MILESI
Guillaume
Master H2SE
Option hydrochimie
temaji@club-internet.fr

Chronologie U-Th d'une stalagmite péruvienne et reconstruction des fluctuations climatiques de la région depuis 45ka

Encadrants :
Jean RIOTTE : jeanriotte1@hotmail.com
Francis SONDAG : francis.sondag@ird.fr

Rapport de stage effectué au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie à Toulouse, du 1er février 2008 au 13 juin 2008.

Remerciements :

Je remercie tout d'abord mes deux encadrants J. Riotte et F. Sondag pour m'avoir accompagné dans ce travail de recherche et sans lesquels rien n'aurait été possible ainsi que pour leur aide précieuse dans la rédaction du rapport. Je remercie aussi tous les ITA, notamment les responsables de la salle blanche et en particulier C. Boucayrand et M. Henry qui se sont rendus disponible pour les questions qui se posaient à moi lors des manipulations. Je remercie les responsables des ICP-MS, F. Candaudap et R. Freydier qui ont permis les analyses. Également A. Violette qui m'a beaucoup aidé pour répondre à diverses questions et m'a fourni une partie du matériel nécessaire à l'étude. Merci à l'équipe du LEGOS (Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales) de Toulouse pour nous avoir fourni l'ammoniaque et le fer dissous nécessaire à la coprécipitation des échantillons avec les hydroxydes de fer.

Je remercie aussi les personnes travaillant au LSCE (Laboratoire de Sciences du Climat et de l'Environnement) à Gif sur Yvette pour leur accueil lors de la semaine d'échantillonnage, notamment D. Genty et D. Blamart qui ont effectué les analyses des isotopes stables, ainsi que le personnel s'occupant de l'hébergement dans les complexes du CNRS (Centre National de Recherche Scientifique).

Je remercie également les personnes ayant participé au prélèvement de la stalagmite, en particulier J.L. Guyot qui nous l'a faites parvenir.

Merci de même à l'équipe du GEOTOP (Centre de Géochimie Isotopique et de Géochronologie) de Montréal, notamment B. Ghaleb, pour les datations par TIMS qui ont permis l'intercomparaison avec nos résultats.

Enfin je remercie, les étudiants en thèse et en master ainsi que mes parents et mes colocataires pour l'aide qu'ils m'ont apporté de leurs conseils avisés, mais surtout pour le soutien moral dans les moments où j'en avais besoin.

Table des matières

1. Introduction 1
2. La zone d'étude 2
2.1. Présentation de la zone d'étude 2
2.2. Paléoclimat 4
3. Matériels et méthodes 5
3.1. Description générale de la stalagmite 5
3.2. Prélèvements des échantillons 7
3.3. Datation U/Th 8
3.3.1. Principe de la méthode 8
3.3.2. Protocoles de la datation uranium-thorium 10
3.3.3. Mesures isotopiques de l'uranium et du thorium 13
3.3.4. Traitements des données 15
3.4. Les indicateurs paléoclimatiques : $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ 17
4. Résultats 18
4.1. Datation 18
4.2. Isotopes stables 20
5. Discussion 21
5.1. Ages et vitesse de croissance 21
5.2. Variations temporelles $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ 22
5.3. Paléoclimat 22
5.4. Comparaison avec d'autres enregistrements régionaux 24
6. Conclusion 26
Bibliographie **28**

1. Introduction

L'étude de l'évolution climatique est l'un des enjeux majeurs du futur et sa prévision implique l'élaboration de modèles climatiques. Une telle démarche nécessite de comprendre au mieux l'évolution des climats passés afin de savoir quels facteurs les ont influencés et quelles caractéristiques l'évolution climatique a présenté au cours du temps. La reconstruction d'un paléoclimat s'effectue classiquement à partir de matériaux capables d'enregistrer au cours du temps, divers paramètres évoluent en fonction notamment de la température et de l'humidité. Ainsi des recherches ont été menées sur les glaces des pôles (*Petit et al. 1999*) et du Groenland (*Meese et al. 1997*, *Cuffey et al. 1997*) sur les glaciers (*Thompson et al. 1984, Thompson et al. 2000, Thompson 2000, Seltzer et al. 2000, Ramirez et al. 2003*), sur les sédiments (*Abbott et al. 1997, Jacob et al. 2004, Sifeddine et al. 2004)* et sur les spéléothèmes (*Edwards et al. 1987, Winograd et al. 1992, Richards et Dorale 2003, Cruz et al. 2005, Partin et al. 2007*) qui sont les principaux enregistreurs du paléoclimat. La chronologie de ces enregistrements est obtenue par diverses méthodes parmi lesquelles ^{14}C (*Evin, 1992*), U-Th, U-Th-Pb (*Richards et al. 1998*), K/Ar, $^{39}Ar/^{40}Ar$, ^{210}Pb, luminescence… La nature des indicateurs paléoclimatiques est aussi très variée (concentration en pollens (*González et al. 2008*, *Ledru et al. 1996)* composition en éléments majeurs et traces, isotopes de l'oxygène, du carbone…). Parmi les plus couramment utilisés, on trouve le $\delta^{18}O$ qui indique les variations relatives de température, et le $\delta^{13}C$ qui varie en fonction de la nature du couvert végétal (forêt vers savane, périodes glaciaires, interglaciaires, végétations de type C3 ou C4…) comme l'ont fait *Bar-Matthews et al. 1996, Genty et al. 2001, Vaks et al. 2003, Genty el al. 2005, Rousseau et al. 2005, Genty et al. 2006, Spoötl et Mangini 2007.*

Notre étude porte sur une stalagmite (PE07_RS) venant du nord du Pérou, dans une région où il n'existe que peu de données paléoclimatiques. Les objectifs principaux de l'étude sont:

- l'utilisation d'une technique de prélèvement pour les analyses de l'uranium et du thorium, technique utilisée au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE à Gif sur Yvette) ainsi que pour l'analyse des isotopes stables de l'oxygène et du carbone.

- l'adaptation, à un matériau particulièrement pauvre en U, de la méthode de datation ^{234}U-^{230}Th par ICP-MS-Multicollection Neptune, effectuée au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG à Toulouse). Pour dater la stalagmite, des échantillons ont été prélevés à différents niveaux, puis ont subi des attaques acides avant d'être séparés sur colonne. Une intercomparaison a été faite avec des données obtenues au GEOTOP (Centre de Géochimie Isotopique et de Géochronologie à Montréal) par spectrométrie de masse à thermo-ionisation, méthode couramment utilisée dans un laboratoire mondialement reconnu.

Le but de l'ensemble du travail est donc de fournir un cadre chronologique aux résultats des isotopes stables pour ainsi donner accès aux fluctuations climatiques des 50000 dernières années.

2. La zone d'étude

2.1. Présentation de la zone d'étude

Le Pérou est situé à l'ouest de l'Amérique du sud. Il occupe une surface de 1285220km² et possède 2 414 km de côtes. On peut distinguer trois grandes zones naturelles : la « costa » (côte) bordée par l'Océan Pacifique (10 % de la superficie du Pérou), la « sierra » (montagne, 30 % de la superficie) et la « selva » (forêt d'Amazonie péruvienne, 60 % de la superficie). Le climat est équatorial à tropical humide à l'est (plaine Amazonienne), désertique et sec à l'ouest. Ces déserts côtiers sont provoqués par la présence d'un courant océanique sud-nord (courant de Humboldt), donc froid, qui remonte la côte Pacifique en bloquant l'évaporation et la formation de perturbations pluvieuses.

Le phénomène « *El Niño* » provoque de nombreux bouleversements climatiques dans ces régions. Les océans et l'atmosphère étant en continuelle interaction, les modifications induites sur la température de surface de la mer vont affecter les vents. Quand les alizés soufflent à leur pleine puissance, les remontées des eaux froides des profondeurs (upwelling) le long du Pacifique équatorial refroidissent l'air qui le surplombe, le rendant trop dense pour qu'il s'élève assez haut pour permettre à la vapeur d'eau de se condenser et de former des nuages et des gouttes de pluie. Ainsi l'air reste libre de nuages pendant les années « normales » et la pluie dans la ceinture équatoriale n'est importante qu'au voisinage de l'Indonésie. Mais lorsque les alizés s'affaiblissent et régressent vers l'est pendant les premiers stades d'un évènement *El Niño*, la remontée d'eau des profondeurs se ralentit et l'océan se réchauffe. L'air humide à la surface de l'océan se réchauffe également. Il devient assez léger pour former des nuages épais qui produisent de fortes pluies le long de l'équateur. Ainsi, *El Niño* au début des années 80 a produit des effets dramatiques sur les continents, comme en Equateur et dans le nord du Pérou, où, environ 2500 mm de pluie sont tombés en 6 mois. *El Niño* a aussi des répercussions sur l'océan Atlantique et l'océan Indien où il entraîne des changements climatiques planétaires à court terme.

Au Pérou, les variations climatiques ont donc été importantes au cours du temps ce qui a sans doute influencé les migrations de la population. Un projet de recherche de l'Institut Français d'Etudes Andines (IFEA) essaye de comprendre quand et pourquoi ces migrations ont eu lieu. Les études des stalagmites qui sont de bons enregistrements paléoclimatiques peuvent apporter des éléments de réponse à ces questions. C'est dans ce cadre que s'inscrit le stage dont le but est de dater une stalagmite, pour évaluer son taux de croissance et étudier les variations paléoclimatiques à partir des enregistrements en $\delta^{13}C$ et en $\delta^{18}O$.

La stalagmite a été prélevée le 14 septembre 2007 par Jean Loup GUYOT (chercheur IRD du LMTG) au Pérou dans la grotte Cueva del Rio Shatuca située dans la commune de Yambrasbamba (La Esperanza), province de Bongara, département Amazonas à une altitude de 1900m, latitude -5,7015° et longitude -77,9013° (Figure 1). La grotte a un développement de 670m et un dénivelé de 30m (de -12m à +18m). Elle se situe dans le massif del Gato Dormido. L'échantillon prélevé mesurait 38cm et se trouvait à environ 200m de l'entrée de la cavité.

La zone d'étude est soumise actuellement à un climat de type équatorial caractérisé par un régime des pluies bimodal : une première saison des pluies se situe de février à avril, une seconde d'octobre à décembre. La pluviométrie dépend de l'orientation des vallées, plus ou moins influencées directement par les masses d'air humide en provenance de l'Atlantique, et de l'altitude. Elle varie de 600 mm à plus de 1600 mm/an (*Guyot, 2006*). De même, les températures moyennes se distribuent selon un gradient altitudinal classique entre 26 à 14°C (*Guyot et Lavado, 2004*). La forte pluviométrie en altitude, surplombant des vallées plutôt sèches, est une des caractéristiques de la région et est à l'origine de la « selva alta » ou forêt de brouillard rencontrée sur le site étudié.

Figure 1 : Carte situant la zone d'étude (Cueva del Rio Shatuca) et différnets sites dont il sera question dans le rapport.

2.2. Paléoclimat

Expansions glaciaires :

Une d'elle a eu lieu 60 ka B.P. dans la région du lac Titicaca (Figure 1), et 85 ka B.P. (jusqu'à 21 ka B.P.) dans la plaine du lac Junin *(Fritz et al. 2006)*. Ensuite une avancée mineure des glaciers s'est produite entre 21 et 16 ka B.P. dans la région du lac de Junin suivie d'un important retrait après 16 ka B.P. *(Seltzer et al. 2000)*. En Equateur, l'extension glaciaire maximale de ces 40000 dernières années s'est produite vers 28ka B.P. Durant le dernier maximum glaciaire les glaciers se sont rétrécis à cause de l'aridité croissante *(Heine 2000)*. Les sédiments du Lago Paco Cocha montrent un retrait des glaciers 12,7 ka B.P. puis ils reprennent leur importance à 4,8ka B.P. et restent présents jusqu'à aujourd'hui. Les analyses du Lago Taypi Chaka Kkota montrent un retrait des glaciers un peu avant 10 ka ans B.P. puis un retour vers 2,3ka B.P. jusqu'a aujourd'hui. Les sédiments de Laguna Potosi indiquent également un retrait des glaciers à 10 ka B.P. *(Abott et al.2003)*. Les périodes de grandes expansions glaciaires sont souvent des périodes relativement sèches à climat aride.

Humidité et précipitations :

Des variations de $\delta^{18}O$ ont été expliquées comme étant reliées à un changement dans les précipitations dû à un probable réchauffement entre la dernière glaciation et le début de l'Holocène (augmentation de la température du lac Titicaca de 5 à 6°C, *Seltzer et al. 2000*). Durant ces 10000 dernières années le $\delta^{18}O$ de la calcite des sédiments du lac Titicaca et de la glace ont diminué ce qui est un indicateur d'humidité montrant que le climat est devenu de plus en plus humide. D'autres indicateurs montrent que le dernier maximun glaciaire et le début de l'Holocène étaient plus arides que la fin de l'Holocène, en effet le lac Titicaca était 100m moins profond 10 ka B.P. que le niveau actuel et le niveau a réaugmenté rapidement depuis 3,9 ka. En revanche durant ces derniers 10 ka, les glaciers ont diminué d'envergure *(Seltzer et al. 2000)*. Les analyses de Laguna Llacho Kkota montrent un début de conditions climatiques plus humides vers 3,4 ka B.P. et vers 2,3 ka dans la région du lac Titicaca alors que la profondeur de ce dernier a augmenté entre 5 et 3,5 ka B.P. Tout cela montre que les conditions sont devenues plus humides à partir du milieu de l'Holocène, d'abord au Nord de l'Amérique du Sud, puis progressivement vers le Sud, la première partie de l'Holocène subissait donc un climat plus aride *(Abott et al.2003)*. L'étude de *Fritz et al. (2006)* dans la région du lac Titicaca confirme l'augmentation des précipitations vers 4 ka B.P. Dans la plaine Amazonienne et les Andes Colombiennes, le climat est devenu plus sec entre 26 et 13 ka B.P. A Rondonia, ainsi qu'à Carajas (nord est du Brésil) et à Guyana (sud de Guyana) des données montrent que les précipitations ont été réduites de 25 à 40% et les températures de 2 à 6°C dans l'intervalle 22-13 ka B.P *(Heine 2000)*. Dans la plaine amazonienne péruvienne, les conditions furent humides à 8 ka B.P. puis une période sèche est survenue entre 6,2 et 4,2 ka B.P. (surtout vers 5,5 ka B.P.) et enfin la région est redevenue plus humide *(Bush et al. 2007)*.

D'autres études ont été effectuées sur le paléoclimat de l'Amérique du Sud, notamment dans les glaciers de Sajama, d'Huascarán (*Thompson et al. 2000, Thompson 2000, Seltzer et al. 2000*) et de Nevado Illimani (*Ramirez et al. 2003*), qui seront comparées aux résultats dans la discussion.

De manière générale, entre 50 et 18 ka B.P., les enregistrements effectués en Amérique du Sud montrent que le climat était beaucoup plus froid et que l'étendue glaciaire était plus importante que par la suite. En effet le dernier maximum glaciaire a eu lieu 18 à 20 ka B.P. Ensuite, le début de l'Holocène a été plus sec que la fin, où des conditions plus humides sont apparues, même si d'autres fluctuations ont été remarquées sur certains sites.

3. Matériels et méthodes

3.1. Description générale de la stalagmite

La stalagmite a tout d'abord été tranchée dans le sens de la longueur, puis polie pour distinguer au mieux les lamines de croissance comme c'est le cas dans d'autres études (*Genty et Quinif, 1996*).

Comme de nombreuses stalagmites, la stalagmite étudiée présente une structure laminée (*Quinif et al. 1994*) formée d'une alternance de lamines blanches et poreuses et de lamines sombres et compactes (*Genty et al. 1997*), ces variations sont dues à l'alternance des saisons (*Niggemann 2003*). Mais des variations globales de couleurs et de textures sont aussi observées au cours de la croissance de la stalagmite. Du sommet jusqu'à 14,5mm une partie blanche et gris clair est observée puis au dessous, de 14,5 à 18,5 mm, se situe une discontinuité correspondant certainement à un hiatus et donc à un changement dans la croissance de la stalagmite. De 18,5 à 43mm du sommet une partie gris sombre apparaît, puis de 43mm jusqu'à la base de la stalagmite une partie blanche et beige, ce qui peut correspondre à des variations dans les vitesses de croissance de la stalagmite probablement liées aux changements climatiques lors de sa formation. Entre 280 et 340mm du sommet il semble qu'il y ait une série de discontinuités et donc probablement d'autres hiatus (Figure 2).

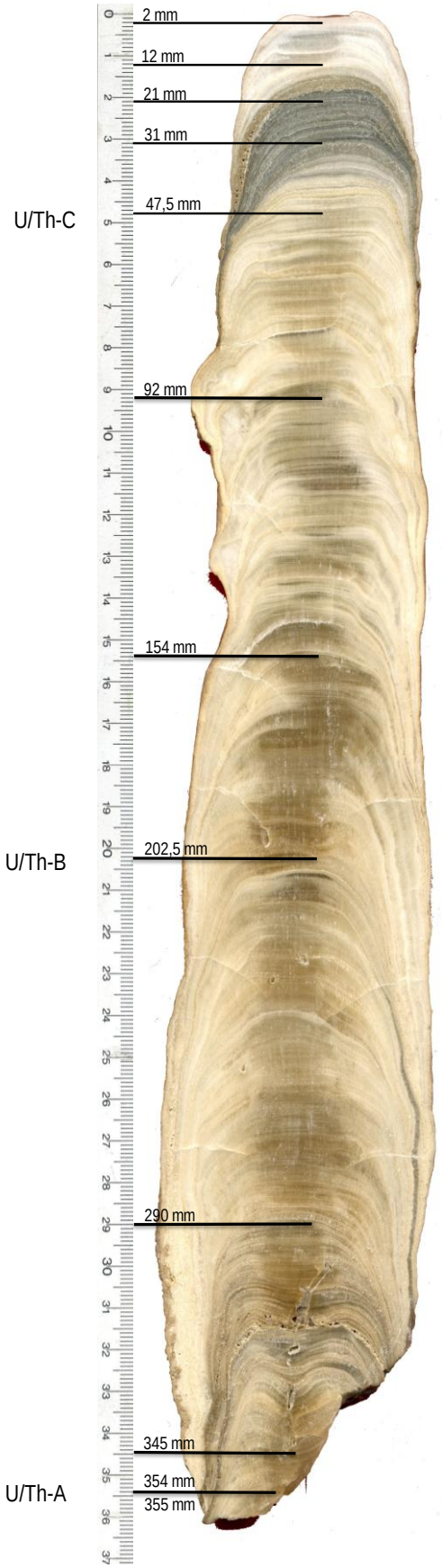

Figure 2 : Section de la stalagmite étudiée et points de prélèvement pour la datation U-Th.

3.2. Prélèvements des échantillons

Après ces diverses observations les prélèvements ont été effectués ; ils sont répartis le long de la stalagmite de façon à encadrer les différentes variations vues précédemment. Un premier prélèvement de 3 échantillons (échantillons E-3, E3-bis, E4 respectivement situés à 290,5, 290,5 et 306 mm du sommet, Figure 2) de 150 à 180mg a été effectué pour la datation U-Th à l'aide d'une perceuse avec une mèche en carbure de tungstène de 1,2 mm de diamètre en suivant les lamines de croissance. Habituellement les échantillonnages pour les mesures se font avec une scie diamantée, donc cela permettra de savoir si les échantillons peuvent être contaminés en U ou en Th avec cette technique de prélèvement. Trois sucres de 1,9 à 2,7g ont été prélevés avec une scie diamantée (DEPHA DIAM. DISC SUPERFLEX 355/220) entre 44 et 51mm, entre 200 et 205mm et entre 348 et 360mm du sommet de la stalagmite (échantillon U-TH A, B et C). 300 mg du premier échantillon a été utilisé pour la datation U-Th au LMTG et dupliqué (E1 et E1-bis), le reste a été envoyé au GEOTOP (Centre de Géochimie Isotopique et Géochronologie de Montréal) pour datation U-Th par TIMS (comme l'on fait *Genty et al. en 2004* pour leurs datations) et intercomparaison. Les premières analyses de teneur en U dans la stalagmite ont révélé des concentrations très faibles, entre 50 et 100ng/g ; nous avons donc complété l'échantillonnage par 9 prélèvements plus importants (échantillons RS7, Figure 2), entre 0,9 et 1,7g pour analyser des quantités plus importantes d'U et de Th.

Environ 10mg d'échantillon ont été prélevés à l'aide de la perceuse tous les 5mm environ pour les mesures en $\delta^{13}C$ et en $\delta^{18}O$. La stabilité des signatures isotopiques $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ a été évaluée en prélevant une série de 7 échantillons sur la largeur de la lamine et ce à 3 niveaux (à 8, 175 et 305mm). Ceci est appelé le « test de Hendy », il est souvent utilisé dans ce type d'étude (*Buhl et al. 2007*, *Berstad 2002*) et sert à vérifier qu'il n'y a pas un enrichissement des signatures isotopiques en s'éloignant de l'axe central de croissance de la stalagmite, dû à une éventuelle évaporation ou a un dégazage anormalement rapide du CO_2. Il permet donc de vérifier si la croissance de la stalagmite s'est faite en respectant l'équilibre isotopique.

Les mèches et la scie diamantée ont été soigneusement nettoyées avant et après chaque prélèvement par trempage dans HCl 10% puis dans de l'eau MQ et enfin essuyées avant nouvelle utilisation.

3.3. Datation U-Th

3.3.1. Principe de la méthode

Chaînes de décroissances radioactives :

L'^{238}U, l'^{235}U et le ^{232}Th sont trois isotopes radioactifs naturels dont les chaînes de désintégrations radioactives se terminent par 3 isotopes stables du plomb, ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb respectivement (Figure 3). La chaîne de désintégration de l'238U est la plus employée. Le principal intérêt de cette chaine de désintégration est de posséder des radionucléides avec des demi-vies très variables (*Bourdon et al. 2003*), par exemple ^{234}U (t1/2 de 245000 ans), ^{230}Th (75000 ans), ^{226}Ra (1600 ans) et ^{210}Pb (21 ans) et ainsi un potentiel chronométrique sur l'ensemble du Quaternaire.

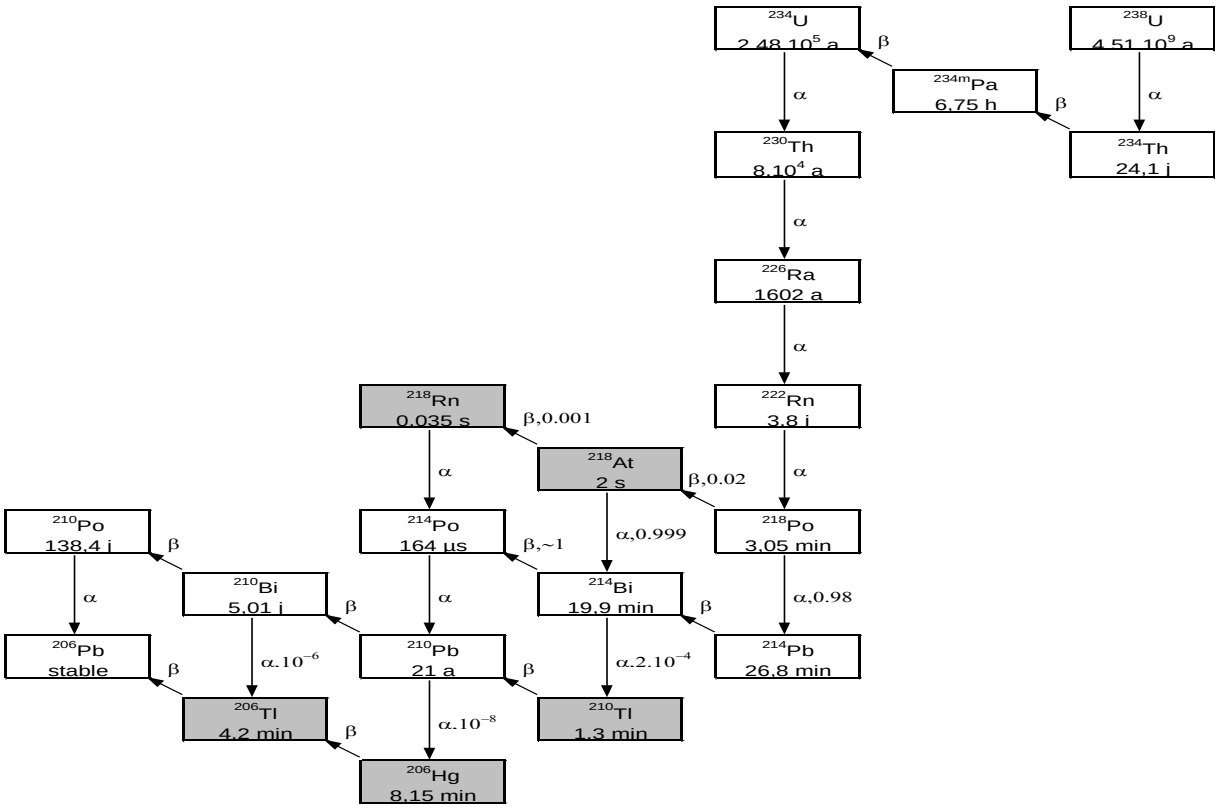

Figure 3 : Présentation des chaînes de décroissance radioactive.

Equilibre séculaire :

Une désintégration radioactive se caractérise par le fait que l'isotope père a la demi-vie la plus longue. Lorsque le système est fermé, pendant une longue période (supérieure à 1Ma pour la chaîne de l'^{238}U), le taux de décroissance des isotopes fils est imposé par celui de l'isotope père. De ce fait chaque radionucléide a une activité égale à celle de l'isotope père. Cette égalité est appelé équilibre séculaire et peut être noté :

$\lambda pNp = \lambda iNi$ ou $Ap = Ai$

avec p = isotope père, i = radionucléide, λ = constante de désintégration de l'isotope, N = nombre d'atomes de l'isotope et A = activité de l'isotope.

Déséquilibre radioactif :

Tout phénomène physique ou chimique entraînant le fractionnement des radionucléides et rompant l'équilibre séculaire (dissolution, oxydation/réduction, changement de phase, fonte partielle, cristallisation, adsorption, dégazage, complexation…) est responsable d'un déséquilibre radioactif transitoire dont le retour à l'équilibre dépend des demie-vies des radionucléides considérés (*Chabaux et al. 2003*). Dans le cas des concrétions carbonatées, les solutions d'infiltration transportent l'uranium sous forme carbonatées solubles. Le thorium par contre est insoluble et en concentration très faible. Lorsque le carbonate de calcium précipite, ce dernier contient de l'uranium et peu ou pas de thorium et donc peu ou pas de ^{230}Th. L'^{234}U piégé dans les carbonates se désintègre progressivement et produit du ^{230}Th. Le rapport d'activité ^{230}Th/^{234}U augmente au cours du temps selon la relation (*Quinif 1990*) :

$$\left(\frac{230Th}{234U}\right) = \frac{(1-e^{-\lambda 230 * t})}{234U} + \frac{\lambda 230}{(\lambda 230 - \lambda 234)} * \left[\left(\frac{234U}{238U}\right)_0 - 1\right] * \left(e^{-\lambda 234 t} - e^{-\lambda 230 t}\right)$$

avec λ_{230} et λ_{234} : constantes de désintégration du ^{230}Th et de l'^{234}U et ^{230}Th/^{234}U et ^{234}U/^{238}U : rapports isotopiques mesurés expérimentalement.

Il n'est pas possible d'isoler le terme « t » dans cette équation. L'âge est donc calculé, soit en reportant les rapports (^{234}U/^{238}U) et (^{230}U/^{234}U) sur un abaque ; soit à partir d'un algorithme. Nous avons utilisé la macro Excel « ISOPLOT », développée par K. Ludwig (*Ludwig et Titterington 1994, Ludwig 2003 a, Ludwig 2003 b*) qui permet d'obtenir les âges et les erreurs associées à partir des rapports ^{230}Th/^{234}U et ^{234}U/^{238}U ainsi que leurs erreurs (2sigmas) associées (cet outil est devenu depuis quelques années la référence pour les calculs d'âges U-Th notamment).

Conditions, avantages et limites de l'utilisation de la méthode :

* Le système doit être clos à partir du dépôt des spéléothèmes.

* Il ne doit pas y avoir de ^{230}Th au moment du dépôt, la présence de ^{232}Th détritique est un indicateur de cette présence. Dans le cas contraire il faut faire des corrections (*Hellstrom, 2006*).

* La limite maximale de datation pour cette méthode est d'environ 350 ka (*Richards et Dorale 2003*) et la limite minimale est de quelques centaines d'années (il faut que le ^{230}Th soit détectable).

* L'avantage de cette méthode par rapport à d'autres, est que c'est celle qui donne des résultats avec la plus grande précision. Seule la datation au ^{14}C peut avoir une précision équivalente mais elle ne permet de dater que des concrétions d'âges inférieur à 50 ka et d'autre part la concentration en ^{14}C présente initialement dans la concrétion est difficilement quantifiable. Donc l'exactitude est moins fiable qu'en utilisant la méthode U/Th.

3.3.2. Protocoles de la datation uranium/thorium

Préparation du matériel :

Les faibles teneurs en U et Th dans la stalagmite (50-100ng/g et 100-3000pg/g respectivement) nécessitent de minimiser la teneur des blancs de procédure et donc de travailler dans des conditions optimales de propreté.

Les petits consommables (piluliers en polycarbonates, cônes de pipette, flacons en polypropylène) ont été lavés dans HCl 1N pendant 24 heures puis rincés au moins trois fois avec de l'eau MQ element et enfin séchés à l'étuve à 50°C. Les tubes à centrifuger ont été remplis d'HNO_3 10% pendant 24 heures puis rincés trois fois avec de l'eau MQ element. Les bombes en téflon (savillex) sont nettoyées avec 1 ou 2 ml d'HF/HNO_3 concentré, fermées sous hotte aspirante à 120°C pendant une journée et rincées au moins trois fois avec de l'eau MQ et trois fois avec de l'eau MQ element. La procédure est répétée deux fois avec de l'HNO_3 bi-distillé. La résine a été nettoyée par bains successifs d'une heure dans HNO_3 7,5N, HNO_3 0,25N, Eau MQ element (pour éviter la formation d'eau régale), HCl 6N, HCl 0,5N. Cette procédure a été répétée au moins trois fois. Les colonnes sont mises à tremper dans des piluliers dans HNO_3 7,5N pendant 48 heures puis rincées trois fois à l'eau MQ element. La procédure est répétée avec de l'HCL 6N. La résine est enfin introduite dans les colonnes et l'ensemble est lavé par élution successive de HNO_3 7,5N, HNO_3 0,25N, HCl 6N, HCl 0,5N.

Protocole d'attaque :

Le premier protocole testé pour séparer et purifier l'U et le Th de la matrice de $CaCO_3$ consistait à dissoudre l'échantillon dans HNO_3 bi-distillé après ajout des traceurs isotopiques (spike) d'^{236}U et de ^{229}Th. Nous verrons par la suite que le rendement en Th était aléatoire et varie entre 10 et 70%.

Ce problème sera résolu en traitant l'échantillon comme une eau, c'est-à-dire en coprécipitant U et Th avec des hydroxydes de fer. Cela consiste à ajouter du fer pur dissous sous forme de $FeCl_2$ (2 à 4ng) dans l'échantillon spiké avec de l'^{236}U et du ^{229}Th (*Goldstein et Stirling 2003*), puis à augmenter le pH par ajout de 10ml d'ammoniaque. Le fer utilisé a été purifié au LEGOS. Il contient 0,5pg de Th et 0,12pg d'U par mg de fer, ce qui peut être considéré comme négligeable par rapport aux quantités analysées. La solution et le précipité d'hydroxyde de fer sont centrifugés. Le culot est ensuite repris en HNO_3 bi-distillé, puis évaporé. L'échantillon est repris en HNO_3 bi-distillé pour éliminer l'ammoniaque, re-évaporé et repris en 0,4ml de HNO_3 7,5N. Cette technique de coprécipitation avec des hydroxydes de fer est efficace et a été utilisée depuis de nombreuses années dans différentes études pour les mesures de l'U et du Th (par exemple *Anderson et Fleer 1982, Chen et Wasserburg 1986, Edwards, 1986, Buesseler et al. 2001, Van der Loeff et al. 2006*).

Protocole de séparation U/Th :

U et Th sont séparés et purifiés par chromatographie sur résine échangeuse d'ions AG1X8 (Biorad 200-400 mesh). La chimie de séparation s'effectue en deux étapes :

(1) Séparation U-Th de la matrice : L'échantillon est introduit en milieu HNO_3 7,5N. La matrice est éluée immédiatement, U et Th sont retenus. Les deux éléments sont ensuite élués ensemble en HNO_3 0,25N (Figure XX).

(2) Séparation U de Th : La fraction obtenue précédemment est évaporée, reprise en HCl bi-distillé, re-évaporée et finalement reprise dans 0,4ml d'HCl 6N. Le thorium est élué immédiatement tandis que l'uranium est retenu. Ce dernier est élué en HCl 0,5N.

Sur les diagrammes de la figure 4 sont présentées les variations des coefficients de rétention de la résine en fonction du milieu dans lequel se trouvent les échantillons. Ils justifient donc l'utilisation d'HNO_3 7,5 pour éluer la matrice, car à ces concentrations l'U et le Th ont un coefficient de rétention élevé et ne sont donc pas élués, ainsi que l'utilisation d'HNO_3 0,25 ensuite pour qu'ils soient tout deux élués. Pour la deuxième séparation, l'U ayant un coefficient de rétention élevé dans l'HCl 6N et le Th n'étant pas retenu par la résine dans l'acide chlorhydrique, ce dernier peut être élué en premier avant d'éluer l'U avec de l'HCl 0,5N où là, son coefficient de rétention est faible.

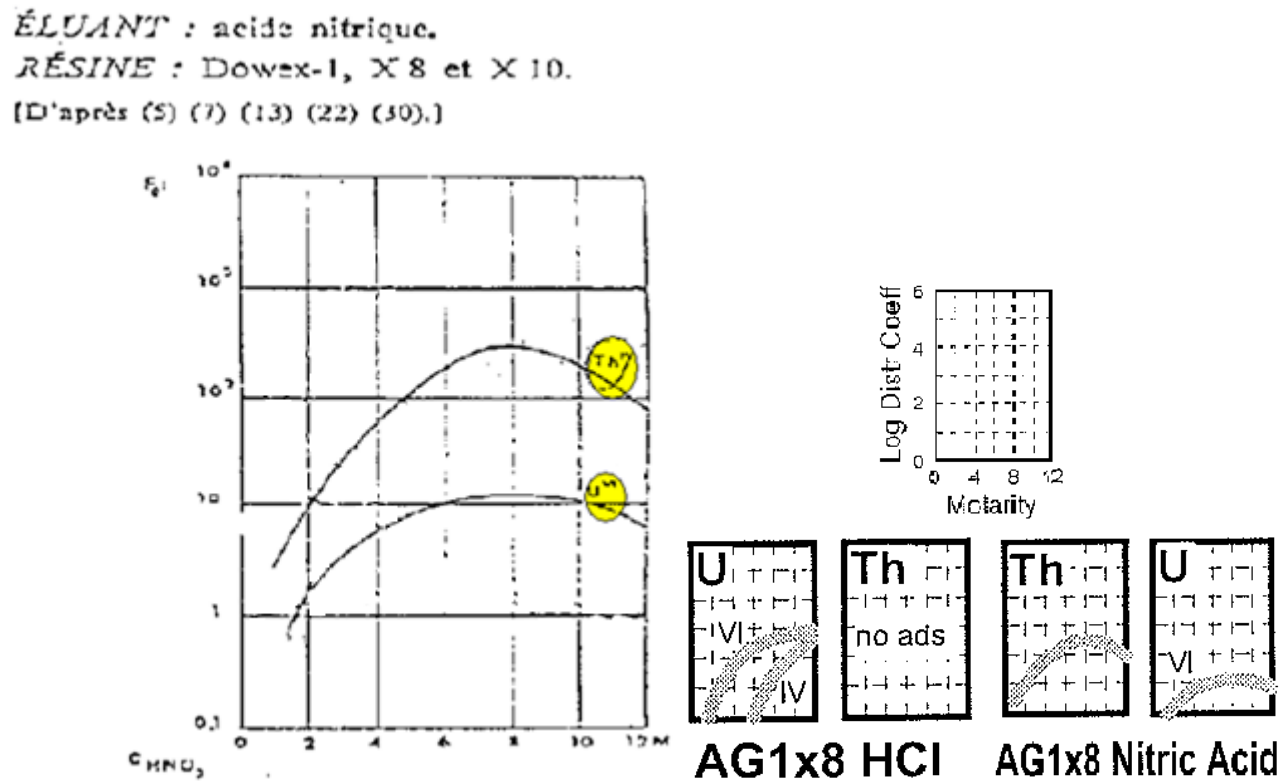

Figure 4 : Diagrammes représentant les coefficients de rétention de la résine AG1X8 en fonction des molarités des acides nitriques et chlorhydriques formant le milieu de séparation (diagramme de gauche fait selon *Tremillon 1965*, et les diagrammes de droite selon *Eglington et al. 2005*).

Calibration du protocole :

Les faibles teneurs en U et Th de la stalagmite justifient également de limiter les pertes lors de la chimie d'extraction. La première partie du protocole de séparation chimique a été calibrée à partir d'un matériau dont la matrice est proche de celle d'un échantillon de stalagmite. Pour cela, le standard de poudre de coquille JCt-1 a été utilisé, sa teneur certifiée en U est de 49ng/g. Il n'existe pas de teneur certifiée en Th

pour ce standard mais la teneur en Th de ce type de matériau est généralement bien plus faible que celle d'uranium. Trois échantillons ont été préparés à partir de 200mg de JCt-1 :

(1) Un dopé avec ajout de 10ng d'U et 10ng de Th,

(2) Un dopé avec ajout de 20ng d'U et 20ng de Th,

(3) Un non dopé.

La solution contenant environ 10ppb d'U et de Th a été préparée à partir de deux solutions de standards mono-élémentaires pour ICP-MS, l'une contenant 926ppm ±2ppm d'U et l'autre environ 996ppm ±2ppm de Th. Les échantillons ont été dissous selon le premier protocole d'attaque, c'est-à-dire HNO_3+H_2O_2 sans élimination de la matrice calcique. La calibration de la deuxième chimie de la séparation a été testée trois fois à partir d'une solution standard ne contenant que 10ng d'U et de Th. Trois fractions ont été collectées pour la première étape de la chimie : une correspondant à l'élution de la matrice, une deuxième à l'élution de U+Th et une troisième au rinçage de la colonne. Pour la deuxième étape nous avons collecté une fraction correspondant à l'élution de Th, une deuxième à l'élution d'U et une troisième au rinçage de la colonne. De plus, pour chacune des deux étapes un blanc de protocole a été réalisé.

Les fractions contenues dans HCl ont été évaporées puis reprises dans HNO_3 pour la mesure par ICPMS. L'équipement utilisé est un Agilent Technologies 7500 dont la limite de détection pour chacun de ces deux éléments est de 0,1ng/L et la précision analytique usuelle de 5%. Les fractions d'uranium et de thorium ont été éluées là où il était prévu qu'elles le soient (Figure 5), mais les rendements en uranium ont été trop importants atteignant plus de 140% pour la première chimie. De plus les rendements en Th, eux ont été variables, de 5 à 62% pour la première chimie et de 7 à 45% pour la deuxième. Ces variations étaient certainement dues à une mauvaise reprise du Th après les différentes évaporations ce qui n'a pas permis de le récupérer, donc par la suite les évaporations n'ont pas été faites totalement à sec pour pouvoir le récupérer plus facilement.

La figure 5 suivante présente les protocoles de séparation, avec les rendements des teneurs en U et Th associés à chaque étape de la séparation et obtenus lors de la calibration.

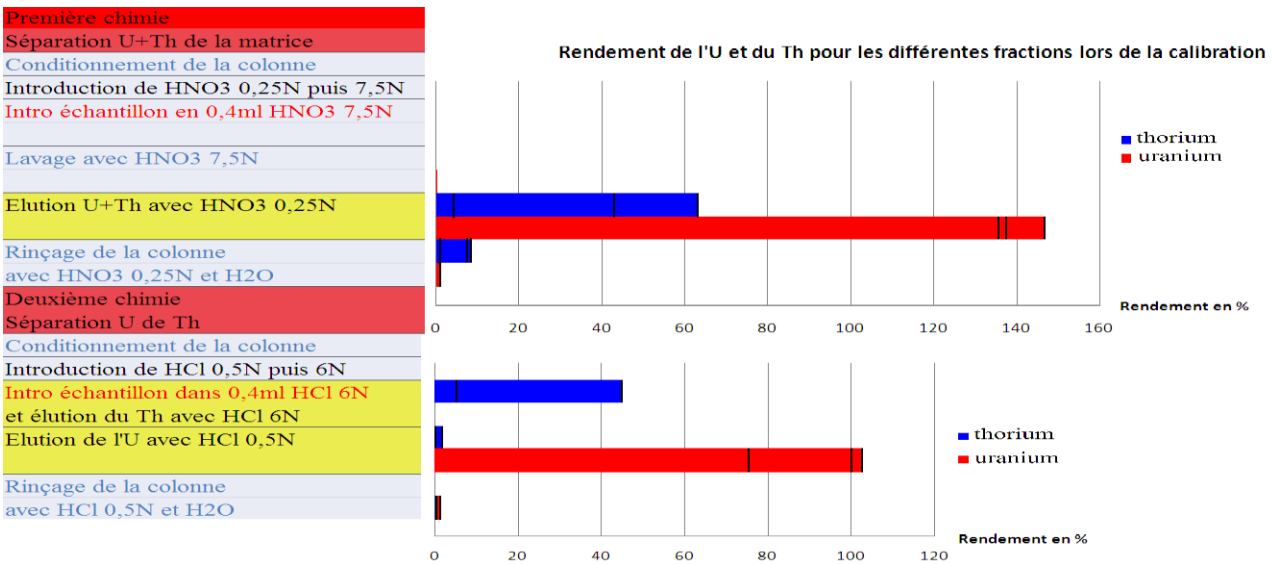

Figure 5 : Protocole de séparation et rendements associés à chaque fraction et à chaque échantillon de la calibration.

Analyse des blancs :

Les teneurs en U et en Th des blancs de chimies, issues des séparations effectués en même temps que les séparations des échantillons, ont été mesurées par l'ICP-MS Agilent. Les quantités totales en U et en Th ont été calculées pour chaque fraction dans chaque blanc. Ces quantités sont de l'ordre de quelques picogrammes (de 0 à 14,4 pg ; Tableau 1). Les échantillons ont des teneurs d'au moins 50 ng/g d'U et 0,19 ng/g de Th (Tableau 4) pour un poids d'au moins 0,15g. Au vu de la contamination maximale en U et en Th des blancs (respectivement 1,44pg et 1,13pg), nous pouvons conclure que l'apport d'U par la pollution est négligeable (<0,2%). En revanche, elle est plus importante pour le Th (atteignant 28,1%), d'où l'intérêt de corriger les mesures en thorium des blancs.

Tableau 1 : Quantités d'uranium et de thorium dans les blancs de chimie.

Blancs	Th (pg)	U (pg)
B1-U	-	14,4
B2-U	-	0,0
B1-Th	8,0	-
B2-Th	7,0	-

3.3.3. Mesures isotopiques de l'uranium et du thorium

Les mesures de rapports isotopiques ont été effectuées par ICP-MS-Multicollection Neptune (Thermo Finnigan). Les fractions d'U et Th séparées sont reprises dans 2 ml de HNO_3 bi-distillé, évaporées, reprises dans deux gouttes de HNO_3 bi-distillé et diluées dans de l'eau MQ element. Le Neptune est composé de cinq parties:

(1) Le nébuliseur, qui a pour but de faire passer l'échantillon à l'état d'aérosol, pour ne pas perturber le plasma d'argon,

(2) Le plasma d'argon qui vaporise et ionise l'échantillon,

(3) Un filtre en énergie, servant à n'acheminer que les ions ayant la même énergie vers la sortie du filtre électrostatique,

(4) Un filtre en masse et en charge, permettant de n'acheminer que les ions ayant le rapport masse/charge choisi du filtre magnétique vers le détecteur,

(5) La détection qui s'effectue à l'aide d'un ensemble de huit cages de Faraday (L1, L2, L3 et L4 pour mesurer les masses les plus faibles de notre séquence et H1, H2, H3 et H4 pour les masses les plus élevées de la séquence) reliées à des systèmes d'amplifications et d'un compteur d'ion en position centrale (SEM) pour les faibles signaux. Ce système permet donc de faire des mesures sur neuf isotopes en même temps.

- **Mesure des isotopes de l'uranium :**

En début de séquence une séries de cinq standards (NBS) est analysée pour évaluer la stabilité de l'ICPMS. Les échantillons sont ensuite analysés par séries de quatre et encadrés par des standards pour éventuellement corriger des fluctuations de la machine au cours de l'analyse. Les mesures des différentes masses sont effectuées sur des détecteurs différents en deux séquences de mesures (Tableau 2), de la façon suivante :

Tableau 2 : Détecteurs utilisés pour les mesures de l'uranium.

	L1	SEM	H1	H2	H3
Séquence 1 (8 secondes)		234	235	236	238
Séquence 2 (4 secondes)	235	236		238	

Les rapports isotopiques utilisés pour le calcul de l'âge sont $^{234}U/^{236}U$ et $^{238}U/^{236}U$ mesurés sur le même détecteur (en jaune). Le rapport $^{234}U/^{236}U$ est mesuré sur SEM, le rapport $^{238}U/^{236}U$ sur la cage H2 ce qui permet de s'affranchir de l'évolution du gain SEM/Cage de Faraday au cours du temps (Figure 6).

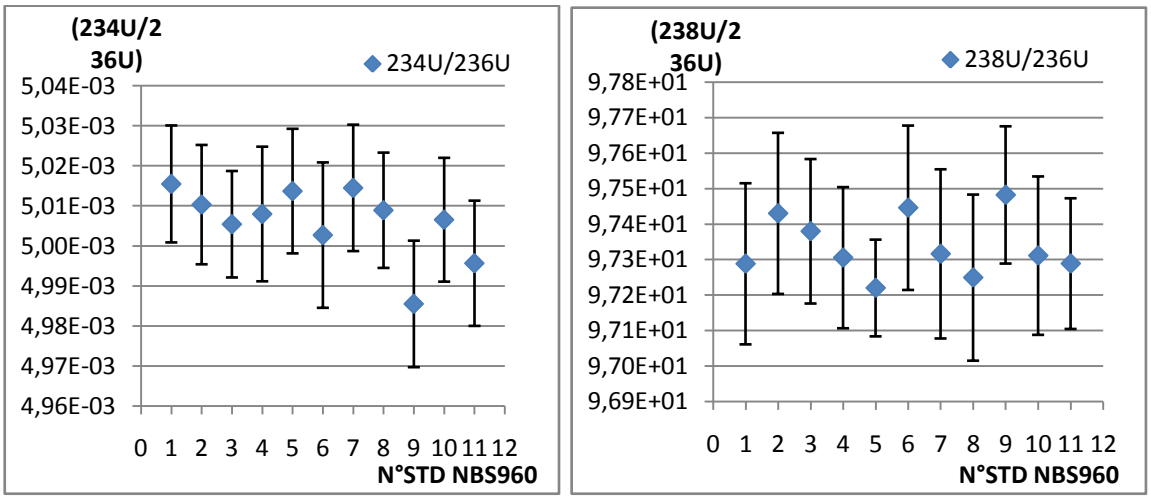

Figure 6 : Variations des rapports d'activités (234U/236U) et (238U/236U) des différents standards utilisés au cours de l'analyse et barres d'erreurs associées.

- **Mesure des isotopes du thorium :**

En début de séquence, une série de quatre standards (IRMM035 spiké) est analysée pour évaluer la stabilité de l'ICPMS. Les rapports $^{230}Th/^{232}Th$ étant faibles (standard IRMM035 spiké : $1,19*10^{-5}$), la contribution de la trainée du pic de la masse 232 sur le pic de masse 230 (sensibilité en abondance) peut être significative. Il est donc important de quantifier cette contribution. Cela peut être fait en mesurant les demi masses de par et d'autre du pic de 230, c'est-à-dire 229,5 et 230,5. Les échantillons sont analysés par série de trois, encadrée par des standards pour pouvoir corriger des fluctuations de la machine le long de l'analyse. De plus, le thorium étant très insoluble, des effets de mémoire de la machine peuvent apparaître. Ils ont été éliminés en passant une solution acide plus concentrée que l'échantillon (HNO_3 5%) avant et après chaque standard. Les mesures des différentes masses sont classiquement effectuées en 4 séquences de mesure. Nous avons

également tenté une mesure en 5 séquences en ajoutant la mesure de la masse 232 sur le SEM, lorsque les teneurs en ^{232}Th sont faibles (Tableau 3). L'intérêt a priori de cette approche est de s'affranchir des fluctuations du gain SEM/cage de Faraday. Nous avons cependant observé pour quelques échantillons des variations aléatoires du signal de 232 sur le SEM.

Tableau 3 : Détecteurs utilisés pour les mesures du thorium.

	SEM	H1	H2
Série1	229	232	
Série2	229,5		
Série3	230		232
Série4	230,5		
Série5	232		

Les rapports isotopiques utilisés sont ^{229}Th/^{232}Th et ^{229}Th/^{230}Th dont les masses sont mesurées SEM pour le rapport ^{229}Th/^{230}Th et sur SEM/cage de Faraday pour le ^{229}Th/^{232}Th. La valeur ^{229}Th/^{232}Th du standard est resté relativement stable au cours de l'analyse ce qui signifie que le rendement SEM/cage de Faraday était lui-même stable.

3.3.4. Traitement des données

Corrections effectuées :

Les corrections effectuées sur les mesures isotopiques du thorium sont de 3 types :

(1) Contribution des blancs d'acides sur la masse de 230,

(2) Sensibilité en abondance de la masse 232 sur la masse 230,

(3) Biais de masse instrumental.

Nous avons en premier lieu soustrait la régularité des blancs pour la masse 230, et soustrait cette contribution au signal isotopique brut des standards et des échantillons. Les valeurs des blancs pour cette étude étaient comprises entre 1 et 2 coups/s. Malheureusement, cette valeur est un peu élevée comparé à des mesures antérieures, ce qui implique que la correction était significative pour les échantillons dont le signal sur la masse 230 était inférieur à 100 cps/s.

La sensibilité en abondance est quantifiée à partir des signaux mesurés sur les demi-masses 229,5 et 230,5. La décroissance du pic de 232 est de type exponentielle : en mesurant la forme de la trainée du pic de ^{232}Th autour de la masse 230, *J. Riotte et A. Violette* ont montré que la sensibilité en abondance correspondait à : $\frac{Nb\ cps\ 229{,}5+Nb\ cps\ 230{,}5}{4}$. La sensibilité en abondance devient significative lorsque le rapport ^{230}Th/^{232}Th est inférieur à $1*10^{-4}$, c'est-à-dire pour les standards IRMM035 spikés et les échantillons de stalagmite les plus jeunes (RS7-01 et RS7-11).

Les corrections sur le signal de ^{230}Th sont ensuite propagées au rapport ^{230}Th/^{229}Th pour chaque standard et échantillon. Les valeurs en ^{230}Th étant corrigées, on corrige les rapports isotopiques de

^{230}Th/^{232}Th en les multipliant par les valeurs de ^{230}Th corrigées et en les divisant par les valeurs de ^{230}Th mesurées directement par la machine. On procède de la même façon pour les rapports ^{230}Th/^{229}Th.

La séquence est ensuite reconstituée en récapitulant toutes les valeurs moyennes. Enfin les rapports ^{230}Th/^{229}Th et ^{232}Th/^{229}Th des échantillons sont corrigés du biais de masse instrumental en les multipliant par la valeur vraie du rapport ^{230}Th/^{229}Th du standard et en les divisant par la valeur mesurée du standard.

Une correction n'a pas été faite pour des raisons de temps, mais qu'il faudrait faire avant de pouvoir publier les résultats, c'est effectuer une correction sur le ^{232}Th là où les rapports isotopiques de (^{230}Th/^{232}Th) sont trop faibles (inférieurs à 15), cette correction est sans doute mineure, à croiser avec le rapport 238U/232Th. Si l'âge est très jeune cette correction est inutile. Il faudra donc corriger les échantillons à 306 et 355 mm.

Les corrections effectuées sur les mesures isotopiques de l'uranium sont plus simples : la prise en compte du blanc s'effectue en direct, elle est de plus très faible (de l'ordre du pour mille ou pour dix mille). De même, la sensibilité en abondance sur l'isotope le plus faible ^{234}U et pour le plus fort ^{238}U, est négligeable. Il ne reste que la correction du biais de masse instrumental qui consiste comme pour le thorium à multiplier les rapports par la valeur vraie du standard et à diviser par la valeur mesurée.

Calculs des concentrations et des incertitudes :

Les teneurs en ^{230}Th et ^{232}Th sont calculées en nmol/g en multipliant respectivement les rapports de ^{230}Th/^{229}Th et de ^{232}Th/^{229}Th par la concentration dans le spike en ^{229}Th (en nmol/g) et par la masse de spike de ^{229}Th dans l'échantillon (en g) divisés par la masse (en g) de l'échantillon :

$$[^{230}\mathrm{Th}] = \frac{\frac{230\,\mathrm{Th}}{229\,\mathrm{Th}} * [229\mathrm{Th}]spike * m(spike\ \ 229)}{masse\ \ échantillon}$$

$$[^{232}\mathrm{Th}] = \frac{\frac{232\,\mathrm{Th}}{229\,\mathrm{Th}} * [229\mathrm{Th}]spike * m(spike\ \ 229)}{masse\ \ échantillon}$$

De même, pour les teneurs en ^{234}U et ^{238}U les rapports de ^{234}U/^{236}U et de ^{238}U/^{236}U sont multipliés par la concentration en ^{236}U dans le spike et par la masse de spike dans l'échantillon et divisés par la masse de l'échantillon :

$$[^{234}\mathrm{U}] = \frac{\frac{234\,\mathrm{U}}{236\,\mathrm{U}} * [236\mathrm{U}]spike * m(spike\ \ 236)}{masse\ \ échantillon}$$

$$[^{238}\mathrm{U}] = \frac{\frac{238\,\mathrm{U}}{236\,\mathrm{U}} * [236\mathrm{U}]spike * m(spike\ \ 236)}{masse\ \ échantillon}$$

L'erreur associée aux mesures correspond à 2σ moyens :

$$2\sigma\ (\%) = \frac{2 * ecartype\ * 100}{moyenne\ * \sqrt{nombre\ \ de\ mesures}}$$

Les erreurs (2σ) propagées sont calculées en prenant en compte les incertitudes liées aux échantillons, aux standards et aux spikes :

$$2\sigma \text{ propagée} = \sqrt{(2\sigma\ mesuré\ std)^2 + (2\sigma\ mesuré\ échantillon)^2 + (2\sigma\ spike)^2}$$

Avec 2σ du spike certifié à 2,5%.

3.4. Les indicateurs paléoclimatiques : $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$

Les variations de $\delta^{18}O$ sont souvent interprétées en termes de variations relatives de température : elles permettent ainsi de différencier les périodes glaciaires où le $\delta^{18}O$ est faible des périodes interglaciaires où la valeur de $\delta^{18}O$ est élevée. Les variations de $\delta^{13}C$ sont souvent interprétées en termes de variations de la végétation. De forts $\delta^{13}C$ sont caractéristiques d'une végétation de type C4 (graminées, prairies, savanes…) se développant pendant les périodes sèches et de faibles $\delta^{13}C$ d'une végétation de type C3 (forêts…) caractéristique des périodes humides.

Les mesures des isotopes stables ont été effectuées par D. Genty et D. Blamar au LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement) à Gif sur Yvette, avec un spectromètre de masse VG OPTIMA (*Genty et al. 2006*) et après réaction à 90°C avec de l'acide orthophosphorique. L'erreur analytique est de 0,006‰ et les mesures en $\delta^{13}C$ et en $\delta^{18}O$ sont exprimées en ‰ par rapport au standard international PDB (PeeDee Belemnite). Le $\delta^{13}C$ est défini comme étant la variation relative du rapport isotopique $^{13}C/^{12}C$:

$$\delta^{13}C = \frac{[\left(\frac{13C}{12C}\right) - \left(\frac{13C}{12C}\right)std]}{\left(\frac{13C}{12C}\right)std} * 1000$$

De même pour l'oxygène, le $\delta^{18}O$ s'exprime de la façon suivante :

$$\delta^{18}O = \frac{[\left(\frac{18O}{16O}\right) - \left(\frac{18O}{16O}\right)std]}{\left(\frac{18O}{16O}\right)std} * 1000$$

4. Résultats

4.1. Datation

Les âges mesurés au LMTG, peuvent s'aligner sur quatre droites distinctes, une de 0 à 14,5 mm du sommet, une de 14,5 à 18,5 mm, une de 18,5 à 43 mm et une de 43 à 360 mm (figure 7).

Les âges mesurés au LMTG pour les distances à 47,5 mm (19,5 ka) et 354 mm (49,1 ka) du sommet, sont relativement semblables à ceux trouvés par TIMS (respectivement 18,92 et 45,354 ka) au GEOTOP. De plus, l'âge trouvé à 202,5 mm du sommet, aux incertitudes près, se situe dans la droite tracée pour les âges compris entre 43 et 360 mm du sommet ce qui montre une bonne concordance des âges mesurés au Neptune avec les âges mesurés au GEOTOP.

Les âges récents mesurés au Neptune (correspondant à RS7-01 et RS7-11) ont des incertitudes relatives importantes (respectivement 91,9 et 47,4%), bien que les incertitudes absolues soient inférieures à 350 ans. Pour les âges plus vieux, les incertitudes relatives sont beaucoup plus faibles (de 3 à 8%), ce qui est comparable à celles obtenues par TIMS (de 3 à 14%, Tableau 4, Figure 7). La précision de la méthode est donc bonne.

Habituellement les prélèvements s'effectuent uniquement avec la scie diamantée, ici, outre la scie diamantée, des mèches en carbure de tungstène ont été utilisées. Le fait de prélever d'une façon ou d'une autre n'influe pas sur les incertitudes et ne pollue pas l'échantillon. Ce qui est important c'est de prélever une quantité suffisante d'échantillon (>150mg) pour avoir assez de thorium.

Tableau 4 : Teneurs en ^{238}U, en ^{232}Th, rapports isotopiques, âges et erreurs associées mesurées au GEOTOP et au LMTG.

Echantillons	Distance au sommet (mm)	232Th (ppb)	238U (ppb)	(234/238) Activité	2sigmas (±)	(230/234) Activité	2sigmas (±)	(230/232) Activité	2sigmas (±)	Ages (ka)	2sigmas (±ka)	2sigmas (%)
GEOTOP												
U/Th-C	47,5	1,50	60,90	2,004	0,026	0,162	0,020	40,31	5,05	18,920	2,574	13,6
U/Th-B	202,5	0,86	70,07	1,805	0,016	0,289	0,031	129,84	13,79	36,120	4,503	12,5
U/Th-A	354	1,87	79,20	1,733	0,015	0,350	0,010	78,71	2,33	45,354	1,619	3,6
LMTG												
RS7-01	2	0,33	59,61	2,136	0,012	0,003	0,003	4,14	3,77	0,379	0,349	91,9
RS7-11	12	0,18	51,99	2,160	0,012	0,006	0,003	11,62	5,49	0,673	0,319	47,4
RS7-21	21	1,51	107,15	2,022	0,011	0,070	0,002	30,56	0,99	7,880	0,310	3,9
RS7-31	31	0,42	93,10	2,047	0,012	0,096	0,003	132,17	3,92	10,955	0,395	3,6
E1	47,5	3,26	61,27	2,025	0,011	0,166	0,008	19,30	1,00	19,500	1,100	5,6
E1 bis	47,5	3,11	59,75	2,039	0,013	0,141	0,003	16,80	0,38	16,270	0,590	3,6
RS7-92	92	0,34	50,54	2,040	0,011	0,192	0,002	178,80	2,06	22,760	0,700	3,1
RS7-milieu	150	0,19	51,44	1,803	0,010	0,230	0,005	335,50	11,51	27,900	1,100	3,9
RS7-154	154	1,79	72,11	1,836	0,010	0,276	0,003	62,40	0,72	34,200	1,100	3,2
E3	290,5	6,20	99,08	1,787	0,009	0,290	0,018	25,32	1,58	36,100	2,900	8,0
E4	306	54,22	105,08	1,708	0,010	0,356	0,006	3,60	0,06	46,300	1,700	3,7
RS7-345	345	4,67	87,25	1,798	0,009	0,309	0,003	31,70	0,35	39,000	1,300	3,3
RS7-base	355	12,13	80,51	1,765	0,010	0,374	0,004	13,40	0,13	49,100	1,600	3,3

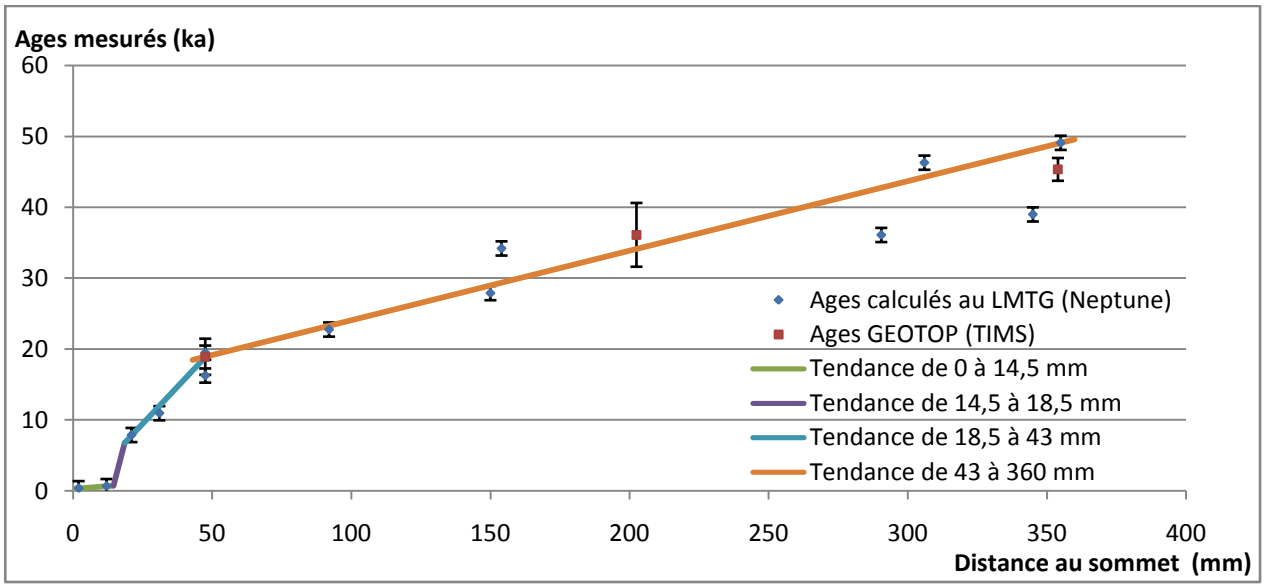

Figure 7 : Ages mesurés, incertitudes et tendances en fonction de la distance au sommet.

4.2. Isotopes stables

Les variations de $\delta^{13}C$ et de $\delta^{18}O$ entre elles, des prélèvements effectués pour le test de Hendy à droite et à gauche de l'axe de croissance ne sont pas corrélées (Tableau 5). De plus les écarts types de chaque lamine étudiée est de l'ordre de quelques dixièmes de ‰. Cela montre que le fractionnement isotopique du carbone et de l'oxygène n'est pas significatif, le test de « Hendy » est donc vérifié.

Tableau 5 : Résultats des $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ du test de Hendy pour les trois parties étudiées.

Distance au sommet	8 mm	8 mm	175 mm	175 mm	305 mm	305 mm
Position	δ18O (‰) PDB	δ13C (‰) PDB	δ18O (‰) PDB	δ13C (‰) PDB	δ18O (‰) PDB	δ13C (‰) PDB
D1	-6,01	-5,38	-6,78	-7,23	-6,83	-7,03
D2	-6,10	-5,23	-6,86	-7,12	-6,78	-6,92
D3	-6,25	-5,45	-6,68	-7,07	-6,86	-6,17
G1	-5,99	-5,46	-6,76	-7,34	-6,86	-6,75
G2	-6,09	-5,22	-6,52	-6,54	-6,62	-6,56
G3	-6,03	-4,65	-6,44	-6,52	-6,61	-6,18
Centré	-6,13	-5,54	-6,76	-7,38	-7,01	-7,34
Moyenne	-6,09	-5,27	-6,68	-7,03	-6,79	-6,71
Ecart type (‰)	0,09	0,30	0,15	0,36	0,14	0,44

Les variations de $\delta^{13}C$ et de $\delta^{18}O$ mesurées le long de l'axe de la stalagmite seront présentées et étudiées par la suite dans la discussion.

5. Discussion

5.1. Ages et vitesses de croissance

L'évolution irrégulière des âges le long de la stalagmite indiquent que sa vitesse de croissance a été variable dans le temps. Il est donc nécessaire, pour faire correspondre les valeurs de $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ à des âges, de calculer les vitesses de croissance pour les 4 tendances observées. On considère que les vitesses de croissance sont constantes entre deux discontinuités. Les différences de vitesse de croissance sont elles mêmes indicatives de variations paléoclimatiques importantes (Genty, 2001). Pour les calculer on utilise deux points qui se trouvent sur la droite, dont on a mesuré l'âge et la distance au sommet :

$$Vi= \frac{(d2-d1)}{(a2-a1)}$$

Avec V= vitesse de croissance (mm/ka), d1 et d2= distance au sommet des deux points (mm), a1 et a2 leurs âges respectifs (ka).

Les âges sont ensuite calculés à partir des 4 droites identifiées. Pour les discontinuités visualisables par une certaine épaisseur, on calcule une équation de droite à partir de l'interpolation des âges aux limites de la discontinuité grâce aux équations de droites trouvées pour les parties encadrant la discontinuité. L'âge peut donc être connu en tout point de la stalagmite à partir de la distance au sommet. Les vitesses de croissances, les coefficients directeurs et les ordonnées à l'origine des droites sont récapitulées dans le tableau 6 :

Tableau 6 : Vitesses de croissances, coefficients directeurs et ordonnées à l'origine des droites de variations de croissance en fonction de la distance au sommet.

Distance au sommet (mm)	Vitesse de croissance (mm/ka)	Coefficient directeur	Ordonnée à l'origine
0 à 14,5	33,42	0,02993	0,2954
14,5 à 18,5	0,66	1,51557	-21,24652
18,5 à 43	2,41	0,41536	-0,89247
43 à la base	10,18	0,09821	14,23537

Les vitesses de croissance sont les plus importantes aux extrémités, avec 33,4 mm/ka pour la partie la plus proche du sommet et 10,2 pour la partie de la base à 43 mm du sommet. De 43 à 18,5 mm du sommet, la vitesse de croissance est plus faible, elle chute à 2,4 mm/ka, et atteint un minimum de 0,66 mm/ka au niveau de la discontinuité entre 14,5 et 18,5 mm. Ces différences peuvent être liées à des variations climatiques et seront discutées par la suite.

5.2. Variations temporelles de $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$

Dans l'ensemble les variations de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$ sont relativement semblables bien qu'étant d'amplitudes différentes (Figure 8). De 50ka B.P. à 20ka B.P. les $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ augmentent légèrement et progressivement dans le temps. Pendant cette période quatre cycles d'une durée de 6-7 ka sont observés surtout pour le $\delta^{13}C$ (amplitude de 2‰ pour le $\delta^{18}O$ et de 2,5‰ pour le $\delta^{13}C$). Ces cycles sont suivis d'une forte augmentation (de 4,6‰ pour le $\delta^{13}C$ entre 20 et 16 ka, et de 2‰ pour le $\delta^{18}O$ entre 20 et 13ka). Ensuite le $\delta^{13}C$ reste relativement stable pendant plus de 13 ka puis diminue de 5‰ de 1,5 ka B.P. à 450 ans B.P., alors que le $\delta^{18}O$ diminue plus progressivement de 2,5‰ entre 9,5 ka B.P.et 450 ans B.P.

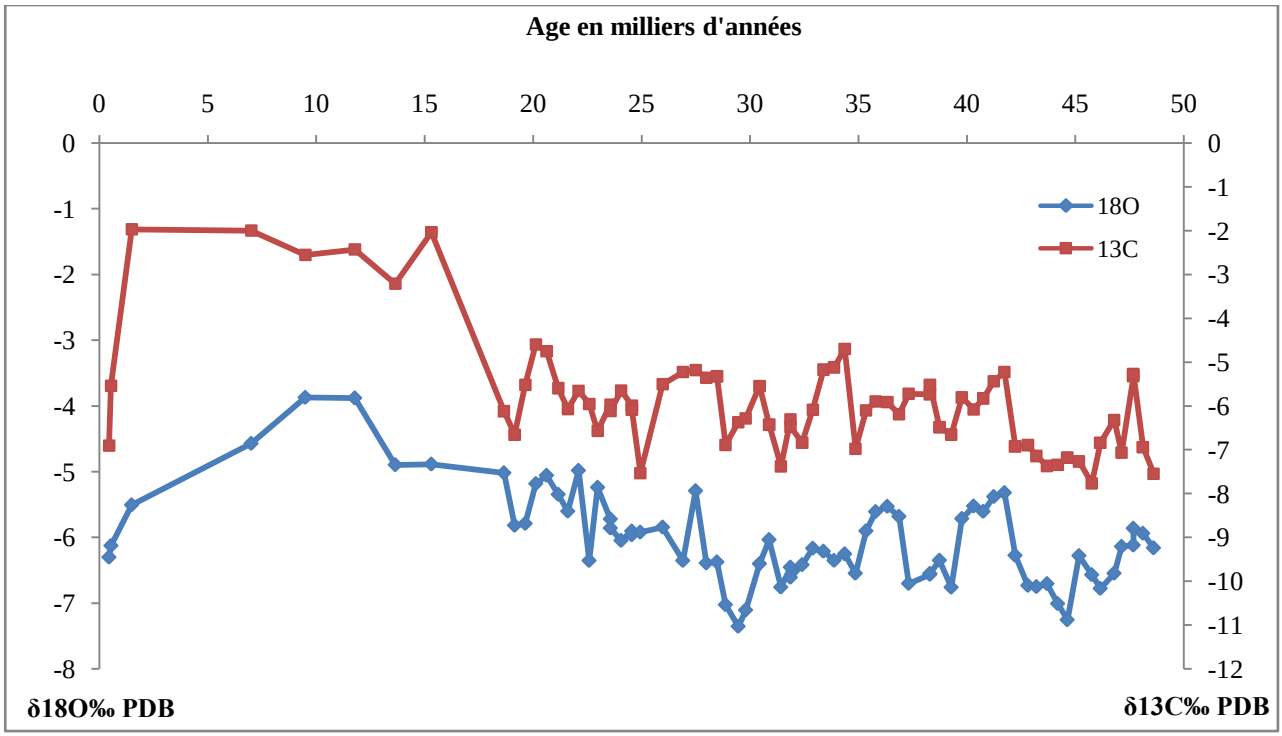

Figure 8 : Graphique représentant les mesures des variations de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$ au cours du temps.

5.3. Paléoclimat

D'après les valeurs de $\delta^{18}O$, la région se trouvait sous un climat froid (valeurs de $\delta^{18}O$ faibles) de 50 à 19 ka B.P. Toutefois on observe une augmentation régulière à partir de 30 ka B.P. d'environ 1,5‰ pendant cette période qui laisse penser que le climat s'est réchauffé progressivement. Durant cette période, des petites variations de $\delta^{13}C$ (2‰) sont aussi observables. Elles peuvent être interprétées en terme d'évolution de végétation, des valeurs élevées en $\delta^{13}C$ indiquant souvent la présence de végétation de type C4 (prairies, savanes…) alors que des valeurs faibles marquent la présence de végétation de type C3 caractéristiques des forêts (*McDermott, 2004*). On pourrait ainsi estimer dans notre cas que la proportion de végétation de type

prairie augmente par rapport à la forêt à 47,6, 41,7, 34,3, 26,9 et 20,1 ka B.P., bien que la forêt domine durant toute la période.

En détaillant plus finement les variations du $\delta^{18}O$, on remarque que de 48 à 45 ka B.P. le climat s'est refroidi, puis il s'est réchauffé de 45 à 42 ka B.P. ; un deuxième cycle semblable s'est produit juste après avec un refroidissement de 42 à 37,5 ka B.P. et un réchauffement de 37,5 à 36 ka B.P. Ces deux cycles relativement courts sont suivis d'un autre cycle un peu plus long où un refroidissement a lieu de 36 à 29,5 ka B.P. Il est suivi d'un réchauffement progressif jusqu'à 13,5 ka B.P. Ces trois périodes de refroidissement climatique pourraient correspondre à des événements dits « de Heinrich » (*Hemming, 2004*), qui sont des périodes de refroidissement observables à l'échelle mondiale vers 45 (H5), 37 (H4) et 31 (H3) ka (Figure 9). Si la corrélation n'est pas parfaite, c'est peut être parce qu'une seule droite d'âge a été utilisée pour l'ensemble de cette période, car nous n'avons pas assez d'âges, ce qui peut entraîner une certaine imprécision. Ces événements d'Heinrich seraient liés à la destruction des calottes de glace dans l'hémisphère nord ayant libéré de grandes quantités de glace de mer et d'iceberg dans l'Atlantique Nord. Ils précèdent des phases de réchauffement rapide appelés « événements de Dansgaard - Oeschger », également observés sur notre site.

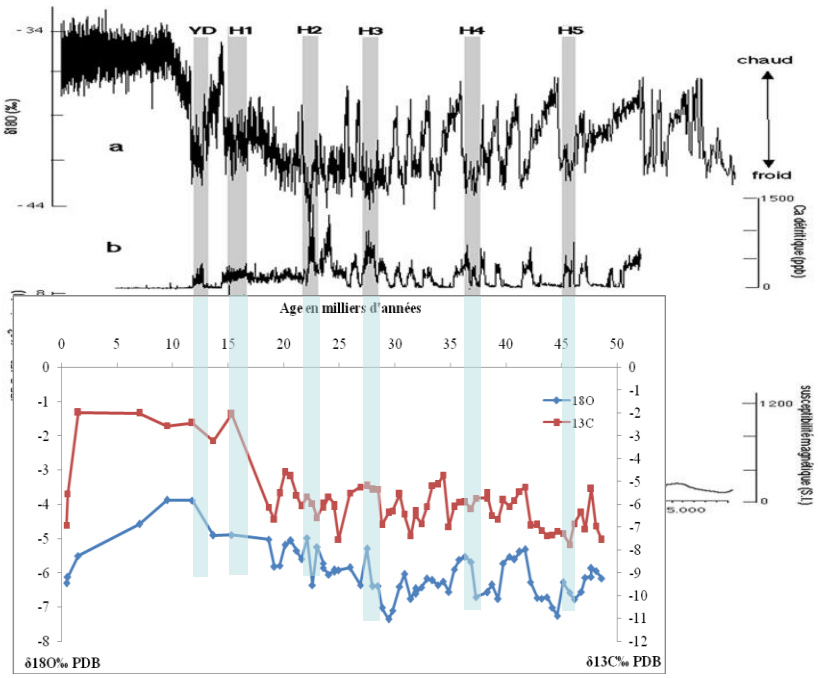

Figure 9 : Comparaisons des variations de δ18O et des Evènements d'Heinrich avec les données tirées de l'article d'*Heinrich, 1988.*

A partir de 19 ka B.P. une période de réchauffement un peu forte se met en place jusqu'à 10 ka B.P.; elle correspond au tardiglaciaire qui commence vers 18 ka B.P et présente des valeurs de $\delta^{18}O$ en augmentation. Par ailleurs, de 19 à 16 ka B.P., le $\delta^{13}C$ augmente fortement (4,6‰) ce qui peut correspondre à

un passage d'une végétation de type forêt à une végétation de type C4 (prairie) de façon assez brutale et implique donc un changement rapide du climat vers des conditions plus sèches ce qui semble confirmé par la diminution de la vitesse de croissance de la stalagmite. Durant la période de 16 à 7 ka B.P., correspondant à la partie gris foncé de la stalagmite, les valeurs de $\delta^{13}C$ sont élevées et relativement stables, ce qui pourrait être lié au fait que la végétation au dessus de la grotte aurait pu en grande partie disparaître à cause de conditions plus chaudes et sèches. *Vaks et al. en 2003* dans une étude menée en Israël supposent que ce type de disparition peut être favorisé par des feux de forêts, ou parce que la prairie reste présente durant toute cette période. L'hypothèse que des feux ont eu lieu durant cette période pourrait expliquer la couleur grise observée dans la stalagmite. Une étude minéralogique et géochimique précise de cette partie pourrait permettre de valider ou d'infirmer cette hypothèse.

Au cours de l'Holocène, entre 9,5 et 0,4±0,35 ka B.P., il semblerait que le climat se soit refroidi lentement, mais plus fortement entre 1,5 et 0,4±0,35 ka B.P. (diminution de $\delta^{18}O$ de 0,8‰). La faible vitesse de croissance correspondant au hiatus entre 7 et 1,5 ka B.P. laisse penser que le climat était sec et que ce serait pour cela que la stalagmite ne se serait que peu développée. Cela correspondrait avec la période sèche au niveau du lac Titicaca entre 5 et 6 ka B.P. bien qu'ensuite ce dernier ait connu une phase plus humide (après 4,5 ka B.P.) qui n'est pas enregistrée pour notre site (*Baker et al. 2001*). La vitesse de croissance la plus importante, de 1,5 à 0,4±0,35 ka B.P., associée au faible $\delta^{18}O$ et à la diminution de $\delta^{13}C$ montre que le climat était plus froid et est devenu plus humide ce qui a eu pour conséquence un retour à une végétation de type forêt qui correspond encore aux conditions actuelles. Il se pourrait que ce dernier refroidissement rapide corresponde au Petit Age Glaciaire (entre 1400 et 1850 après J.C.) mais au vu des incertitudes sur les dates nous ne pouvons l'affirmer, des études complémentaires pourraient éclaircir cela.

5.4. Comparaison avec d'autres enregistrements régionaux

Les variations de $\delta^{18}O$ observées dans la stalagmite PE07_RS de Yambrasbamba présentent des analogies avec les données de $\delta^{18}O$ du glacier de Huascarán (Figure 1) au cours des 20000 dernières années *(Thompson et al. 2000 ; Seltzer et al. 2000, Thompson 2000)*. En fait les variations sont les mêmes, bien que d'amplitudes différentes, mais un peu décalées dans le temps (Figure 10). Le fait que le $\delta^{18}O$ diminue de 10 ka B.P. à l'actuel jusqu'à retourner à des valeurs égales à celles de la période froide, alors que ce n'est pas le cas à Huascarán, peut montrer que ces variations sont dues à une spécificité régionale ou que les enregistrements dans les spéléothèmes sont plus sensibles aux changements que ceux des glaces. En effet, les variations que nous observons dans la stalagmite ont lieu environ 500 à 1500 ans avant les variations dans la glace d'Huascarán. Ces analogies sont liées au fait que le site d'Huascarán est relativement proche de notre site d'étude (environ 420km au sud) même si son altitude est plus élevée (6048 m) et subi plutôt l'influence du Pacifique alors que dans notre zone d'étude c'est l'influence de l'Atlantique qui domine. Pour expliquer le décalage dans le temps, deux hypothèses peuvent être émises:

- soit il faudrait recaler notre échelle de temps par rapport aux résultats en $\delta^{18}O$ trouvés et aux données d'Huascarán. En effet, la droite choisie, pour calculer les âges les plus anciens, est une droite passant par

des âges trouvés pour la distance 47,5 et 355 mm. Si la droite est décalée, en restant dans le cadre des incertitudes, les âges seront un peu différents et les variations de $\delta^{18}O$ observées concorderont mieux aux données d' Huascarán. Décaler cette droite suppose de retoucher à deux droites dont une est assez bien calée.

- soit le site d'Huascarán a subi les variations climatiques après notre site d'étude car il se trouve plus au sud. En effet une étude sur les sédiments des lacs des Andes centrales *(Abbot et al. 2003)* a montré qu'il pouvait y avoir un décalage des changements climatiques selon la latitude, comme par exemple le retour à des conditions plus humides qui s'est effectué 2000 ans plus tôt au nord du lac Titicaca qu'au sud vers la fin de l'Holocène. Le fait que l'influence soit celle du Pacifique peut aussi être responsable de ce décalage.

Des études complémentaires de notre site permettront peut-être de vérifier si ce décalage est réel ou si une droite plus adaptée donnerait des résultats plus concordants.

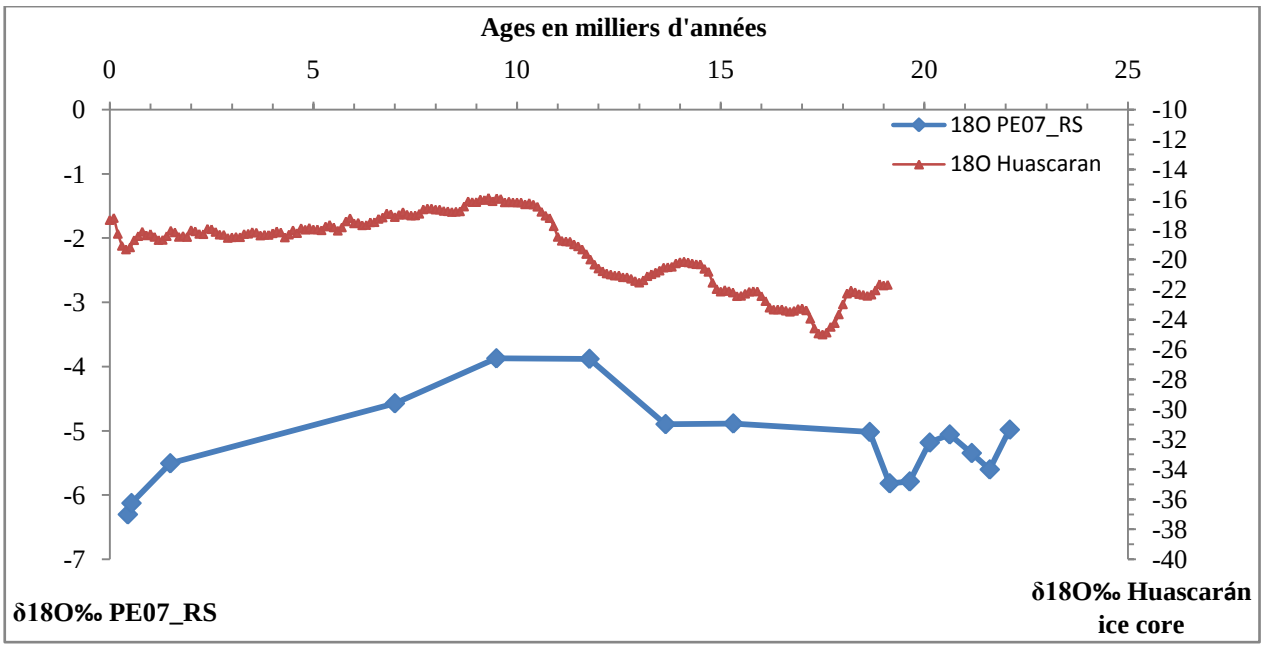

Figure 10 : Comparaison des variations de $\delta^{18}O$ mesurées avec des données de la littérature.

Les variations des données de $\delta^{18}O$ dans les glaces de Nevado Illimani (Bolivie) pour les 18000 dernières années sont concordantes avec celles de Huascarán (*Ramirez et al., 2003*), et donc aussi avec celles de notre étude. Les données de Sajama en Bolivie, de Guliya (Chine), de Byrd (Antartique), ainsi que du Groenland (*Thompson 2000*), montrent des $\delta^{18}O$ relativement faibles de 25 à 17 ka B.P., indicateur d'une période globalement froide, qui correspond à l'épisode du dernier maximum glaciaire (environ à 20 ka B.P.) ; cette situation se retrouve aussi à Huascarán et sur notre site d'étude. L'extension maximum glaciaire au lac Junin (entre 21 et 16 ka B.P.) correspond aussi à cette même période *(Seltzer et al. 2000)*. En Equateur, ce maximum glaciaire a eu lieu 28 ka B.P., *(Heine 2000)*, et montre donc un décalage de quelques

milliers d'années entre le nord et le sud de l'Amérique du Sud. De plus, la valeur minimale de $\delta^{18}O$ de notre site a été trouvée pour un âge de 29 ka, ce qui concorde avec l'Equateur.

Globalement le climat se réchauffe par la suite comme c'est aussi le cas pour notre site d'étude. Une diminution progressive de $\delta^{18}O$ observée sur notre site de 10 à 0,4 ka B.P., est aussi présente à Huascarán (de façon beaucoup moins importante), au niveau de Laguna Llacho Kkota ainsi que dans le lac Titicaca, mais avec un décalage dans le temps du nord au sud. Cette diminution correspond à des conditions climatiques plus humides *(Seltzer et al. 2000)*.

6. Conclusions

Nous avons adapté le protocole de mesure des isotopes de l'uranium et du thorium par MC-ICP-MS Neptune à des échantillons de stalagmites particulièrement peu concentrés en uranium. Malgré d'une part l'absence de calibration du spike de ^{229}Th qui a induit une augmentation de l'incertitude sur les mesures des isotopes du Th, d'autre part une chimie d'extraction peu nous avons pu dater aves succès des échantillons de taille réduite (de 0,15 à 1,7g). Les âges trouvés sont en bon accord avec ceux mesurés au GEOTOP par TIMS avec des échantillons de taille plus importante. L'incertitude analytique associée aux âges est par ailleurs globalement meilleure. Visiblement, l'échantillonnage avec les mèches en carbure de tungstène n'entraîne pas de pollution en U et en Th, cette technique de prélèvement précise, pourra être utilisée par la suite.

Nous avons pu déterminer 4 phases principales de croissance pour la stalagmite, avec les variations les plus importantes depuis 18 ka. La détermination des variations des vitesses de croissances combinées à analyse des isotopes stables de l'oxygène et du carbone ont permis d'estimer l'évolution paléoclimatique depuis 45 ka, synthétisée sur la figure 11. Les différentes variations observées sont relativement concordantes avec les observations faites sur d'autres sites d'étude en Amérique du Sud, notamment avec les données disponibles sur le site voisin d'Huascarán durant les 20000 dernières années. Le climat peut globalement se diviser en trois périodes remarquables :

- tout d'abord un climat froid et humide, avec la présence d'un couvert végétal forestier (environ de 49 à 19 ka B.P.),
- une période de transition suivie de conditions plus chaudes, d'un climat plus sec voire très sec, et l'apparition d'un couvert végétal de type C4 probablement de la savane (de 19 à 1,5 ka B.P.),
- un retour à des conditions plus froides et beaucoup plus humides et un changement brutal de végétation avec à nouveau un couvert forestier (de 1,5 à 0,4 ka B.P.).

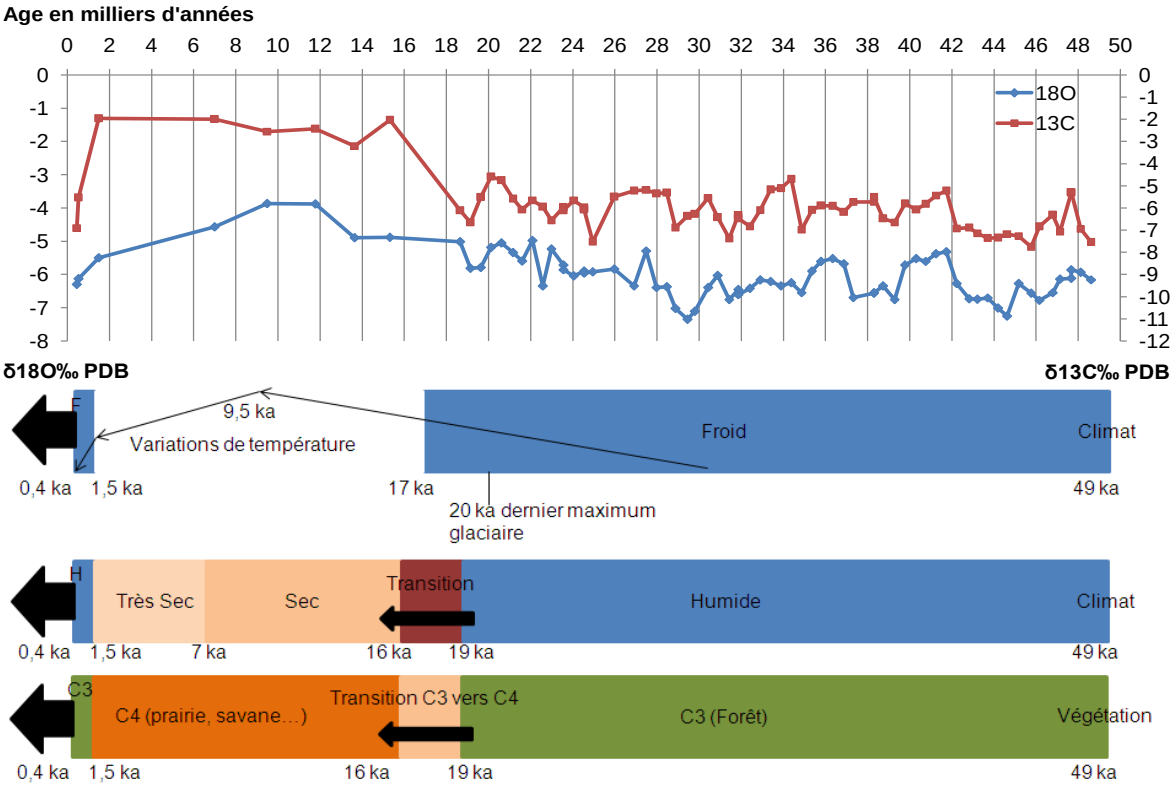

Figure 11 : Synthèse des variations paléoenvironnementales des 50000 dernières années sur le site de Rio Shatuca.

Bibliographie :

Abbott, M.A., Binford, M.W., Brenner, M., Kelts, K.R., 1997, A 350014C yr High-Resolution Record of Water-Level Changes in Lake Titicaca, Bolivia/Peru, *Quaternary Research*, **Vol. 47**, pp. 169 - 180.

Abbot M.B., Wolfe B.B., Wolfe A.P., Seltzer G.O., Aravena R., Mark B.G., Polissar P.J., Rodbell D.T., Rowe H.D., Vuille M., 2003, Holocene paleohydrology and glacial history of the central Andes using multiproxy lake sediment studies, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **Vol. 194**, pp. 123-138.

Anderson R.F., Fleer A.P., 1982, Determination of natural actinides and plutonium in marine particulate material, *Analytical Chemistry*, **Vol. 54**, pp. 1142-1147.

Baker P.A., Seltzer G.O., Fritz S.C., Dunbar R.B., Grove M.J., Tapia P.M., Cross S.L., Rowe H.D., Broda J.P., 2001, The history of South American tropical precipitation for the past 25000 years, *Science*, **Vol. 291**, pp. 640-643.

Bar-Matthews M., Ayalon 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 and Cosmochimica Acta*, **Vol. 60**, pp. 337-347.

Berstad I.M., Lundberg J., Lauritzen S.E., Linge H.C., 2002, Comparison of the climate during marine Isotope Stage 9 and 11 inferred from a speleothem isotope record from northern Norway, *Quaternary research*, **Vol. 58**, pp. 361-371.

Bourdon B., Turner S., Henderson G.M., Lundstrom C.C., 2003, Introduction to U-series geochemistry, *Mineralogie and Geochemistry*, **Vol. 52**, pp. 1-21.

Buesseler K.O., Benitez-Nelson C., Van der Loeff M.R., Andrews J., Ball L., Crossin G., Charrette M.A., 2001, An intercomparison of small and large volume techniques for thorium 234 in seawater, *Marine Chemistry*, **Vol. 74**, pp. 15-28.

Buhl D., Immenhauser A., Smeulders G., Kabiri L., Richter D.K., 2007, Time series δ^{26}Mg analysis in speleothem calcite : Kinetic versus equilibrium fractionation, comparison with other proxies and implications for paleoclimate research, *Chemical Geology*, **Vol. 244**, pp. 715-729.

Bush M.B., Silman M.R., Listopad C.M.C.S., 2007, A regional study of Holocene climate change and human occupation in Peruvian Amazonia, *Journal of biogeography*, **Vol. 34**, pp. 1342-1356.

Chabaux F., Riotte J., Dequicey O., 2003, Fractionation during weathering and river transport, *Mineralogy and Geochemistry*, **Vol. 52,** pp. 533-576.

Chen J.H., Wasserburg G.J., 1986, Formation ages and evolution of Shergotty and its parents from U-Th-Pb systematics, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 50**, pp. 955-968.

Cuffey KM, Clow GD, 1997. Temperature, accumulation, and ice sheet elevation in central Greenland through the last deglacial transition, *Journal of geophysicalresearch oceans*, **Vol. 102**, pp.26383-26396.

Cruz F.W., Karmann I., Viana O., Burns S.J., Ferrari J.A., Vuille M., Sial A.N., Moreira M.Z., 2005, Stable isotope study of cave percolation waters in subtropical Brazil : Implications for paleoclimate inferences from speleothems, *Chemical Geology*, **Vol. 220**, pp. 245-262.

Edwards R.L., Chen J.H., Wasserburg G.J., 1986, ^{238}U-^{234}U-^{230}Th-^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years, *Earth and Planetary Science Letters*, **Vol. 81**, pp. 175-192.

Edwards R.L., Chen J.H., Wasserburg G.J, 1987, Precise timing of the Last Interglacial period from mass spectrometric determination of thorium-230 in corals, Science, Vol. 236, pp. 1547-1553.

Eglington B., Harmer J., Haasbroek S., Auret M., Rademeyer M., Ansdell K., Patterson B., Holmdem C., 2005, Laboratory Practice Guide, *Geological science*, **Vol. 3**, pp. 84-85.

Evin J., 1992, Les datations par le radiocarbone en géologie et en archéologie, *Documentation du Laboratoire Géologique de Lyon*, **N°122**, pp. 55-93.

Fritz S.C., Baker P.A., Tapia P., Garland J., 2006, Spatial and temporal variation in cores from Lake Titicaca Bolivia/Peru during the last 13000 years, *Quaternary international*, **Vol. 158**, PP. 23-29.

Fritz S.C., Baker P.A., Seltzer G.O., Ballantyne A., Tapia P., Cheng H., Edwards R.L., 2007, Quaternary glaciation and hydrologic variation in the South American tropics as reconstructed from the Lake Titicaca drilling project, *Quaternary research*, **Vol. 68**, pp. 410-420.

Genty D., Baker A., Barnes W., 1997, Comparison of annual luminescent and visible laminae in stalagmites, *Earth and Planetary Sciences*, **Vol. 325**, pp. 193-200.

Genty D., Baker A., Massault M., Proctor C., Gilmour M., Pons-Branchu E., Hamelin B., 2001, Dead carbon in stalagmites : carbonate bedrock paleodissolution vs. Ageing of soil organic matter. Implications for ^{13}C variations in speleothems, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 65**, pp. 3443-3457.

Genty D., Baker A., Vokal B., 2001, Intra- and inter-annual growth rate of modern stalagmites, *Chemical Geology*, **Vol. 176**, pp. 191-212.

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 $\delta^{13}C$ stalagmite profiles comparison with Chinese and south Hemisphere stalagmites, *Quaternary Science*, **Vol. 25**, pp. 2118-2142.

Genty D., Ghaleb B., Plagnes V., Causse C., Valladas H., Blamart D., Massault M., Geneste J.-M., Clottes J., 2004, Datations U/Th (TIMS) et 14C (AMS) des stalagmites de la grotte de Chauvet (Ardèche, France) : intérêt pour la chronologie des évènements naturels et anthropiques de la grotte, *C.R. Palevol*, **Vol. 3**, pp. 629-642.

Genty D., Nebout N.C., Hatté C., Blamart D., Ghaleb B., Isabello L., 2005, *Comptes Rendus Geoscinces*, **Vol. 337**, pp. 970-982.

Genty D, Quinif Y., 1996, Annualy laminated sequences in the internal structure of some Belgian stalagmites-importance for paleoclimatology, *Journal of sedimentary research*, **Vol. 66**, pp. 275-288.

Goldstein S.J., Stirling C.H., 2003, Techniques for measuring Uranium-series nuclides : 1992-2002, *Mineralogie and Geochemistry*, **Vol. 52**, pp. 23-57.

González C., Dupont L.M., Behling H., Wefer G., 2008, Neotropical vegetation response to rapid climate changes during the last glacial period : Palynological evidence from the Cariaco Basin, *Quaternary Research*, **Vol. 69**, pp. 217-230.

Guyot J.L., 2006, Hydro-climatologie du massif de Soloco, *Bulletin hors série du Groupe Spéléo Bagnols Marcoule, spécial Chachapoyas 2004 et Soloco 2005*, **Vol. 1**, pp. 86-89.

Guyot J.L. et Lavado W., 2004, Caractéristiques climatiques et hydrologiques de la région, *Bulletin hors série du Groupe Spéléo Bagnols Marcoule, spécial Pucará 2003*, **Vol. 1**, pp. 61-65.

Heine K., 2000, Tropical South America during the Last Glacial Maximum : evidence from glacial, periglacial and fluvial records, *Quaternary international*, **Vol. 72**, pp. 7-21.

Heinrich H., 1988, Origin and consequences of cyclic ice rafting in the Northeast Atlantic Ocean during the past 130.000 years, *Quaternary Research*, **Vol. 29**, pp. 142-152.

Hellstrom J., 2006, U-Th of speleothems with high initial 230Th using stratigraphical constraint, *Quaternary Geochronology*, **Vol. 1**, pp. 289-295.

Hemming, 2004, Heinrich events : massive late pleistocene detritus layers of the north Atlantic and their global climate, *Review of Geophysics*, **Vol. 42**, pp. 1-43.

Jacob J., Disnar J.R., Boussafir M., Sifeddine A., Turcq B., Albuquerque A.L.S., 2004, Major environmental changes recorded by lacustrine sedimentary organic matter since the last glacial maximum near the equator (Lagoa do Caço, NE Brazil), *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **Vol. 205,** pp. 183-197.

Ledru, M.P., Soares Braga, P.I., Soubiès, F., Fournier, M., Martin, L., Suguio, K. & Turcq, B., 1996, The last 50,000 years in the Neotropics (Southern Brazil) : evolution of vegetation and climate, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **Vol. 123**, pp. 239-257.

Ludwig K.R., 2003 a, Isoplot 3.00 - A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel, *Berkeley Geochronology Center Special Publication*, **Vol. 4**, 60 p.

Ludwig K.R., 2003 b, Mathematical–Statistical Treatment of Data and Errors for $^{230}Th/U$ Geochronology, *Mineralogy and Geochemistry*, **Vol. 52**, pp. 631-656.

Ludwig K.R., Titterington D.M., 1994, Calculation of 230Th/U isochrons, ages, and errors, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 58**, pp. 5031-5142.

McDermott F., 2004, Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variation in speleothems : a review, *Quaternary Science*, **Vol. 23**, pp. 901-918.

Meese DA, Gow AJ, Alley RB, Zielinski GA, Grootes PM, Ram M, Taylor KC, Mayewski PA, Bolzan JF, 1997, The Greenland Ice Sheet Project 2 depth-age scale: Methods and results, *Journal of geophysical research oceans*, **Vol. 102**, pp. 26411-26423.

Niggemann S., Mangini A., Richter D.K., Wurth G., 2003, A paleoclimate record of the last 17,600 years in stalagmites from the B7 cave, Sauerland, Germany, *Quaternary Science*, **Vol. 22**, pp. 555-567.

Partin J.W., Cobb K.M., Adkins J.F., Clark B., Fernandez D.P., 2007, Millenial-scale trends in west Pacific war pool hydrology since the Last Glacial Maximum, *Nature*, **Vol. 449**, pp. 452-456.

Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N.I., Barnola J.M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davis J., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V.M., Legrand M., Lipenkov V., Lorius C., Pépin L., Ritz C., Saltzman E., Stievenard M., 1999, Climate and Atmospheric History of the Past 420,000 years from the Vostok Ice Core, Antarctica, *Nature*, **Vol. 399**, pp.429-436.

Quinif Y., 1990, La datation des spéléothèmes (U/Th) appliquée aux séquences sédimentaires souterraines pour une mise en évidence des ruptures paléoclimatiques, *Karstologia*, **Mémoire n°2**, pp. 23-32.

Quinif Yves, Genty D., Maire R., 1994, Les spéléothèmes : un outil performant pour les études paléoclimatiques, *Bulletin de la Société Géologique de France*, **Tome 165**, pp. 603-612.

Ramirez E., Hoffman G., Taupin J.D., Francou B., Ribstein P., Caillon N., Ferron F.A., Landais A., Petit J.R., Pouyaud B., Schotterer U., Simoes J.C., Stievenard M., 2003, A new Andean deep ice core from Nevado Illimani (6350 m) Bolivia, *Earth and Planetary Science Letters*, **Vol. 212**, pp. 337-350.

Richards D.A., Bottrell S.H., Cliff R.A., Ströhle K., Rowe P.J., 1998, U-Pb dating of a speleothem of Quaternary age, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 62**, pp. 3683-3688.

Richards D.A., Dorale J.A., 2003, Uranium-series chronology and environmental applications of speleothems, *Mineralogie and Geochemistry*, **Vol. 52**, pp. 407-460.

Rousseau L., Beauchamp J., Falguères C., Emblanch C., Genty D., Bahain J.J., Blamart D., 2005, *Comptes rendus Geosciences*, **Vol. 337**, pp. 1348-1354.

Seltzer G., Rodbell D., Burns S., 2000, Isotopic evidence for late Quaternary climatic change in tropical South America, *Geology*, **Vol. 28**, pp. 35-38.

Sifeddine A., Wirrmann D., Albuquerque A.L.S., Turcq B., Cordeiro R.C., Gurgel M.H.C., Abrao J.J., 2004, Bulk composition of sedimentary organic matter used in paleoenvironmental reconstructions : examples from the tropical belt of South America and Africa, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **Vol. 214**, pp. 41-53.

Spötl C., Mangini A., 2007, Speleothems and paleoglaciers, *Earth and Planetary Science Letters*, **Vol. 254**, pp. 323-331.

Thompson, L.G., E. Mosley-Thompson, P. Grootes, M. Pourchet, 1984, Tropical glaciers: potential for paleoclimatic reconstruction, *Journal of Geophysical Research*, **Vol. 89**, pp. 4638-4646.

Thompson L.G., 2000, Ice core for climate change in the tropics : implications for our future, *Journal of quaternary science*, **Vol. 19**, pp. 19-35.

Thompson L.G., Mosley-Thompson E., Henderson K.A., 2000, Ice-core paleoclimate records in tropical South America since the Last Glacial Maximum, *Journal of quaternary science*, **Vol. 15**, pp. 377-394.

Tremillon B., 1965, *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, Gauthier-Villars, Paris.

Vaks A., Bar-Matthews M., Ayalon Avner, Schilman B., Gilmour M., Hawkesworth C.J., Frumkin A., Kaufman A., Matthews A., 2003, Paleoclimate reconstruction based on the timing of speleothems growth and oxygen and carbon isotope composition in a cave located in the rain shadow in Israel, *Quaternary Research*, **Vol. 59**, pp. 182-193.

Van der Loeff M.R., Sarin M.M., Baskaran M., Benitez-Nelson C., Buesseler K.O., Charrette M., Dai Minhan, Gustafsson O., Masque P., Morris P.J., Orlandini K., Rodriguez y Baena A., Savoye N., Schmidt S., Turnewitsch R., Vöge I., Waples J.T., 2006, A review of present techniques and methodological advances in analysing ^{234}Th in aquatic systems, *Marine Chemistry*, **Vol. 100**, pp. 190-212.

Winograd I.J., Coplen T.B., Landwehr J.M., Riggs A.C., Ludwig K.R., Szabo B.J., Kolessar P.T., Revesz K., 1992, Continuous 500000 year climate record from vein calcite in Devils Hole, Nevada, *Science*, **Vol. 258**, pp. 255-260.

Résumé :

Les spéléothèmes constituent, avec les glaces et les sédiments, d'excellents enregistreurs des paléoclimats. Dans le cadre d'une étude plus large sur les migrations de population du piémont andin et de l'influence du climat sur celles-ci, nous avons daté par la méthode 234U-230Th une stalagmite du Pérou, dans une région où il n'existe pour le moment que peu de données paléoclimatiques.

La stalagmite est particulièrement pauvre en U, ce qui a contraint à optimiser les rendements de chimie d'extraction de U et Th d'une part, et de minimiser les contributions de blanc de procédure d'autre part. Malgré une incertitude de 2,5% sur la concentration en traceur isotopique de ^{229}Th et un blanc de chimie peu satisfaisant, les mesures de rapports isotopiques U-Th par MC-ICP-Ms Neptune ont permis d'obtenir des âges concordant avec ceux mesurés au GEOTOP (Montréal). L'incertitude associée aux âges pour notre étude est même meilleure pour une quantité d'échantillon analysée significativement inférieur (0,15 à 1,7g contre >1,9g).

Nous avons pu définir 4 phases principales de croissance de la stalagmite depuis 45 ka et ainsi fournir un cadre chronologique précis aux données de δ18O et δ13C mesurées au LSCE.

Du point de vue paléoclimatique, 3 périodes remarquables ont été identifiées :

- une période qui a subi un climat froid et humide, avec la présence d'un couvert végétal forestier (environ de 49 à 19 ka B.P.),
- une période de transition suivie de conditions plus chaudes et d'un climat plus sec, ainsi que l'apparition d'un couvert végétal de type C4 probablement de la savane (de 19 à 1,5 ka B.P.),
- enfin une période où un retour à des conditions plus froides et beaucoup plus humides est présente, ainsi qu'un changement brutal de végétation avec à nouveau un couvert forestier (de 1,5 à 0,4 ka B.P.).

Pour finir, des comparaisons avec des résultats d'études obtenues à partir de glaciers ou de sédiments situés en Amérique du Sud, montrent quelques évolutions régionales spécifiques, mais aussi beaucoup de corrélations à plus grande échelle. De plus, d'autres comparaisons avec les glaces des pôles ou d'autres endroits dans le monde, permettent de voir des évolutions semblables, qui s'effectuent de façon globale.