DANS UNE STALAGMITE DE LA GROTTTE DE REMOUCHAMPS (BELGIQUE)

METHODES ET PREMIERS RESULTATS¹

par

Michel GEWELT²

(6 figures)

RESUME.- Après avoir décrit la méthode d'analyse des variations des isotopes stables du carbone et de l'oxygène dans les concrétions des cavernes, l'auteur discute la façon d'interpréter en termes paléoclimatiques les résultats obtenus. Cette étude a été réalisée dans des stalagmites de la grotte de Remouchamps. La croissance de l'une d'entre elles est située dans l'Holocène et le Tardiglaciaire.

Les variations de température de l'Atlantique, du Boréal, du Préboréal et partiellement du Dryas III semblent avoir été identifiées. Cette interprétation est en partie basée sur trois datations au ¹⁴C.

ABSTRACT.- An experimental method is given for analysing the variations of stable C and O isotopes in calcite speleothems and the results have been used for a palaeoclimatic interpretation. Various stalagmites from the cave of Remouchamps have been used for this study. One of these proved to have had a Holocene and Late Glacial growth history.

The temperature variations of the Atlantic, Boreal, Preboreal and part of Dryas III seem to have been identified. This interpretation is partly based upon three ¹⁴C determinations.

INTRODUCTION

Il y a plus de trente ans que H.C. Urey (1947) émettait le premier l'idée d'utiliser la teneur en ¹⁸O du CaCO₃ comme thermomètre géologique. Le domaine de la géothermométrie allait dès lors connaître un rapide développement (J.M. Mc Crea, 1950 ; H.C. Urey *et al.*, 1951 ; S. Epstein *et al.*, 1951). Jusque vers la fin des années soixante, les recherches ont surtout concerné les tests calciques de foraminifères, dont la composition isotopique reflète - partiellement du moins - la température des océans dans lesquels ils vivaient (C. Emiliani, 1966 ; W.S. Broecker et J. Van Donck, 1970 ; R. Letolle *et al.*, 1971 ; N.J. Shackleton et N.D. Opdyke, 1973 ; etc ...).

La méthode s'est ensuite étendue au domaine continental, notamment par l'étude des variations des isotopes stables du carbone et de l'oxygène dans des concrétions de grottes (J.C. Duplessy, 1967 ; J. Labeyrie *et al.*, 1967 ; C.H. Hendy et A.T. Wilson, 1968). Ce nouveau matériel semble pouvoir fournir des indi-

cations très précieuses concernant les variations de la température dans les milieux continentaux au Quaternaire.

A l'occasion d'un mémoire de Licence en Sciences géographiques (M. Gewalt, 1978), il nous a semblé intéressant d'entreprendre, pour la première fois en Belgique, ce type d'étude sur des concrétions de la grotte de Remouchamps. L'une des stalagmites étudiées est l'objet de cet article, où nous résumons aussi l'aspect expérimental du sujet.

L'EXPRESSION DES VARIATIONS ISOTOPIQUES

Les variations isotopiques observées dans la nature sont très faibles - de l'ordre du pour mille - et leur

(1) Manuscrit reçu le 16 juillet 1981.

(2) Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique. Laboratoire de Géomorphologie et de Géologie du Quaternaire, Université de Liège, 7 place du Vingt-Août, B-4000 Liège.

mesure se fait le plus souvent de manière relative, l'échantillon analysé étant comparé à un standard de référence. Pour exprimer ces variations, on utilise le facteur de variations δ^iA où iA désigne l'isotope le moins abondant du rapport isotopique (R) étudié. R désigne le rapport d'une quantité d'atomes d'un isotope (Mx), à la quantité d'atomes d'un autre isotope (My) du même élément : $R = Mx/My$. Lorsque l'on parle de valeur absolue, c'est ce rapport qui est utilisé.

Le δ^iA est, quant à lui, défini de la façon suivante :

$$\delta^iA = \frac{R_{\text{échantillon}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \cdot e \quad (1)$$

Le facteur e est pris le plus souvent égal à 1000, de façon à réduire le nombre de décimales ; δ^iA est donc dans ce cas exprimé en pour mille. Pour les isotopes stables du carbone et de l'oxygène, l'équation (1) devient :

$$\delta^{13}C = \frac{^{13}C/^{12}C_{\text{éch.}} - ^{13}C/^{12}C_{\text{st.}}}{^{13}C/^{12}C_{\text{st.}}} \cdot 1000$$

ou :

$$\delta^{13}C = \left[\frac{^{13}C/^{12}C_{\text{éch.}}}{^{13}C/^{12}C_{\text{st.}}} - 1 \right] \cdot 1000 \quad (2)$$

et :

$$\delta^{18}O = \left[\frac{^{18}O/^{16}O_{\text{éch.}}}{^{18}O/^{16}O_{\text{st.}}} - 1 \right] \cdot 1000 \quad (3)$$

Des équations (2) et (3), il ressort que les deltas varient proportionnellement au contenu en isotopes lourds de l'échantillon. Le delta est donc positif, négatif ou égal à zéro, suivant que l'échantillon est plus lourd, plus léger ou de même composition isotopique que le standard avec lequel il est comparé.

METHODE D'ANALYSE

Pour diverses raisons, liées aux conditions de précipitation de la calcite, il semble préférable d'analyser des stalagmites plutôt que des stalactites ou des planchers stalagmitique (J.C. Duplessy *et al.*, 1969). Etant donné la structure même du spectromètre de masse, les échantillons de calcite doivent être convertis sous forme gazeuse (CO_2). Les différentes phases de l'expérimentation nécessaires à l'obtention du $\delta^{18}O$ et du $\delta^{13}C$ sont les suivantes :

a. PRELEVEMENT DE LA CALCITE.

La stalagmite est sciée dans l'axe longitudinal et le polissage des faces permet de distinguer les zones de croissance de la concrétion qui nous guident dans le choix des forages. Ceux-ci s'effectuent à l'aide d'une foreuse équipée d'une mèche de 3 mm de diamètre. La quantité de poudre de calcite ainsi obtenue (environ 110 mg) est amplement suffisante pour l'analyse et directement utilisable. La précision de l'échantillonnage est nettement favorisée par l'utilisation de la foreuse.

b. ACIDOLYSE DES CARBONATES.

La poudre de $CaCO_3$ est attaquée sous vide par de l'acide phosphorique à 100 %, suivant la réaction : $3 CaCO_3 + 2 H_3PO_4 \rightarrow 3 CO_2 + 3 H_2O + Ca_3(PO_4)_2 + Q$ (1). L'obtention d'acide phosphorique à 100 % est réalisée en ajoutant à H_3PO_4 (85 %) du P_2O_5 qui se combine à l'eau libre de l'acide suivant la réaction : $3 H_2O + P_2O_5 \rightarrow 2 H_3PO_4$. Le choix de l'acide phosphorique pour attaquer le carbonate de calcium est dicté par diverses considérations telles que le fractionnement isotopique connu, la réaction assez lente, la facilité de préparation, la pression de vapeur de l'acide ... (J.M. Mc Crea, 1950 ; H.C. Urey *et al.*, 1951 ; J.C. Fontes *et al.*, 1965 ; I. Devreux, 1967).

La réduction des carbonates s'effectue dans le montage de la figure 1.

Dans l'éprouvette réactionnelle ER2 qui contient environ 10 cc d'acide, on place une petite nacelle de verre contenant quelques dizaines de mg de poudre de calcite, de façon à isoler momentanément les deux réactifs. On fait le vide dans la rampe, jusqu'au dégazage de l'acide, les deux robinets R1 et R2 étant ouverts. Lorsqu'un vide suffisant est obtenu, on ferme R1 et l'on détache l'éprouvette ER2 du montage. Par agitation du flacon, la nacelle se renverse et la réaction (1) démarre. Cette réaction terminée, l'éprouvette ER2 est replacée sur la rampe où l'on fait à nouveau le vide. Le CO_2 produit par la réaction est recueilli dans le piège en utilisant le principe du cryo-pompage : les robinets R1 et R2 sont ouverts (la rampe étant sous vide, mais isolée de la pompe pour ne pas aspirer le CO_2) et à l'aide d'un thermos rempli d'azote liquide ($\approx -196^\circ C$), on refroidit le piège. Le CO_2 vient se solidifier dans celui-ci et R2 est refermé.

D'après nos observations, la conservation du piège dans l'azote liquide peut se prolonger jusqu'à trois jours, sans qu'un effet isotopique supérieur aux erreurs de mesure n'intervienne.

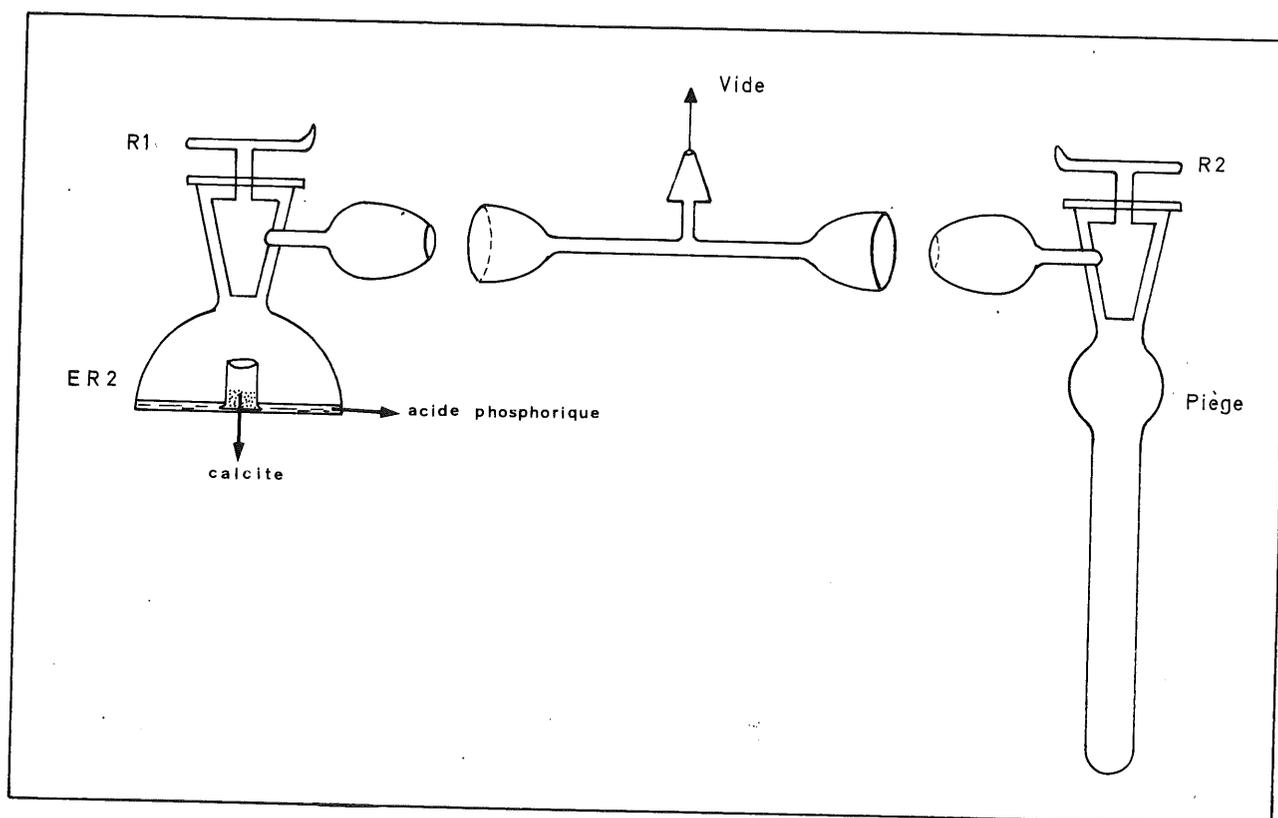


Figure 1.- Schéma du montage destiné à l'acidolyse des carbonates.

c. MESURE AU SPECTROMETRE DE MASSE.

Le piège contenant le CO_2 gelé est installé sur l'entrée du spectromètre. Il est toujours plongé dans l'azote liquide lorsqu'on pompe l'azote et l'oxygène éventuellement présents. L'azote liquide est alors remplacé par un thermos rempli d'un mélange méthanol-carboglance ($\cong -60^\circ\text{C}$), de façon à permettre l'évaporation du CO_2 purifié vers l'appareil de mesure (1), tandis que les vapeurs d'eau éventuelles sont maintenues dans le piège sous forme de glace. On évite ainsi d'introduire dans le spectromètre d'autres gaz que le CO_2 à analyser.

Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre de masse VARIANT MATCH5 à double collecteur (2). Un bombardement d'électrons volatilise sous forme d'ions les molécules du gaz étudié. Les ions ainsi produits sont accélérés par un champ électrique et déviés par le champ magnétique d'un aimant.

On recueille simultanément sur deux électrodes voisines - le double collecteur - les isotopes à comparer. La mesure se fait alors par la lecture de la valeur de la résistance qu'il faut introduire dans un pont pour équilibrer les deux courants recueillis (méthode du zéro)

(M. Lacroix, 1971). Un enregistreur potentiométrique permet alors de calculer, par interpolation graphique, la valeur des deltas (M. Lacroix, 1972). En pratique on mesure deux échantillons : le CO_2 de la calcite et un CO_2 de référence. On répète cinq fois la même mesure afin de s'affranchir des fluctuations de l'électronique. C'est la moyenne de ces mesures qui est reprise dans nos résultats. Pour s'assurer de la reproductibilité des mesures, on calcule chaque fois la dispersion par rapport à la moyenne σ (3). La précision des mesures sur $\delta^{13}\text{C}$

(1) Le CO_2 se sublime à la pression atmosphérique, à -78°C .

(2) Nous tenons à remercier Monsieur M. Lacroix, Chef de Travaux au Département de Physique Atomique et Moléculaire de l'Institut de Physique (Université de Liège) qui nous a permis d'utiliser le spectromètre sur lequel il travaille lui-même et qui nous a initié à son maniement.

$$(3) \sigma = \sqrt{\frac{(x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{où } x \text{ représente } \delta \text{ et } n \text{ le nombre de}$$

mesures (5).

(écart quadratique moyen des mesures répétées sur le même échantillon) est de 0,1 ‰, tandis que pour le $\delta^{18}\text{O}$ elle est un peu moins bonne (0,15 à 0,30 ‰), en raison du choix particulier des résistances adopté (M. Lacroix, 1972).

La référence de laboratoire à laquelle sont comparées nos mesures est un CO_2 commercial de l'Air Liquide que nous avons étalonné par rapport au standard international PDB (H. Craig, 1957). Ce standard représente la composition isotopique d'un CO_2 issu de l'acidolyse d'un rostre de Bélemnite (*Belemnitella americana*) de la Pee-Dee-formation du Crétacé supérieur de Caroline du Sud. La valeur de ce standard a été fixée une fois pour toutes (H. Craig, 1957), mais, comme ce standard n'est plus disponible, nous avons dû au préalable étalonner notre CO_2 commercial par rapport à un standard intermédiaire (NBS 20) qui, lui, est fixé par rapport au PDB. Le NBS 20 peut être facilement obtenu au National Bureau of Standards de Washington ; il s'agit d'un carbonate calcaire (*Solenhofen limestone*) qui, pour les besoins de l'analyse isotopique, est aussi transformé en CO_2 (1).

Les deltas qui figurent nos résultats sont exprimés en ‰ vs PDB et la correction due à l'isotope 17 de l'oxygène (H. Craig, 1957) a été appliquée.

ANALYSE DE LA STALAGMITE RSM V

a. LOCALISATION

La grotte de Remouchamps (fig. 2A), située à une vingtaine de kilomètres au SE de Liège, se développe dans les calcaires dévoniens du Frasien moyen (P. Fourmarier, 1958 ; C. Ek, 1970).

La stalagmite numérotée RSM V a été prélevée dans une petite galerie proche de la faille Henri (fig. 2B). La hauteur de cette galerie est voisine de un mètre et son plafond est constellé de stalactites fistulaires (2) dont un grand nombre jonche le sol.

b. DESCRIPTION DE LA STALAGMITE

RSM V est une stalagmite haute de 66 cm dont la surface est de couleur ocre sur les 48 cm supérieurs et grise dans la partie inférieure.

Le diamètre de cette concrétion reste relativement constant et varie de 5 à 6 cm. Le sciage vertical fait apparaître un nombre important de discontinuités qui représentent les principales zones de croissance de la stalagmite. Ces zones de croissance se présentent, dans

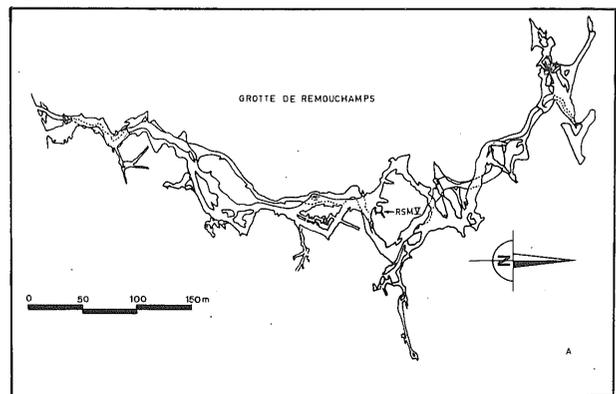


Figure 2 A.- Plan général de la grotte de Remouchamps.

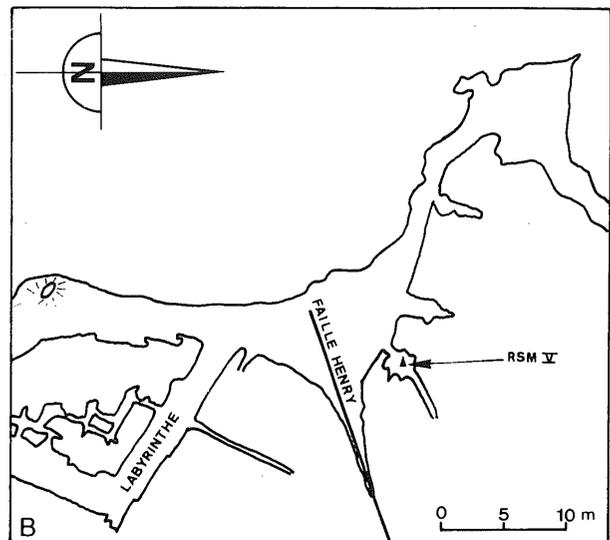


Figure 2 B.- Localisation de RSM V dans l'étage supérieur de la grotte. Levé par P. Vandersløyen (1965-1966). Levés partiels et compléments de H. et J. Courtois, R. Denoël, C. Ek, R. Henen et L. Lawarrée (1961-1967). Carte publiée dans les *Annales de la Société Géologique de Belgique* (1970).

(1) Le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux est couramment exprimé par rapport à un autre standard, le SMOW (Standard Mean Ocean Water) qui représente le $\delta^{18}\text{O}$ moyen des eaux océaniques actuelles (H. Craig, 1961).

(2) Une stalactite fistulaire a le diamètre d'une goutte d'eau ; elle est aussi appelée fistuleuse, ou stalactite tubulaire ou encore macaroni (B. Gèze, 1973).

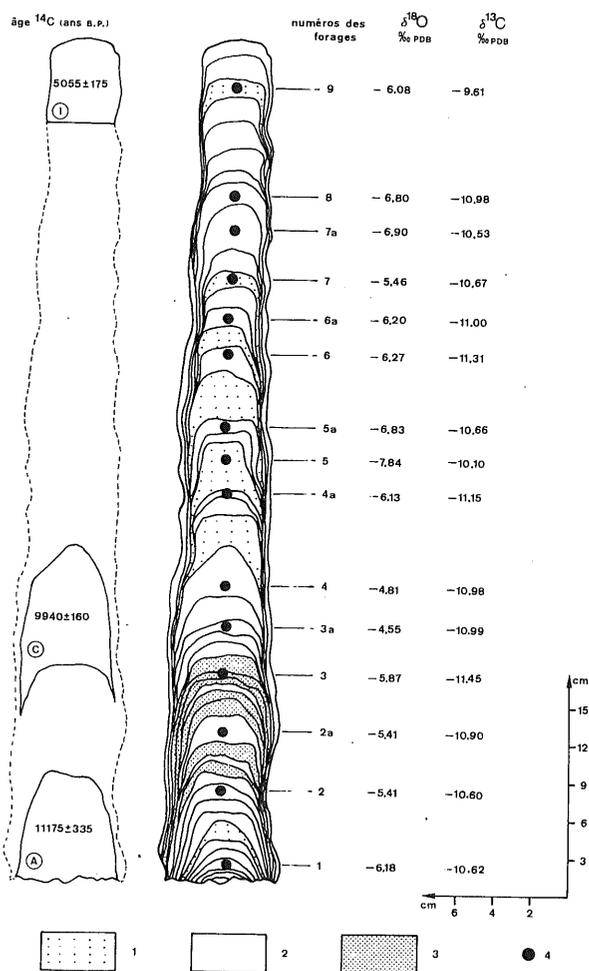


Figure 3.- Coupe verticale dans RSM V et résultats des analyses isotopiques (datations ^{14}C par M.A. Geyh, 1980, inédit).

1. Calcite blanche.
2. Calcite diaphane.
3. Calcite gris foncé.
4. Forage.

une coupe perpendiculaire à l'axe, sous forme d'anneaux, et dans une coupe longitudinale, sous forme de "flûtes" renversées et empilées les unes sur les autres (fig. 3). La calcite appartenant à une même zone de croissance s'est précipitée à la même époque, et c'est dans la zone axiale que l'épaisseur des couches est la plus grande. Ce sont ces discontinuités de croissance qui nous ont guidé dans le choix des prélèvements par forage.

La couleur interne de la concrétion fait apparaître une discontinuité très nette entre les points 3 et 3 a : la partie inférieure est beaucoup plus sombre et est constituée surtout de calcite gris foncé. On passe ensuite, vers le haut, et sans transition apparente,

à une alternance de calcite blanche-calcite diaphane qui se maintient jusqu'au sommet. Ce changement brutal de couleur doit sans doute s'expliquer par des conditions de formation différentes, par exemple, modification de la teneur en argiles et en matières humifères de l'eau de percolation. Signalons enfin qu'au moment du prélèvement, la concrétion n'était plus active et qu'elle présentait en surface des craquelures peu profondes qui sont peut-être la trace d'une légère dissolution, à mettre en rapport avec le "tapis" de fistuleuses jonchant le sol de la galerie.

c.- RESULTATS ET INTERPRETATION DE L'ANALYSE ISOTOPIQUE

Les valeurs des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ obtenues aux 15 points de forage sont reportées parallèlement sur la figure 4.

L'écart quadratique moyen vaut 0,1 ‰ et 0,15 ‰, respectivement pour les $\delta^{13}\text{C}$ et les $\delta^{18}\text{O}$.

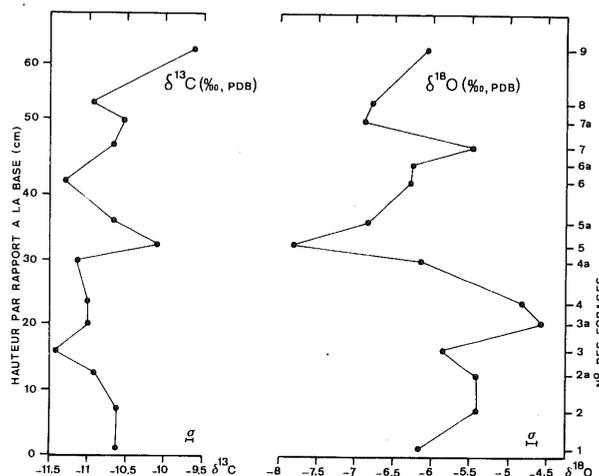


Figure 4.- Variations du $\delta^{13}\text{C}$ et du $\delta^{18}\text{O}$ dans RSM V.

Afin de vérifier si nous pouvons interpréter les variations du $\delta^{18}\text{O}$ en termes de paléotempératures, il est utile de rappeler brièvement le principe de la géothermométrie (H.C. Urey, 1947 ; J.M. Mc Crea, 1950 ; H.C. Urey et al, 1951). Si un carbonate se dépose lentement dans une eau ayant un certain rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ du carbonate sera différent de celui de l'eau. Cette différence, appelée fractionnement isotopique (α), est uniquement fonction de la température, si l'équilibre isotopique est réalisé. Il est

donc indispensable de vérifier si ce dernier l'était au moment de la précipitation de la calcite (J.C. Duplessy *et al.*, 1969, 70, 71). Plusieurs auteurs (J.M. Mc Crea, 1950 ; J.C. Duplessy *et al.*, 1969) ont montré que les variations du $\delta^{13}\text{C}$ sont indépendantes de la température, à l'inverse de celles du $\delta^{18}\text{O}$. Ainsi, si une corrélation est observée entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$, un effet isotopique doit être intervenu lors de la précipitation, et les variations du $\delta^{18}\text{O}$ ne seront plus le reflet des seules fluctuations de température de la grotte.

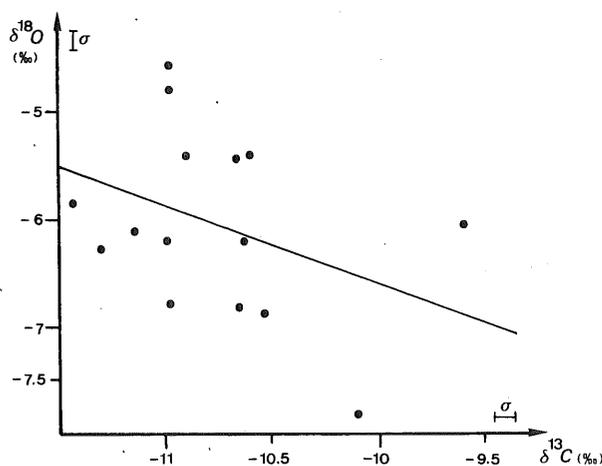


Figure 5.- $\delta^{13}\text{C}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$, régression linéaire (RSM V).

Pour RSM V, la régression linéaire de x sur y a été effectuée (fig. 5) et le coefficient de corrélation (r) obtenu vaut 0,33. Cette valeur de r nous semble suffisamment basse, pour pouvoir exclure une corrélation significative entre les deux facteurs. On peut donc penser que la calcite s'est déposée à l'équilibre isotopique. Cependant, il semble admis (J. Fantidis et D.H. Ehhalt, 1970 ; C.H. Hendy, 1971) qu'on ne puisse conclure à l'absence d'effets cinétiques d'un manque de corrélation entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ pour des échantillons pris dans des couches de croissance distinctes, le long de la partie centrale de la stalagmite. Pour mettre en évidence de façon certaine la présence (ou l'absence) de l'équilibre isotopique lors de la précipitation de la calcite, nous aurions dû analyser les variations latérales des isotopes, à l'intérieur d'une même couche de croissance. Un doute subsiste donc quant à la réalité de l'équilibre isotopique au moment de la formation de RSM V.

Ceci étant, dans quelle mesure les variations du $\delta^{18}\text{O}$ sont-elles représentatives des fluctuations climatiques ? On sait que les variations du $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite

le long de l'axe de croissance sont contrôlées essentiellement par quatre facteurs :

1) L'effet des variations de température de la grotte : la température au moment de la précipitation de la calcite agit sur le facteur de fractionnement isotopique α_{c-e} ⁽¹⁾ qui, lui-même détermine le $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite. Cet effet agit de la manière suivante : lorsque la température de la cavité diminue, α_{c-e} augmente, car le fractionnement est d'autant plus important que la température est basse (H. Craig, 1963) et en conséquence, le $\delta^{18}\text{O}_c$ augmente lorsque la température diminue. Le facteur α_{c-e} (J.M. Mc Crea, 1950 ; S. Epstein *et al.*, 1953) est lié à la température, vers 20°C, par la relation : $d\alpha_{c-e}/dT = -0,24 \text{ ‰/°C}$. Il varie en fonction de la température de la façon suivante (J.R. O'Neil *et al.*, 1969) :

$$10^3 \ln \alpha_{c-e} = 2,78.10^6 T^{-2} - 3,39$$

où T est la température en °K et considérant que

$$\alpha_{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}} = 1,0407.$$

2) L'effet des modifications de la pluviosité : le gradient de température entre le site d'évaporation (l'océan) et le site de précipitation (le point de l'atmosphère au-dessus de la grotte où s'effectue la condensation) agit sur le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de pluie du site étudié. La vapeur d'eau issue des océans tropicaux (à la température de T_o) s'appauvrit en ^{18}O jusqu'à sa précipitation sur le site (à la température T_x). Actuellement, le $\delta^{18}\text{O}_p$ diminue avec une diminution de T_x (G. Boato et V. Togliatti, 1961 ; W. Dansgaard, 1964). Si l'eau de pluie s'appauvrit en isotopes lourds, quand la température diminue, le $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite diminuera donc aussi. Cette variation va en sens inverse de celle observée en 1). La valeur donnée par Dansgaard (1964) pour un certain nombre de sites océaniques et polaires est : $\delta^{18}\text{O}_p/dT = +0,69 \text{ ‰/°C}$. Cependant, la collecte mondiale de données (IAEA, 1970) montre un effet de pluviosité beaucoup plus faible pour les sites continentaux, de l'ordre de 0,1 à 0,2 ‰/°C.

L'estimation de cet effet dans le passé est plus difficile et le problème a été partiellement résolu en

(1) α_{c-e} est le fractionnement isotopique entre la calcite_(c) et l'eau_(e) ; aussi appelé facteur d'enrichissement, il est défini par le rapport des proportions isotopiques entre les deux phases (solide-vapeur) et ce, quel que soit le mécanisme d'échange.

étudiant l'eau contenue dans les inclusions fluides des concrétions (H.P. Schwarcz *et al.*, 1976 ; P. Thompson *et al.*, 1976). Ces analyses indiquent une variation totale du $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de percolation dans les grottes de 0 à 0,3 ‰, tant dans les milieux marins que continentaux, et tant en phase pléni-glaciaire qu'en phase interglaciaire. Cette faible variation semble confirmer que le facteur dominant contrôlant le $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite est bien α_{c-e} , c'est-à-dire l'effet de la température de la grotte (H.P. Schwarcz *et al.*, 1976 ; R.S. Harmon *et al.*, 1978a, 1978b ; M. Gascoyne *et al.*, 1980).

3) **L'effet météorologique** : il agit de manière locale sur la pluviosité et est dû par exemple à la distribution saisonnière des précipitations, à la proximité des calottes glaciaires, à la fréquence des orages, etc ... Le sens et l'ampleur des variations qu'introduit cet effet sur la composition isotopique des eaux de pluie sont encore mal connus. Ce facteur peut varier notablement en fonction des vicissitudes d'un cycle glaciaire (R.S. Harmon *et al.*, 1978 a).

4) **L'effet du volume de glace** : comme H_2^{16}O passe avec une probabilité plus grande que H_2^{18}O en phase vapeur (1), le contenu en ^{18}O des océans augmente lorsque la température diminue, car les grands glaciers qui s'installent sur les continents constituent un stock d'eau enrichi en ^{16}O . Ce stock reste indisponible dans le cycle de l'eau tant que la glace n'a pas fondu. Cet effet a pour conséquence une modification de la composition en ^{18}O des eaux de pluie, ce qui implique un changement du $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite des concrétions. A un refroidissement climatique, correspondra donc une augmentation du $\delta^{18}\text{O}_c$. Ce facteur joue donc dans le même sens que l'effet de la température de la grotte et est opposé à celui des modifications de la pluviosité (R.S. Harmon *et al.*, 1978a).

Cette discussion sur les facteurs influençant le $\delta^{18}\text{O}_c$ montre la complexité d'un problème qui a opposé différents auteurs. J.C. Duplessy *et al.* (1970, 1971), interprètent la diminution du $\delta^{18}\text{O}_c$ comme consécutive à un refroidissement de la température. Pour arriver à cette conclusion, ils accordent à l'effet des modifications de la pluviosité (facteur 2) une valeur trop importante et considèrent la différence entre ce facteur et l'effet des variations de température de la grotte (facteur 1). Les données utilisées étaient les suivantes :

- facteur 1 : $d\alpha_{c-e}/dT = - 0,24\text{‰}/^\circ\text{C}$ (J.M. Mc Crea, 1950) ;

- facteur 2 : $d\delta^{18}\text{O}_p/dT = + 0,69\text{‰}/^\circ\text{C}$ (W. Dansgaard, 1964) ;
- différence utilisée pour les variations du $\delta^{18}\text{O}_c$ en fonction de la température : $d\delta^{18}\text{O}_c/dT = + 0,45\text{‰}/^\circ\text{C}$ (J.C. Duplessy *et al.*, 1970, 1971).

Cette interprétation est réfutée par C. Emiliani (1971) qui reprend leur courbe et la "renverse" : une augmentation du $\delta^{18}\text{O}_c$ correspond dès lors à un refroidissement de la température. Cette dernière thèse est ensuite soutenue par plusieurs auteurs et étayée par les études sur les inclusions fluides (P. Thompson *et al.*, 1976 ; H.P. Schwarcz *et al.*, 1976 ; R.S. Harmon *et al.*, 1978a, 1978b, 1979a, 1979b) ; elle est actuellement toujours de mise.

On peut donc conclure qu'en l'absence d'analyse sur les inclusions fluides, la meilleure façon d'interpréter les variations du $\delta^{18}\text{O}_c$ est actuellement de postuler qu'elles sont en grande partie contrôlées par les variations du fractionnement α_{c-e} sous l'effet des modifications de la température de la grotte.

Ceci étant admis, nous interpréterons ci-dessous l'augmentation du $\delta^{18}\text{O}_c$ comme consécutive à un refroidissement et inversement.

Rappelons que la stalagmite RSM V a été prélevée à plus de 250 m (distance rectiligne) de l'entrée de la grotte, ce qui la met à l'abri des fluctuations climatiques saisonnières, et ce d'autant plus que les couches géologiques surplombant la grotte sont épaisses de plus de 50 m.

La température de la grotte représente donc la température moyenne annuelle de la surface (T.M.L. Wigley et M.C. Brown, 1972). La grotte doit répondre aux variations globales de la température avec un retard de quelques années seulement. La résolution des enregistrements isotopiques est donc très bonne, des changements climatiques de faible durée pouvant être enregistrés, à condition de multiplier le nombre de forages

(1) Bien que les molécules H_2^{16}O et H_2^{18}O soient chimiquement semblables, leur différence de masse leur confère des propriétés physiques différentes. Ainsi, la tension de vapeur de H_2^{16}O est supérieure à celle de H_2^{18}O , ce qui provoque un fractionnement isotopique lors des échanges de vapeur d'eau entre l'hydrosphère, l'atmosphère et la cryosphère et explique que la molécule H_2^{16}O passe avec une probabilité plus grande que H_2^{18}O dans la phase vapeur.

dans la concrétion (un forage dans chaque couche de croissance serait l'idéal).

d) Essai de chronologie et d'interprétation

1. Les datations au ^{14}C

Trois datations au ^{14}C ⁽¹⁾ sont indiquées sur la figure 3. Il s'agit de datations conventionnelles "brutes" telles que nous les a fournies M.A. Geyh :

- Echantillon A (base) : 11 175 ± 335 ans B.P. ⁽²⁾
- Echantillon C (milieu) : 9 940 ± 160 ans B.P.
- Echantillon I (sommets) : 5 055 ± 175 ans B.P.

De l'avis même de M.A. Geyh, ces dates devraient être corrigées en raison de l'effet de l'eau dure. On sait en effet que le carbone présent dans l'eau qui forme la concrétion est en partie issu du calcaire frasien dissous dans l'eau durant son trajet de percolation. Ce carbone très vieux provoque naturellement une diminution de l'activité spécifique du carbone dans la stalagmite car la période radioactive du ^{14}C (5 730 ans) est beaucoup trop courte vis-à-vis de l'âge des formations du Frasnien (plus de 350 millions d'années). Celles-ci ne montrent donc plus d'activité ^{14}C et ce carbone "mort" vieillit les âges mesurés. Il nous était impossible, dans le cadre de ce travail, d'effectuer les mesures destinées à évaluer la correction à apporter aux âges ^{14}C conventionnels. Aussi, les datations envisagées ici, sont-elles à interpréter prudemment (voir notamment G. Delibrias, 1972).

D'après ces datations, il est possible de calculer le taux de croissance approché de la stalagmite. Entre A et C, la vitesse moyenne de croissance est de 14,6 mm/100 ans, alors qu'entre C et I, elle redescend à 8,6 mm/100 ans. On constate donc une importante variation du taux de croissance de la concrétion, ce qui suggère une modification des conditions de concrétionnement. Celle-ci est sans doute également à la base de la rupture brutale de la couleur de la calcite observée entre les points de forage 3 et 3a (fig. 3). Cependant, il semble que les variations du taux de croissance et de la couleur de la calcite ne soient pas nécessairement concomitantes, des vitesses de formation variables ayant en effet été observées dans une stalagmite de couleur uniforme (J. Labeyrie *et al.*, 1967).

2. Essai d'interprétation paléoclimatique

Les 15 points d'analyse du $\delta^{18}\text{O}$ sont reportés en fonction de la hauteur sur la figure 6. La tendance des paléotempératures vers un réchauffement ou un

refroidissement est également indiquée. Une échelle de temps n'a pas été apposée à la courbe étant donné d'une part l'incertitude sur les datations et, d'autre part, les variations du taux de croissance de la stalagmite. Pour s'affranchir de ces variations, il semble que la seule manière soit de multiplier les datations tout au long de la concrétion.

A titre de comparaison, le $\delta^{18}\text{O}$ trouvé au sommet d'une stalacto-stalagmite active (RSM II) de la grotte de Remouchamps a été reporté sur cette figure. Sa valeur vaut - 7,55 ‰ (M. Gewalt, 1978) et elle correspondrait - si l'équilibre isotopique était réalisé lors de la précipitation de la calcite - à la température actuelle de la grotte.

Des analyses polliniques⁽³⁾ ont été effectuées dans la stalagmite RSM V, sur 9 échantillons répartis sur l'ensemble de la hauteur de la concrétion. Elles ont permis de situer sa croissance principalement dans l'Holocène, le début du concrétionnement datant de la fin du Tardiglaciaire (B. Bastin, inédit). La datation de la base vers 11 175 ans B.P. confirme ce dernier point, tandis que les deux autres datations (9 940 et 5 055 ans B.P.) rattachent bien les parties médiane et supérieure de la concrétion à l'Holocène. Ceci nous permet de tenter une interprétation - provisoire - de la courbe des $\delta^{18}\text{O}$:

- point 5 : important maximum de température qui doit sans doute être rattaché à l'optimum thermique du Boréal et du début de l'Atlantique. Si les datations sont fiables, entre 5a et 9, on observe les variations de température de l'Atlantique ;

- entre les points 4 a et 2, nous devrions avoir le Préboréal et le Dryas III. Il est possible que ce dernier sous-âge ne soit pas complètement "enregistré". En effet, la température de cette époque était très froide, sans doute plus que ne le laisse paraître le minimum en 3a. Un arrêt du concrétionnement a pu se produire à cette époque. Il peut être causé soit par une interruption de la percolation de l'eau (pergélisol), soit par une réduction de l'activité biologique (liée au refroidisse-

(1) Nous tenons à remercier Monsieur M.A. Geyh (Laboratoire ^{14}C et ^3H du Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung à Hanovre) qui nous a aimablement communiqué ces datations.

(2) Il s'agit d'années avant 1950.

(3) Nous remercions Monsieur B. Bastin de nous avoir aimablement fourni ces analyses. Des études palynologiques dans d'autres concrétions ont déjà été publiées (voir notamment B. Bastin, 1978).

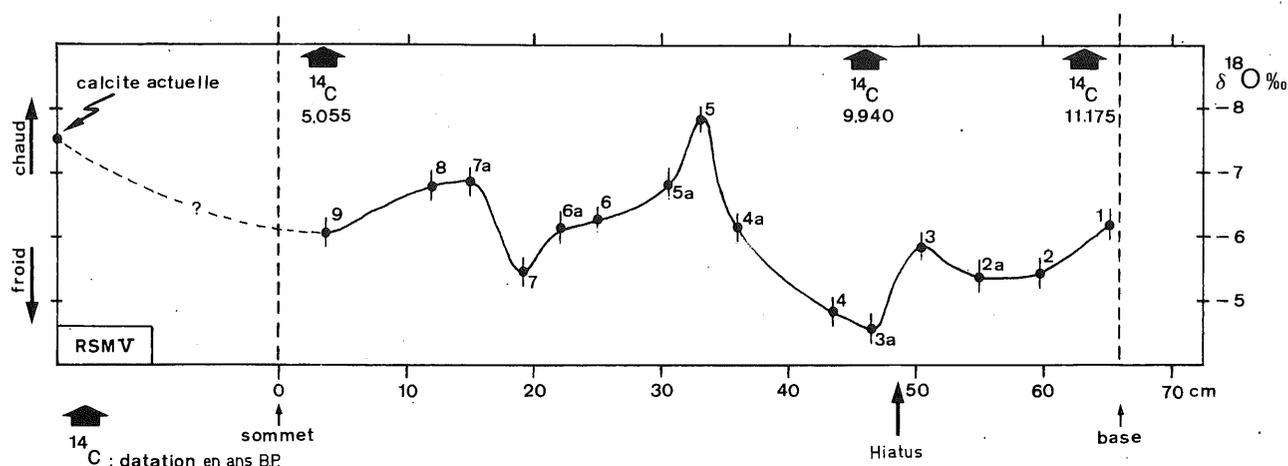


Figure 6.- Interprétation paléoclimatique des variations du $\delta^{18}\text{O}$ dans RSM V.

ment) qui diminue la pression partielle de CO_2 du sol et, par conséquence, l'agressivité de l'eau. Cette interruption de la croissance de la stalagmite est peut-être en relation avec l'hiatus dans la couleur de la calcite, observé entre les points 3 et 3a ;

- entre les points 2 et 1 : température légèrement plus élevée, pouvant témoigner de l'Allerød, comme le suggère la datation de la base.

CONCLUSION

Cet essai d'interprétation reste fragmentaire et hypothétique étant donné les incertitudes tant sur les âges que sur la validité de l'interprétation en termes paléoclimatiques des $\delta^{18}\text{O}$ mesurés.

Cependant, l'analyse isotopique des concrétions des cavernes permet, dans certaines conditions, d'étudier les fluctuations de température des climats anciens. Aussi, grâce à un mandat d'aspirant FNRS qui vient de nous être accordé, nous pensons développer cette méthode et multiplier les analyses afin de tenter d'isoler des signaux "paléotempérature" caractéristiques des diverses séquences climatiques du Quaternaire.

BIBLIOGRAPHIE

- BASTIN, B., 1978. L'analyse pollinique des stalagmites : une nouvelle possibilité d'approche des fluctuations climatiques du Quaternaire. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, 101, pp. 13-19.
- BOATO, G. et TOGLIATTI, V., 1961. Seasonal variations in the O^{18} content of meteoric waters in the upper Mediterranean basin. *Summer Course on Nuclear Geology, Varenna, 1960*, pp. 167-181.
- BROECKER, W.S. et VAN DONCK, J., 1970. Insolation changes, ice volumes and the ^{18}O record in deep-sea cores. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 8 (1) pp. 169-198.
- CRAIG, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbone dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12, pp. 133-149.
- CRAIG, H., 1961. Standard for reporting concentration of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 133, pp. 1833-1834.
- CRAIG, H., 1963. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. *Nuclear Geology on Geothermal Areas, Spoleto*, pp. 17-51.
- DANSGAARD, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 4, pp. 436-468.
- DELIBRIAS, G., 1972. Validité et interprétation des âges ^{14}C . *Actes du Colloque sur les méthodes et les tendances de la stratigraphie, Orsay, 1970, Mémoire BRGM, 77 (2)*, pp. 957-962.
- DEVREUX, I., 1967. Oxygen isotope paleotemperature measurements on New Zealand tertiary fossils. *New Zealand Journ. Sc.*, 10, pp. 988-1011.
- DUPLESSY, J.C., 1967. Etude du concrétionnement de l'Aven d'Orgnac. Application à la paléoclimatologie de la région sud-ardéchoise. Thèse de 3e cycle, Université de Paris, 44 p.
- DUPLESSY, J.C., LALOU, C. et GOMES de AZEVEDO, A.E., 1969. Etude des conditions de concrétionnement dans les grottes au moyen des isotopes stables de l'oxygène et du carbone. *C.R. Acad. Sc. de Paris*, 269(D), pp. 2327-2330.

- DUPLESSY, J.C., LABEYRIE, J., LALOU, C. et NGUYEN, H.V., 1970. Continental climatic variations between 130,000 and 90,000 years B.P. *Nature*, 226, pp. 631-633.
- DUPLESSY, J.C., LABEYRIE, J., LALOU, C. et NGUYEN, H.V., 1971. La mesure des variations climatiques continentales. Application à la période comprise entre 130.000 et 90.000 ans B.P. *Quaternary Research*, 1, pp. 162-174.
- EK, C., 1970. Carte géologique de la grotte de Remouchamps (Belgique). Notice explicative. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, 93, pp. 287-292.
- EMILIANI, C., 1966. Paleotemperature analysis of the Caribbean cores P6304-8 and P6304-9 and a generalized paleotemperature curve for the last 425,000 years. *Journal of Geology*, 74, pp. 109-126.
- EMILIANI, C., 1971. The Last Interglacial : Paleotemperature and Chronology. *Science*, 171, pp. 571-573.
- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H.A. et UREY, H.C., 1951. Carbonate-water isotopic temperature scale. *Bulletin of the Geological Society of America*, 62, pp. 417-426.
- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H.A. et UREY, H.C., 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bulletin of the Geological Society of America*, 64, pp. 1315-1324.
- FANTIDIS, J. et EHHALT, D.H., 1970. Variations of the carbon and oxygen isotopic composition in stalagmites and stalactites : evidence of non equilibrium isotopic fractionation. *Earth and Planetary Science Letters*, 10, pp. 136-144.
- FONTES, J.C., MARCE, A. et LETOLLE, R., 1965. Analyse isotopique de l'oxygène en géologie. Problèmes techniques. *Revue de Géographie Physique et de Géologie Dynamique*, VII(2), pp. 123-133.
- FOURMARIER, P., 1958. Carte géologique de la Belgique à l'échelle du 1/25.000. Feuille Louveigné-Spa. Texte explicatif. Bruxelles, 55 p. + 3 planches h.t.
- GASCOYNE, M., SCHWARCZ, H.P. et FORD, D.C., 1980. A paleotemperature record for the mid-Wisconsin in Vancouver Island. *Nature*, 285, pp. 474-476.
- GEWELT, M., 1978. Géomorphologie et paléoclimatologie isotopique dans le Vallon des Chantoirs. Mémoire de Licence, Université de Liège, 213 p. + annexe.
- GEZE, B., 1973. Lexique des termes français de spéléologie physique et de karstologie. *Annales de Spéléologie*, 28(1), pp. 1-20.
- HARMON, R.S., THOMPSON, P., SCHWARCZ, H.P. et FORD, D.C., 1978a. Late Pleistocene Paleoclimates of North America as Inferred from Stable Isotopic Studies of Speleothems. *Quaternary Research*, 9, pp. 54-70.
- HARMON, R.S., SCHWARCZ, H.P., et FORD, D.C., 1978b. Stable isotope geochemistry of speleothems and cave waters from Flint Ridge-Mammoth Cave system, Kentucky : implications for terrestrial climate change during the period 230,000 to 100,000 years B.P. *Journal of Geology*, 86, pp. 373-384.
- HARMON, R.S., SCHWARCZ, H.P. FORD, D.C. et KOCH, D.L., 1979 a. An isotopic paleotemperature record for late Wisconsinan time in northeast Iowa. *Geology*, 7, pp. 430-433.
- HARMON, R.S., SCHWARCZ, H.P. et O'NEIL, J.R., 1979b. D/H ratios in speleothem fluid inclusion. A guide to variations in the isotopic composition of meteoric precipitation ? *Earth and Planetary Science Letters*, 42, pp. 254-266.
- HENDY, C.H. et WILSON, A.T., 1968. Paleoclimatic Data from Speleothems. *Nature*, 219, pp. 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 paleoclimatic indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, pp. 801-824.
- I.A.E.A. (International Atomic Energy Agency), 1970. Environmental isotope data N° 2 : World Survey of the isotopic concentration in precipitation (1964-1965). Technical Report Series N° 117, IAEA, Vienne, 402 p.
- LABEYRIE, J., DUPLESSY, J.C., DELIBRIAS, G. et LETOLLE, R., 1967. Etude des températures des climats anciens par la mesure de l'oxygène 18, du carbone 13 et du carbone 14 dans les concrétions des cavernes. Radioactive dating and methods of low-level counting, I.A.E.A., Vienne, pp. 153-160.
- LACROIX, M., 1971. Les effets isotopiques en biologie. Première partie : Théorie des effets isotopiques et variations observées dans les produits naturels. *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, 40 (1-2), pp. 68-89.
- LACROIX, M., 1972. Evolution du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ associé au métabolisme dans le règne animal. Thèse de Doctorat, Université de Liège, 256 p.
- LETOLLE, R., de LUMLEY, H. et VERGNAUD-GRAZZINI, C., 1971. Composition isotopique des carbonates organogènes quaternaires de Méditerranée occidentale : essai d'interprétation climatique. *C.R. Acad. Sc. de Paris*, 273(D), pp. 2225-2228.
- Mc CREA, J.M., 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics*, 18, pp. 849-857.
- O'NEIL, J.R., CLAYTON, R.N. et MAYEDA, T.K., 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics*, 30, pp. 5547-5558.
- SCHACKLETON, N.J. et OPDYKE, N.D., 1973. Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-238 : Oxygen isotope temperature and ice volume on a 10^5 and 10^6 years scale. *Quaternary Research*, 3, pp. 39-55.
- SCHWARCZ, H.P., HARMON, R.S., THOMPSON, P. et FORD, D.C., 1976. Stable isotope studies of fluid inclusions in speleothems and their paleoclimatic significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, pp. 657-665.

- THOMPSON, P., SCHWARCZ, H.P. et FORD, D.C., 1976. Stable isotope geochemistry, geothermometry and geochronology of speleothems from West Virginia. Geological Society of America Bulletin, 87, pp. 1730-1738.
- UREY, H.C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. Journal of the Chemical Society, pp. 562-581.
- UREY, H.C., LOWENSTAM, H.A., EPSTEIN, S. et Mc KINNEY, C.R., 1951. Measurements of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England Denmark and the south-eastern United States. Geological Society of America Bulletin, 62, pp. 399-416.
- VANDERSLEYEN, P., 1967. (Avec la collaboration de M. Coen, H. Gevaerts et J. Leclercq). Atlas des grottes de Belgique. Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique, Bruxelles, Document de travail n°5, 50 planches.
- WIGLEY, T.M.L. et BROWN, M.C., 1972. Geophysical applications of heat and mass transfer in turbulent pipe flow. Boundary Layer Meteorology, 1, pp. 300-320.

