

Comparaison entre les lamines luminescentes et les lamines visibles annuelles de stalagmites

Comparison of annual luminescent and visible laminae in stalagmites

Dominique GENTY^{1*}, Andy BAKER² et William BARNES³

¹Laboratoire d'hydrologie et de géochimie isotopique, URA 723, CNRS, Université de Paris-Sud, Bâtiment 504, 91405, Orsay cedex, France ;

²Department of Geography, University of Exeter, Amory Building, Rennes Drive, Exeter EX4 4RJ ;

³Department of Physics, University of Exeter, Stocker Road, Exeter EX4 4QL, Royaume-Uni ;

RÉSUMÉ

Les sections polies de plusieurs stalagmites provenant de France et de Belgique ont été observées après une excitation en lumière ultraviolette (UV) et en lumière naturelle pour étudier les lamines annuelles luminescentes et visibles. La luminescence la plus forte se trouve dans les lamines sombres et compactes, ce qui signifierait que ces deux types de lamines se formeraient à la fin de l'automne et au début de l'hiver, lorsqu'il y a une brusque augmentation du débit et un apport important de matière organique. Sous excitation laser UV, la calcite blanche et poreuse est beaucoup plus luminescente que la calcite sombre et compacte. Cette luminescence est soit, liée à la porosité, soit à la présence de lamines sombres et compactes plus luminescentes.

Mots clés : Spéléothème, Stalagmite, Lamine, Luminescence, Karst

ABSTRACT

Polished sections of stalagmites from France and Belgium were examined using UV excitation and natural light in order to examine their annual growth laminae. The most prominent luminescence occurs in the dark compact laminae; this would signify that both types form at the end of Autumn or the beginning of Winter when soil organic matter is flushed into the cave. Under UV excitation, and at a weaker magnification, white porous calcite fabric is found to be much more luminescent than the dark compact one. These results could be due either to optical effects associated with porosity or to the higher luminescence of dark compact laminae.

Keywords: Speleothem, Stalagmite, Lamina, Luminescence, Karst

Abridged version (see p. 198)

Introduction

Les spéléothèmes, ou concrétions endokarstiques, ont révélé leur potentiel paléoclimatique depuis 30 ans (Duplessy, 1967). Ils constituent l'un des meilleurs matériaux continentaux datables par les méthodes radiométriques, U/Th principalement (Harmon et al., 1975 ; Atkinson et al., 1978 ; Li et al., 1989 ; Winograd et al., 1992). Une grande

variété d'analyses peuvent y être effectuées : 1) extraction de pollens (Bastin, 1978, 1982, 1990 ; Bastin et Gewalt, 1986) ; 2) mise en évidence de téphras qui témoignent parfois d'une activité volcanique passée (Gewelt et Juviné, 1987) ; 3) mesure du champ magnétique naturel autorisant des calages chronologiques (Latham et al., 1979) ; 4) analyse d'éléments trace (Gascoyne, 1983 ; Goede et Vogel, 1991) et 5) dosage des isotopes stables de

Note présentée par Jean Dercourt

Note remise le 27 janvier 1997, acceptée après révision le 28 avril 1997

* E-mail : dgenty@geol.u-psud.fr

l'oxygène et du carbone (Hendy, 1971 ; Schwarcz et al., 1974 ; Lauritzen et al., 1990 ; Lauritzen, 1995). Il est difficile d'interpréter ces multiples analyses en termes de signaux paléoclimatiques : les pollens sont peu nombreux (jusqu'à cinq grains par gramme de calcite) ; les éléments trace ne montrent pas toujours un signal cohérent lorsque l'on compare plusieurs stalagmites du même âge (Roberts et al., 1996) ; enfin, les isotopes stables sont souvent difficiles à interpréter du fait de la méconnaissance de la composition isotopique de l'eau lors du dépôt, des difficultés techniques de l'analyse des inclusions fluides et d'un équilibre isotopique qui n'est pas toujours réalisé lors du dépôt (Fantidis et Ehhalt, 1970 ; Fornaca-Rinaldi et al., 1968 ; Smart et al., 1996). Cependant, l'étude des lamines de croissance des spéléothèmes apporte un regain d'intérêt pour les reconstitutions des paléoenvironnements, car il a été démontré, dans de nombreux cas, que les lamines observées sur les sections polies de spéléothèmes sont annuelles : qu'elles soient visibles (Allison, 1926 ; Orr, 1952 ; Broecker et al., 1960 ; Blanc, 1972, 1992 ; Genty, 1992, 1993 ; Genty et Quinif 1996 ; Railsback et al., 1994) ou luminescentes (Shopov et Dermendjiev, 1990 ; Shopov et al., 1991, 1994 ; Baker et al., 1993). Le signal paléoclimatique potentiel est donc très fin : une lamine claire/poreuse et une lamine sombre/compacte par an permettent d'entrevoir la possibilité d'étudier les variations environnementales à l'échelle saisonnière. Cependant, il importe de comprendre le dépôt des lamines actuelles : une corrélation entre l'épaisseur des lamines de deux stalagmites de Belgique (tunnel de Godarville, Belgique) et la pluviométrie (Genty et Quinif, 1996) et un signal saisonnier dans les isotopes stables de l'oxygène (Genty et al., 1995) ont été mis en évidence. La luminescence observée sur les sections polies des spéléothèmes est liée à la présence de matières organiques piégées dans la calcite (White, 1981 ; Lauritzen *et al.*, 1986) ; des lamines luminescentes annuelles montrent un transfert saisonnier de matière organique dans le karst, car il existe un maximum de luminescence dans l'eau d'infiltration entre les mois de novembre et mars (Baker et al., 1996).

La comparaison entre les lamines visibles et les lamines luminescentes a pour objectif de répondre aux questions suivantes : y a-t-il un lien entre les alternances visibles et les alternances luminescentes ? ; quelles sont les saisons de formation de chaque type de lamine ? ; quelle est la signification du signal luminescent, après excitation avec un laser UV, sur des calcites de fabriques cristallines différentes ?

Description des échantillons et terminologie

Les stalagmites étudiées proviennent de trois sites : la grotte de Villars (Villars ; latitude 45°30'N, longitude 0°50'E, altitude 175 m ; Dordogne, France), la grotte du Père-Noël (Han-sur-Lesse ; latitude 49°54'N, longitude 5°30'E, altitude 180 m ; Belgique) et le tunnel de Godarville (Godarville ; latitude 50°30'N, longitude 4°18'E, altitude 125 m ; Belgique). La première grotte se développe

dans des calcaires du Bajocien, la seconde dans des calcaires du Dévonien et le tunnel de Godarville traverse les sables calcaires de l'Yprésien. Deux stalagmites dans chaque site ont été analysées ; leur choix a été guidé par la présence de laminations visibles, et aussi par des changements dans la fabrique cristalline de chaque échantillon. Des dates ¹⁴C montrent que les stalagmites des deux grottes sont holocènes (Genty et Quinif, 1996 ; Genty et al., 1996), leur diamètre est compris entre 5 et 7 cm :
 – grotte de Villars : Vil-stm1 (hauteur 109 cm) et Vil-stm3 (hauteur 28 cm) ;
 – grotte du Père Noël : PN-stm1 (hauteur 214 cm) et PNst4 (hauteur 220 cm).

La stalagmite du tunnel de Godarville, God-stm5B (hauteur=4,7cm), est moderne et s'est développée entre 1960 et 1992 (Genty, 1992).

La lamination, visible en lumière réfléchie sur les sections polies verticales parallèles à l'axe de croissance, est constituée d'une alternance de lamines blanches et poreuses (type WPL, pour *white porous laminae*, terminologie employée dans nos articles précédents et non traduite ici, pour éviter les confusions) et de lamines sombres et compactes (type DCL pour *dark compact laminae*, ces dernières étant translucides en lames minces (Genty, 1993). La lamination est donc le reflet d'un changement de fabrique cristalline à l'échelle saisonnière : on a une alternance de fabrique claire et poreuse avec une fabrique compacte et sombre. Les fabriques cristallines définies ici sont indépendantes de la couleur globale de l'échantillon : il est possible d'avoir ces deux types de fabriques dans des concrétions colorées (beige, brun) et dans des concrétions non colorées.

Lorsque l'un des types de lamine est plus développé que l'autre, c'est-à-dire lorsque le rapport des épaisseurs (lamine claire/lamine sombre) change, la section polie apparaît globalement, soit sombre et compacte (cas où les lamines sombre et compactes sont mieux développées), soit blanche et poreuse (cas où les lamines claires et poreuses dominent). Dans le premier cas, on parlera de calcite de fabrique sombre et compacte (DCC pour *dark compact calcite*) et dans le second cas de fabrique blanche et poreuse (WPC pour *white porous calcite*). Dans tous les échantillons que nous avons étudiés jusqu'à présent, provenant d'Europe, d'Amérique et d'Asie, on retrouve ces deux principales fabriques cristallines, pourvu que les spéléothèmes soient de calcite et non contaminés par des éléments détritiques ou par une activité bactérienne quelconque (Genty et al., 1996).

Les datations radiométriques et les données historiques locales pour les échantillons du tunnel permettent d'établir que, dans tous les échantillons, les lamines sont annuelles (Genty, 1992, 1993 ; Genty et Quinif, 1996)

Méthodes expérimentales

Les lamines visibles et luminescentes sont observées en utilisant deux méthodes :

– *excitation de la surface polie de la concrétion avec une source UV et observation de la luminescence produite* : deux sources d'excitation sont utilisées : 1) un laser HeCd à 325 nm pour le calcul de profils de luminescence le long de l'axe de

croissance (rayon du laser compris entre 25 et 250 μm) ; l'échantillon est alors translaté automatiquement sur un banc motorisé ; 2) une lampe à mercure pour les observations au microscope (raies principales comprises entre 312 et 500 nm, excitation filtrée entre 450 et 490 nm pour éviter les raies de la lampe ; observation après filtrage dans le vert > 510 nm) ; pour l'excitation laser, le signal luminescent est directement numérisé à la sortie d'un photomultiplicateur ; pour le microscope, la quantification de la luminescence est effectuée indirectement à partir de photographies par traitement numérique d'images ; le microscope UV est utilisé pour analyser quelques alternances de lamines à fort grandissement, ce qui est difficile à faire avec le laser, en raison de l'importance des hétérogénéités de surface à cette échelle d'observation ;

– observation de la lumière visible réfléchie à l'aide d'une caméra CCD (charge couple device ; caméra à transfert de charges) noir et blanc et quantification des niveaux de gris, à l'aide d'une carte de numérisation et de traitement numérique d'images. Le spectre de sensibilité de la caméra est compris entre 400 et 900 nm, et englobe donc le spectre de la lumière visible réfléchie qui est quantifiée.

Résultats

La comparaison entre l'intensité de la luminescence et les niveaux de gris (NDG) s'est faite d'abord à faible grandissement (en utilisant le laser UV pour la luminescence), sur des sections polies de stalagmites présentant une succession de plages de calcite de fabrique différentes, puis à plus fort grandissement (microscope UV), pour pouvoir observer les alternances de lamines.

La stalagmite Vil-stm1 (Grotte de Villars), analysée avec le laser UV, est composée de la succession verticale de trois zones de fabrique relativement homogène, chaque fabrique étant caractérisée par sa porosité moyenne, calculée par densitométrie (tableau). Cette succession se retrouve sur les courbes de niveau de gris et d'intensité de luminescence (figure 1). La corrélation est bonne : la calcite blanche et poreuse (de NDG élevé) correspond à une luminescence intense ; inversement la calcite sombre et compacte (NDG faible) correspond à une intensité de luminescence plus faible. Le spot laser utilisé ici est large (250 μm) et les mesures sont effectuées tous les 100 μm , ce qui produit une moyenne de la luminescence et atténue ou supprime le signal des lamines de croissance.

Les échantillons ont été analysés à fort grandissement. Pour tous, on remarque une relation inverse de celle observée auparavant à plus faible grandissement : pour les lamines blanches et poreuses, la luminescence est peu

intense, et pour les lamines sombres et compactes, la luminescence est plus élevée (figures 2 et 3). Cette relation inverse entre les niveaux de gris et la luminescence est particulièrement évidente sur l'échantillon PN-st4 observé au microscope UV : les pics de luminescence sont plus étroits et correspondent parfaitement aux lamines sombres et compactes (DCL, figure 2). Les échantillons Vil-stm1 et Vil-stm3 montrent aussi une opposition entre niveaux de gris et luminescence avec des lamines sombres et luminescentes plus épaisses. Pour l'échantillon provenant du tunnel de Godarville, analysés par laser UV, l'opposition entre niveaux de gris et luminescence est très bonne sur la partie supérieure des échantillons (de 0 à 23 mm) et devient plus confuse dans la partie inférieure où la

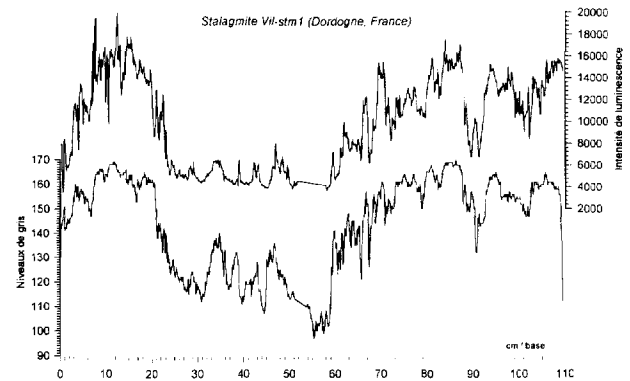


Figure 1. Comparaison entre le profil en niveaux de gris (NDG) calculé par traitement numérique d'images et le profil de l'intensité de la luminescence (excitation laser UV) de la stalagmite Vil-stm1 (grotte de Villars, Dordogne, France). On remarque l'évolution parallèle des deux profils : lorsque la calcite est blanche et poreuse, le NDG et l'intensité de luminescence sont élevés. Inversement, la calcite sombre et compacte est caractérisée par un faible NDG et une intensité de luminescence peu élevée. La base de la stalagmite est âgée de $2\,400 \pm 100$ ans (d'après des datations ^{14}C corrigées et calibrées, non publiées), le sommet date de 1994. Largeur du rayon laser d'excitation = 250 μm .

Comparison between the grey level profile (digital image processing) and the luminescence intensity profile (laser UV) of the Vil-stm1 stalagmite (Villars Cave, Dordogne, France). Note the parallel evolution of the two profiles : the white porous calcite is characterised by a high grey level and a high luminescent intensity while the dark compact calcite is characterised by a low grey level and a low luminescent intensity. The base of the stalagmite is $2\,400 \pm 100$ years old (corrected and calibrated ^{14}C dates, unpublished data), the top of the stalagmite stopped growing in 1994. Width of the laser beam = 250 μm .

Tableau

Zone de fabrique cristalline relativement homogène	Niveau de gris moyen (unité NDG)	Luminescence moyenne (unité d'intensité de luminescence)	Porosité moyenne (%)
0-22 cm/base calcite blanche et poreuse	158 ± 1	$13\,004 \pm 1$	$10,7 \pm 0,5$
22-59 cm/base calcite sombre et compacte	119 ± 1	$5\,543 \pm 1$	$4 \pm 0,5$ (avec des zones à porosité nulle)
59-109 cm/base calcite blanche et poreuse	154 ± 1	$11\,626 \pm 1$	$10,1 \pm 0,5$

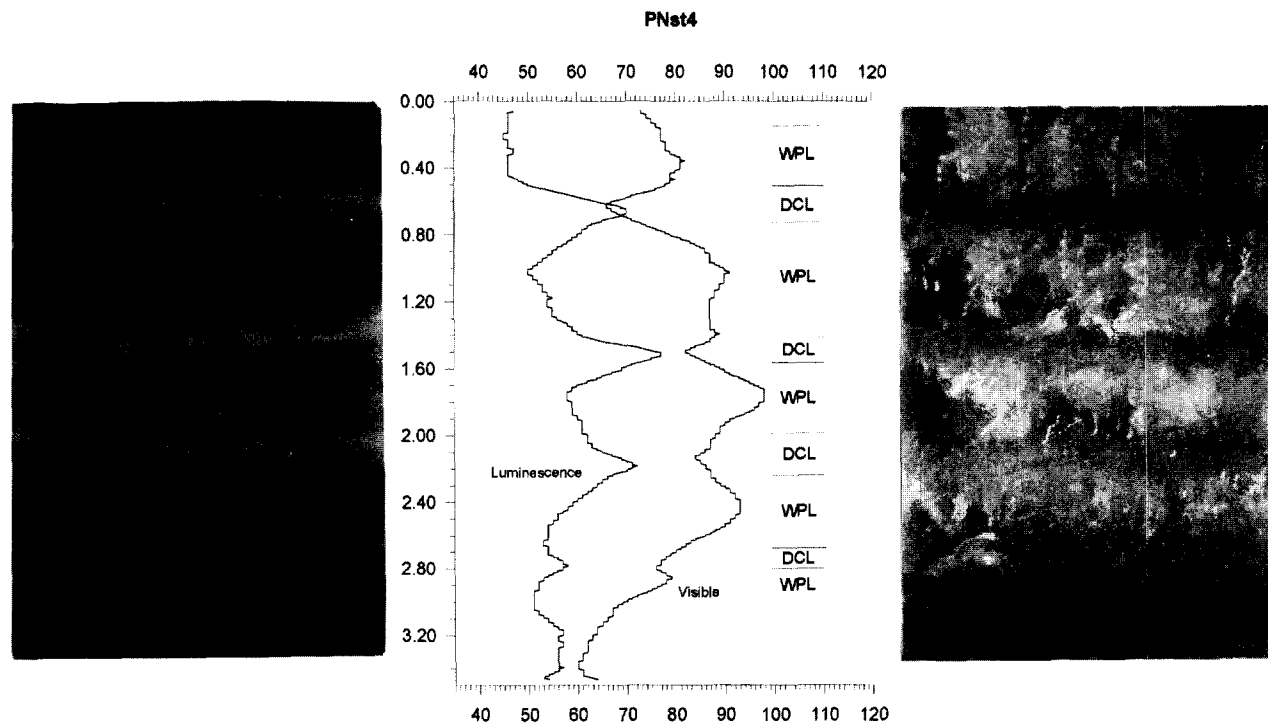


Figure 2. Comparaison entre le profil en niveaux de gris (NDG) calculé par traitement numérique d'images et le profil de l'intensité de la luminescence (excitation UV sous microscope avec lampe au mercure) d'une partie de la stalagmite PNst4 (grotte du Père-Noël, Belgique). Cette portion de stalagmite comprend cinq alternances de lamines claires poreuses (WPL) et sombres compactes (DCL). On remarque l'opposition entre les niveaux de gris et la luminescence ; les lamines les plus lumineuses (photo de gauche) se situent dans les lamines sombres et compactes (photo de droite). Échelle verticale en mm.

Comparison between the grey level profile (digital image processing) and the luminescence intensity profile (UV excitation under a microscope with a mercury lamp) of a part of the PNst4 stalagmite (Père Noël Cave, Belgium). There are five white porous (WPL) /dark compact (DCL) alternations. Note that the two profiles are opposite : the most luminescent laminae (left photo) are enclosed in the dark compact ones (right photo). Vertical scale in mm.

lamination elle-même est difficile à distinguer (God-stm5B, figure 3). On retrouve sur God-stm5B la corrélation globale qu'il y a entre niveaux de gris et luminescence : au sommet de la stalagmite (entre 0 et 8 mm / sommet), la fabrique est sombre et compacte et les niveaux de gris sont plus faibles (65), ainsi que la luminescence moyenne (6 000) (cette partie sombre et compacte n'existe qu'autour du point d'impact de la goutte) ; alors qu'entre 8 mm et 38 mm, les niveaux de gris et la luminescence sont plus élevés (100-110 et 10 000-15 000 respectivement) (figure 3). A l'échelle des lamines, l'opposition entre les deux mesures demeure, mais on remarque que l'amplitude de variation saisonnière est faible dans la zone de fabrique sombre et est plus grande dans la zone de fabrique claire : les lamines sombres et compactes ont une plus forte luminescence là où la calcite est globalement claire poreuse. On remarque aussi qu'à la base de la stalagmite (entre 42 et 47 mm / sommet), la luminescence est à nouveau faible (4 000), alors que le niveau de gris est relativement élevé (105).

Discussion

Origine des niveaux de gris

La différence de porosité entre les deux fabriques de calcite est connue à l'échelle des lamines de croissance, à partir

d'observations faites au microscope polarisant et au microscope électronique (Genty, 1992, 1993). A l'échelle des plages de calcite plus grandes, les trois mesures de porosité faites sur la stalagmite Vil-stm1 confirment les observations précédentes : plus la calcite est claire et opaque, plus elle est poreuse (on ne considère ici que les spéléothèmes exempts de contamination détritique susceptible de les colorer). Les pores intercrystallins et intracrystallins (inclusions) multiplient les faces de réflexion de la lumière incidente et augmentent par là la proportion de lumière réfléchi ; le niveau de gris résultant mesuré est donc plus élevé. Lorsque la calcite est compacte, la lumière incidente est absorbée en grande partie, ce qui lui donne un aspect plus sombre. Le niveau de gris ne reflète pas la couleur de la concrétion, mais sa fabrique cristalline plus ou moins poreuse. Il est possible qu'une stalagmite soit colorée vivement (brun, orangé) et qu'elle possède toujours les deux types de fabriques cristallines. La couleur proprement dite (brun, beige, orange, etc.) de la calcite a déjà fait l'objet d'études ; ainsi, l'origine de la couleur jaune et brun-orangé des spéléothèmes serait due à la présence de substances humiques (White, 1981, 1986 ; Rousseau, 1993). Ek et Gewalt (1986) ont aussi montré que la coloration orangée d'une stalagmite de Belgique (grotte de Ramioul) n'était pas due à la présence de fer.

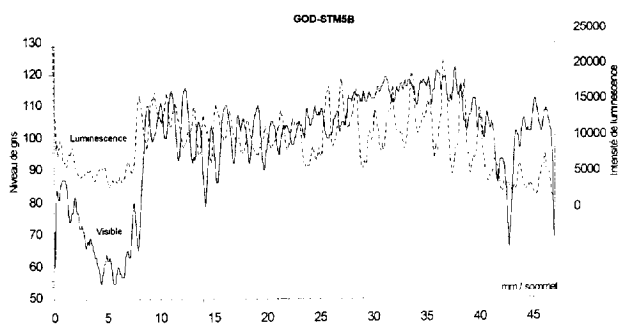


Figure 3. Comparaison entre le profil en niveaux de gris (NDG, trait continu) calculé par traitement numérique d'images et le profil de l'intensité de la luminescence (excitation laser UV) de la stalagmite God-stm5B (Tunnel de Godarville, Belgique). On retrouve la relation globale entre NDG et luminescence trouvée sur Vil-stm1 : le sommet, plus sombre, est moins luminescent. On retrouve aussi l'opposition entre les NDG et la luminescence à l'échelle des lamines : les lamines les plus luminescentes sont les plus sombres (DCL). Il est important de noter que les lamines sombres et compactes (DCL) ont une plus forte luminescence, là où la calcite est globalement claire poreuse.

Comparison between the grey level profile (digital image processing, continuous line) and the luminescence intensity profile (laser UV) of the God-stm5B stalagmite (Godarville Tunnel, Belgium). Note the global correlation between grey level and luminescence intensity as observed in the Vil-stm1 stalagmite : the more dark compact the calcite, the less luminescent (near the top). Note also the opposition between grey level and luminescence at the laminae alternation scale : the laminae that are the most luminescent are the dark compact ones (DCL). It is important to note that the DCL have the highest luminescence in the "globally" white porous part of the stalagmite.

Origine de la luminescence

À la suite d'une excitation UV, les atomes retrouvent leur niveau d'énergie d'origine, en émettant des photons dans une longueur d'onde caractéristique de l'élément ou de la molécule considérés. La luminescence dans les spéléothèmes montre des spectres d'émission semblables aux spectres des acides humiques et fulviques trouvés dans le sol (Senesi et al., 1991). L'origine de la luminescence des spéléothèmes serait donc la matière organique issue du sol sus-jacent, où sont produites des substances humiques liées à l'activité végétale et bactérienne (dégradation des feuilles par exemple). Les spéléothèmes étudiés ici ont été excités à une longueur d'onde bien définie (325 nm) pour observer la luminescence de la matière organique seule. Cela exclut la possibilité d'observer une luminescence qui serait issue d'éléments traces, susceptibles d'être aussi présents dans la calcite.

Relation entre lamines luminescentes et lamines visibles

Ainsi, les lamines sombres et compactes, qui sont les plus luminescentes, contiendraient plus de M.O. que les lamines claires et poreuses. Mais la correspondance entre lamines luminescentes et lamines sombres n'est pas totale, puisqu'il est possible d'observer, sous le microscope UV et dans les zones possédant aussi des lamines claires bien développées, une fine bande très luminescente au sein même d'une lamine sombre plus large. Dans ce cas, cela prouve : 1) que l'apport de matière organique est ponctuel

dans le temps ; 2) que la « non-luminescence » des lamines claires et poreuses n'est pas due uniquement à une absorption du signal par les pores intercrystallins puisqu'on observe aussi une « non-luminescence » sur les bords de la lamine sombre et compacte.

La matière organique est piégée dans les lamines sombres et compactes, très probablement en hiver ou à la fin de l'automne, puisque le maximum de luminescence dans l'eau d'infiltration a été observé entre novembre et mars, sur un site comparable à ceux étudiés ici (Baker et al., 1996). L'apport maximum de matière organique pourrait avoir lieu lors de la brusque augmentation du débit qui marque le début d'un cycle hydrologique annuel (généralement en octobre-novembre), comme nous l'avons observé dans la grotte du Père Noël (Genty et al., 1997). Au moins deux mécanismes pourraient expliquer cette brusque arrivée : 1) l'intensité de l'infiltration est telle en automne que les molécules organiques, souvent longues, sont mobilisées et emportées dans le karst ; 2) la chute des feuilles, suivie de leur dégradation par les micro-organismes, constitue un apport important de matière organique durant cette période. Un modèle de formation des lamines visibles et luminescentes des spéléothèmes pour la zone tempérée étudiée peut être ainsi établi (figure 4) : les lamines sombres et compactes, qui incluent les lamines luminescentes, se formeraient en fin d'automne et en hiver, lorsque le débit est élevé ; la bande la plus luminescente correspondrait au lessivage de la matière organique accumulée dans le sol ; les lamines claires et poreuses se formeraient plus tard, lorsque le débit au-dessus de la concrétion diminue et peut être aussi lorsque des conditions d'évaporation sont favorisées.

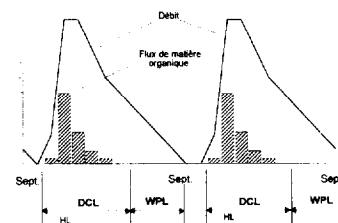


Figure 4. Hypothèses sur le développement des lamines visibles et luminescentes sur deux cycles hydrologiques pour la zone tempérée de l'Europe de l'Ouest. La formation des lamines luminescentes est liée à l'apport massif de matière organique dans les eaux d'infiltration en automne (octobre-novembre ; Baker et al., 1996). Cet apport est dû à la dégradation des feuilles par les micro-organismes du sol et à l'augmentation brusque du débit d'infiltration en automne (Genty et al., 1997). Les lamines sombres et compactes (DCL) se formeraient en hiver, pendant le maximum hydrique ; les lamines claires et poreuses (WPL) se formeraient après la période la plus humide, lorsque le débit et l'humidité relative diminuent.

Hypotheses on the development of visible and luminescent laminae during two hydrological cycles in the temperate area of Western Europe. Luminescent laminae form when organic matter arrives with the seepage water during the Autumn months (October–November ; Baker et al., 1996). This OM transfer is due to the decomposition of leaves in the soil and to the increase in the water excess in Autumn (Genty et al., 1997). The dark compact laminae would form in Winter during the maximum of seepage; the white porous laminae (WPL) would form after the most humid period, when the flow rate and the humidity decrease.

Relation entre fabrique cristalline poreuse et luminescence

Si l'origine de la luminescence des spéléothèmes est assez bien établie grâce à l'analyse des spectres d'émission, il reste à interpréter les variations relatives qui existent entre les principaux types de calcite comme nous l'avons observé, après excitation laser, sur les stalagmites Vil-stm1 et God-stm5B. Plusieurs hypothèses peuvent rendre compte de la forte luminescence des zones blanches et poreuses.

Il y a effectivement plus de matière organique piégée. Cependant, des dosages de carbone organique total dans les deux types de calcite, et sur trois échantillons différents, ne montrent aucune corrélation nette entre l'intensité de luminescence et la teneur en carbone organique ; mais les concentrations étant très faibles (entre 1.10^{-5} et 5.10^{-5} mg/g de calcite), la méthode de dosage n'est peut-être pas appropriée. En revanche, on remarque que les lamines sombres et compactes qui se trouvent dans les zones de calcite blanches et poreuses sont plus luminescentes que celles qui se trouvent dans les zones sombres et compactes ; cela s'observe particulièrement dans l'échantillon God-stm5B, mais aussi sur tous les autres échantillons étudiés ici (nous n'avons pas pu quantifier ici ces différences, car le signal luminescent n'était pas alors étalonné et donc pas comparable d'un échantillon à l'autre). Cette hypothèse signifie que, durant le développement de la calcite blanche et poreuse, soit l'apport de matière organique est plus grand et/ou la matière organique est plus efficacement piégée dans la calcite, soit l'apport est plus ponctuel, ce qui engendre, pour une même quantité de matière organique produite, une plus grande concentration sur une durée plus courte.

La porosité amplifie le signal luminescent. En effet, le rayon laser d'excitation est envoyé par impulsions sur la surface polie ; entre chaque impulsion, le signal luminescent est concentré par une lentille collectrice ; or il est possible que le rayon incident soit réfléchi sur les faces

cristallines, bien apparentes dans la calcite claire et poreuse, et qu'ainsi une plus grande surface soit excitée.

Conclusion

Cette étude apporte les résultats suivants :

- les lamines les plus luminescentes sont incluses dans les lamines sombres et compactes ; inversement, les lamines blanches et poreuses sont les moins luminescentes ;
- les lamines luminescentes et les lamines sombres et compactes se forment probablement en automne et en hiver lorsque le débit d'écoulement est le plus fort (Genty et al., 1997) et lorsque l'apport de matière organique est le plus grand (Baker et al., 1996) ; les lamines claires et poreuses se développeraient après les lamines sombres et compactes (au cours d'un cycle hydrologique) et coïncideraient avec un débit plus faible, à un apport de matière organique moins important et peut-être à des conditions d'évaporation plus favorisée, puisqu'elles semblent se développer au cours d'une saison plus chaude ;
- la forte luminescence observée après excitation laser dans la calcite claire et poreuse reste difficile à interpréter : il s'agit, soit d'un effet parasite lié à la réflexion du laser sur les faces cristallines, soit de la présence de lamines plus luminescentes situées au sein des lamines sombres et compactes, qui se sont elles-mêmes développées entre des lamines claires et poreuses bien formées.

S'il y a correspondance physique entre les lamines luminescentes et les lamines visibles, leur cause n'est pas identique : la présence de matière organique apportée par les eaux d'infiltration est à l'origine des lamines luminescentes, alors que les conditions d'écoulement (et aussi peut-être d'évaporation) paraissent conditionner la formation des lamines visibles. Seules des mesures en continu des paramètres environnementaux souterrains pourront préciser ces hypothèses. Par ailleurs, l'effet de la porosité lorsque l'échantillon est analysé par laser UV semble important et de nouveaux tests sont nécessaires.

ABRIDGED VERSION

Sample sites and terminology

Since the pioneering work of Duplessy (1967), speleothems have been used for paleoclimate reconstitutions. However, it appears that a climatic signal from speleothems is still difficult to obtain: there are few pollens (up to five pollens per gram of calcite), stable isotopes are difficult to interpret because we do not know the isotopic composition of the seepage water during the deposition, and trace elements do not show a coherent signal (Fornaca-Rinaldi et al., 1968; Fantidis and Ehhalt, 1970; Roberts et al., 1996; Smart et al., 1996). Recent studies on annual growth laminae, either visible (Blanc, 1972, 1992; Genty, 1992, 1993; Railsback et al., 1994; Genty and Quinif, 1996) or luminescent, (Shopov and Dermendjiev, 1990; Shopov et al., 1991, 1994; Baker et al., 1993) raise new hopes, particularly for the study of seasonal variations. The climatic signal is thus potentially very accurate because there are two laminae each year. Correlations have been found between laminae thickness and water excess in Belgian stalagmites (Genty and Quinif, 1996) and a seasonal signal was found in the stable isotope content of a similar stalagmite (Genty et al.,

1995). We present here a comparison of visible and luminescent laminae of several stalagmites from France (Villars Cave) and Belgium (Père Noël Cave, Godarville tunnel). All the samples are Holocene; the stalagmite from the Godarville tunnel is modern (1960–1992). Vertical polished sections of the stalagmites show alternations of white porous laminae and dark compact laminae. For all these stalagmites, it has been demonstrated that laminae alternations are annual (Genty and Quinif, 1996). When white porous laminae are more developed than dark compact ones, polished sections appear white: this is a white porous calcite fabric (WPC); on the other hand, when dark compact laminae are more developed than white porous ones, we have a dark compact calcite fabric (DCC). These two types of calcite fabrics have been observed in all the speleothems we studied and which were not contaminated by detrital particles or biological activity.

Methods

Luminescence was observed with a UV laser beam excitation and also under a UV light microscope for more detailed observations. We used a HeCd laser (325 nm) for measuring the luminescence

intensity profiles of entire stalagmites. Luminescence under the microscope was obtained with a mercury lamp. Visible laminae were studied with a digital image processing system with a black and white CCD video camera.

Results and discussion

The significance of the calcite grey level and the luminescence are worth recalling: grey level is high when calcite reflects more visible light; this occurs when calcite is porous because light is reflected by crystallite surfaces; dark compact calcite is characterised by low grey level because light is absorbed. Calcite fabric is different from calcite colour: it is possible to have both fabrics in a colourless or in a dark brown sample. It is now established that luminescence of speleothems is due to humic substances coming from the soil (White, 1986; Shopov and Dermendjiev, 1990; Baker et al., 1993). Comparison of luminescent and visible profiles were first made with a low magnification and with the UV laser on entire stalagmites where successions of white porous and dark compact fabrics are visible. Then, laminae examination was performed under the microscope. Results are presented in figures 1–3.

The luminescence profile obtained with the UV laser on Vil-stm1 stalagmite is very similar to the grey level profile obtained by digital image processing (figure 1). From base to top, there is a succession of white porous – dark compact – white porous calcite fabrics. The white porous areas (where white porous laminae are more developed than dark compact ones) are characterised by a high porosity (about 10%; measured by densitometry; table) and high luminescence and grey level; while dark compact areas are characterised by a low porosity (0–4%) and low luminescence and grey level. The laser spot is 250 µm wide, luminescence intensity measurements were made each 100 µm, which explains why this produced an averaged signal where laminae alternations are not visible. Several reasons could explain why white porous calcite fabric is found to be much more luminescent than the dark compact one using UV laser.

There is actually more organic matter trapped in white porous laminae; but total organic carbon analyses made on these samples do not show any correlation with luminescence intensity. However, we note that the dark compact laminae that are found in white porous areas are more luminescent than those found in dark compact areas; this would indicate that during white porous calcite formation: a) soil organic matter has a higher production rate and/or is more efficaciously trapped; b) organic matter inflow is shorter in time and thus organic matter concentration is much greater, thus causing intense luminescent laminae.

Remerciements : Nous remercions les personnes suivantes : M. Dambrain (Tunnel de Godarville), G. Deflandre, et la Société des grottes de Han-sur-Lesse (Belgique) ; Y. Quinif (Mons, Belgique), T. Baritaud, H. Versaveau (Villars, Dordogne) ainsi que la Royal Society et l'Université d'Exeter.

RÉFÉRENCES

- Allison V.C. 1926. The antiquity of the deposit in Jacob's cavern, *American Museum of Natural History*, XIX, Part VI, 294-225
 Atkinson T.C., Harmon R.S., Smart P.L. et Waltham A.C. 1978. Paleoclimatic and geomorphic implications of ²³⁰Th/²³⁴U on speleothems from Britain, *Nature*, 272, 5648, 24-28
 Baker A., Smart P.L., Edwards R.L. et Richards D.A. 1993. Annual growth bandings in a cave stalagmite, *Nature*, 364, 518-520

There is an enhancement of the luminescent signal because of the porosity: light is scattered by the crystallite surfaces (which are numerous in the white porous calcite) so that luminescence is produced in a greater volume of sample, thus causing a higher signal. Using a high resolution microscope, we noted an opposite relationship between luminescence intensity and grey level: a higher luminescence occurs in the dark compact laminae. This can be observed particularly well on the PNst4 sample (figure 2). Vil-stm1, Vil-stm3 and God-stm5B stalagmites also show this feature (figure 3). Luminescence found in the dark compact laminae seems to be higher in areas where the white porous laminae are more developed (WPC areas). Since a peak in the luminescence observed in the seepage water from an English cave has been observed to be maximum between November and March (Baker et al., 1996), it is likely that luminescent laminae, and thus a part of dark compact laminae, are formed in late Autumn or Winter. This organic matter inflow is possibly due to the abrupt increase in the drip rate at the same period as observed in the Père Noël Cave (Genty et al., 1997). From these results, we propose a model for the formation of speleothem laminae (figure 4): dark compact laminae, which enclose luminescent laminae, would form in late Autumn and in Winter when the drip rate is high; the most luminescent band would correspond to the flushing of the soil organic matter; white porous laminae would form later, when the drip rate decreases and when evaporative conditions are more likely to occur.

Conclusion

The results obtained are:

- 1) there is a correspondance between luminescent laminae and visible laminae; both reflect seasonal variations; the most luminescent laminae are contained by the dark compact laminae;
- 2) luminescent laminae and thus dark compact ones form at the end of Autumn and in Winter, when the drip rate is high and when organic matter is flushed into the cave; the white porous laminae would form later in the hydrological cycle when the drip rate is lower;
- 3) the high luminescence observed in white porous fabrics after a UV laser excitation is still difficult to interpret: it could be due to a porosity interference and/or to the dark compact laminae that seem to be more luminescent in such fabrics.

If there is a physical correspondance between luminescent and visible laminae, it seems that their causes are not the same: it is the organic matter flushed into the cave that causes the luminescent laminae, while visible laminae seem to be linked to the variation of flow rate and maybe to other environmental factors.

- Baker A., Barnes W. et Smart L. 1996. Luminescence and discharge variations in stalagmite drip waters (Bristol, England), 8p I oth mes pisolites mines climate change : the karst record, Proceedings of the symposium in Bergen, Norway, August 1-4th 1996, Karst Water Institute, special publication 2, University of Bergen, Norway, 4-6

- Bastin B. 1978. L'analyse pollinique des stalagmites : une nouvelle possibilité d'approche des fluctuations climatiques du Quaternaire, *Annales Soc. Géol. Belgique*, 101, 13-19

- Bastin B. 1982. Premier bilan de l'analyse pollinique de stalagmites holocènes en provenance de grottes belges, *Rev. Belge Géogr.*, 106, 87-97
- Bastin B. 1990. L'analyse pollinique des concrétions stalagmitiques : méthodologie et résultats en provenance des grottes belges, *Karstologia Mémoires*, 2, 3-10
- Bastin B. et Gewelt M. 1986. Analyse pollinique et datation ^{14}C de concrétions stalagmitiques holocènes : apports complémentaires des deux méthodes, *Géogr. Phys. Quatern.*, XL, 185-196
- Blanc J.J. 1972. Recherches sur les planchers stalagmitiques et remplissages anciens des grottes du massif de Marseilleveyre (Marseille, B.-du-Rh.), *Bull. Mus. Anthropol. Préhist. Monaco*, 18, 5-43
- Blanc J.J. 1992. Spéléothèmes zonés et signaux microclimatiques, *Bull. Mus. Anthropol. Préhist. Monaco*, 35, 5-35
- Broecker W.S. et Olson E.A. 1960. Radiocarbon measurements and annual rings in cave formations, *Nature*, 185, 93-94
- Duplessy J.C. 1967. Étude isotopique du concrétionnement de l'Aven d'Orgnac. Application à la paléoclimatologie de la région Sud-Ardéchoise, *Thèse de 3^e cycle*, Paris, 45 p.
- Ek C. et Gewelt M. 1986. Composition cationique de trois concrétions colorées de la grotte de Ramioul, *Bull. des Chercheurs de Wallonie*, 27, 37-47
- 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 Planet. Sci. Lett.*, 10, 136-144
- Fornaca-Rinaldi G., Panichi C. et Tongiorgi E. 1968. Some causes of the variation of the isotopic composition of carbon and oxygen in cave concretions, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 4, 321-324
- Gascoyne M. 1983. Trace-element partition coefficients in the calcite-water system and their paleoclimatic significance in cave studies, *J. Hydrol.*, 61, 213-222
- Genty D. 1992. Les spéléothèmes du tunnel de Godarville (Belgique), un exemple exceptionnel de concrétionnement moderne. Intérêt pour l'étude de la cinétique de précipitation de la calcite et de sa relation avec les variations d'environnement, *Spéléochronos*, 4, 3-29
- Genty D. 1993. Mise en évidence d'alternances saisonnières dans la structure interne des stalagmites. Intérêt pour la reconstitution des paléoenvironnements continentaux, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 317, série II, 1229-1236
- Genty D., Quinif Y. et Keppens E. 1995. Les variations saisonnières des lamines de croissance mises en évidence par le dosage des isotopes stables de l'oxygène et du carbone, *Spéléochronos*, 6, 32-34
- Genty D. et Quinif Y. 1996. Annually laminated sequences in the internal structure of some Belgian stalagmites - Importance for paleoclimatology, *J. Sedim. Res.*, 66, 275-288
- Genty D., Baker A., Barnes W. et Massault M. 1996. Growth rate, grey level and luminescence of stalagmite laminae, *Climate Change : The Karst Record*, Proceedings of the symposium in Bergen, Norway, August 1-4th 1996, Karst Water Institute Special Publication 2, University of Bergen, Norway, 36-39
- Genty D., Deflandre G., Quinif Y. et Verheyden S. 1997. Les lamines de croissance des spéléothèmes : origine et intérêt paléoclimatique, *Ann. Soc. Géol. Belgique*, sous-presses.
- Gewelt M. et Juvigné E. 1987. Les « téphra de Remouchamps », un nouveau marqueur stratigraphique dans le Pléistocène supérieur daté par $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dans les concrétions stalagmitiques, *Ann. Soc. Géol. Belgique*, 109, 489-497
- Goede A. et Vogel J.C. 1991. Trace element variation and dating of a Late Pleistocene Tasmanian speleothem, *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.*, 88, 121-131
- Harmon R.S., Thompson P., Schwarcz H.P. et Ford D.C. 1975. Uranium-series dating of speleothems, *National Speleological Soc. Bull.*, 37, 21-33
- 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, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 801-824
- Latham A.G., Schwarcz H.P., Ford D.C. 1979. Paleomagnetism of stalagmite deposit, *Nature*, 280, 383-385
- Lauritzen S.E., Ford D.C. et Schwarcz H.P. 1986. Humic substances in speleothem matrix - Paleoclimatic significance, *In: Proceedings of the 9th Intern. Spel. Cong. Barcelone*, 2, 77-79
- Lauritzen S.E., Lovlie R., Moe D. et Ostbye E. 1990. Paleoclimate deduced from a multidisciplinary study of a half-million-year-old stalagmite from Rana, Northern Norway, *Quat. Res.*, 34, 306-316
- Lauritzen S.E. 1995. High-Resolution Paleotemperature Proxy Record for the Last Interglaciation Based on Norwegian Speleothems, *Quat. Res.*, 43, 133-146
- Li W.X., Lundberg J., Dickin A.P., Ford D.C., Schwarcz H.P., McNutt R. et Williams D. 1989. High-precision mass-spectrometric uranium-series dating of cave deposits and implications for paleoclimate studies, *Nature*, 339, 534-536
- Orr P.C. 1952. Excavations in Moaning cave, *Santa Barbara Museum of Natural History Bull.*, 1, 1-19
- Railsback L.B., Brook G.A., Chen J., Kain R. et Fleisher C.J. 1994. Environmental controls on the petrology of a late Holocene speleothem from Botswana with annual layers of aragonite and calcite, *J. Sedim. Res.*, A64, 147-155
- Roberts M.S., Smart P.L., Perkins W.T., Pearce N.J.G. et Hawkesworth C.J. 1996. Trace elements in Holocene speleothems, *Climate Change : The Karst Record*, Proceedings of the symposium in Bergen, Norway, August 1-4th 1996, Karst Water Institute special publication 2, University of Bergen, Norway, 138-139
- Rousseau L., Bouloussa O. et Lumley de H. 1993. Evaluation de l'influence respective des acides humiques et des oxydes ferriques sur la coloration des planchers stalagmitiques, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 317, série II, 367-370
- Schwarcz H.P. et Ford D.C. 1974. Continental Pleistocene climatic variations from speleothem age and isotopic data, *Science*, 184, 893-895
- Senesi N., Miano T.M., Provenzano M.R. et Brunetti G. 1991. Characterization differentiation and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy, *Soil Sci.*, 152, 259-271
- Shopov Y.Y. et Dermendjiev V. 1990. Microzonality of luminescence of cave flowstones as a new indirect index of solar activity, *C. R. Acad. Bulgare Sci.*, 43, 9-12
- Shopov Y.Y., Georgiev L., Tsankov L., Dermendjiev V. et Buyukliev G. 1991. Methods for research of luminescence of cave minerals and speleothem records of the paleoclimate and solar activity in the past, *In: Geology, climate, hydrology and karst formation*, I.U.G.S, Guilin, China.
- Shopov Y.Y., Ford D.C. et Schwarcz H.P. 1994. Luminescent microbanding in speleothems : High-resolution chronology and paleoclimate, *Geology*, 22, 407-410
- Smart P.L., Roberts M.S., Baker A. et Richards D.A. 1996. Palaeoclimate determination from speleothems - A critical appraisal of the state of the art, climate change : the karst record, Proceedings of the symposium in Bergen, Norway, August 1-4th 1996, Karst Water Institute, special publication 2, University of Bergen, Norway, 157-159
- White W.B. 1981. Reflectance spectra and color in speleothems, *Natl. Speleol. Soc. Bull.*, 43, 20-26
- White W.B. 1986. Luminescence of cave deposits : a current appraisal, *Natl. Speleol. Soc. Bull.*, 48, 40
- Winograd I.J., Coplen T.B., Landwehr J.M., Riggs A.C., Ludwig K.R., Szabo B.J., Kolesar P.T. et Revesz K.M. 1992. Continuous 500,000-year climate record from vein calcite in Devil's Hole, Nevada, *Science*, 258, 255-260