BSGF - Earth Sciences Bulletin 2021, 192, 9
© S. Vandevelde *et al.*, Published by EDP Sciences 2021
https://doi.org/10.1051/bsgf/2021002

Special Issue Gearcheology, J. Curie, S. Vandevelde, A. Quiquerez and C. Petit (Guest editors)

Disponible en ligne :
www.bsgf.fr

OPEN ACCESS

Identification du rythme annuel de précipitation des carbonates pariétaux pour un calage micro-chronologique des occupations archéologiques pyrogéniques : cas de la Grotte Mandrin (Malataverne, Drôme, France)

Ségolène Vandevelde[1,*], Jean-Luc Lacour[2], Céline Quéré[2], Lionel Marie[3], Christophe Petit[1] et Ludovic Slimak[4]

[1] Université Paris 1 – Panthéon-Sorbonne, UMR7041 ArScAn, équipe Archéologies environnementales, MSH Mondes, 21, allée de l'Université, 92023 Nanterre Cedex, France
[2] Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France
[3] Aix Marseille Univ, CNRS, IRD, INRAE, Coll France, CEREGE, CEREGE centre de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'environnement Technopôle de l'Arbois-Méditeranée, BP80, 13545 Aix-en-Provence, France
[4] Centre National de la Recherche Scientifique, UMR 5608 – TRACES, Université Toulouse Jean Jaurès, 5 allées Antonio Machado, 31058 Toulouse Cedex 9, France

Reçu le 11 décembre 2019 / Accepté le 8 janvier 2021

Résumé – Dans les abris-sous-roche et grottes, la lecture géoarchéologique des sédiments peut permettre, dans des cas favorables, une étude micro-chronologique des traces d'activités anthropiques et en particulier de l'usage du feu. Si la récurrence dans l'utilisation des foyers peut parfois être identifiée par une étude micromorphologique de ces structures au sol, il n'est pas évident que l'ensemble des différents épisodes de combustion puisse y être identifié. Il se trouve que les événements de paléo-feux peuvent être enregistrés ailleurs que dans les foyers, par exemple sous la forme d'imprégnations de suie enregistrées dans les spéléothèmes, témoins des feux passés dans les cavités ; elles peuvent faire l'objet d'une étude fuliginochronologique (lat. *fuligo*, *fuliginosus* : suie), qui consiste à étudier la succession des dépôts de suie piégés dans une matrice. Certaines concrétions calcaires ont un autre avantage, celui de présenter des lamines pouvant être annuelles. Lorsque cela peut être démontré, l'étude conjointe des films de suie et des doublets de calcite permet de caler les chroniques de paléo-feux sur une échelle micro-chronologique de temps mesuré. Dans cette étude, nous démontrons, grâce à l'analyse conjointe des alternances de fabrique cristalline et des variations saisonnières de la teneur en strontium (Sr), que les doublets de calcite observés dans les fins encroûtements carbonatés pariétaux du site archéologique de la Grotte Mandrin sont annuels. Pour ce faire, nous avons recours à la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS – *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) qui permet de révéler des variations relatives d'éléments mineurs et traces dans ces concrétions avec une échelle annuelle à sub-annuelle. Les séquences de films de suie peuvent donc être indexées sur le calendrier annuel de la précipitation des carbonates et les chroniques de paléo-feux calées sur une échelle chronologique relative et précise à l'année près, voire la saison. L'étude des rythmicités des occupations humaines sur le site de la Grotte Mandrin devient alors accessible avec une résolution jusqu'alors inégalée.

Mots clés : Fuliginochronologie / spectroscopie sur plasma induit par laser / carbonates / suie / feu / éléments traces

Abstract – Identification of parietal carbonates' annual precipitation rate for a microchronological setting of pyrogenic archaeological occupations: the Grotte Mandrin (Malataverne, Drôme, France) case. In rock shelters and caves, the geo-archaeological reading of sediments can allow, in favourable cases, a micro-chronological study of traces of anthropogenic activities and in particular in the use of fire. If the recurrence in the use of fireplaces can sometimes be identified by a micromorphological study of these

*Auteur correspondant :
segolene.vandevelde@univ-paris1.fr

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ground structures, it is very uncertain that all the different combustion episodes can be identified. It turns out that paleo-fire events can be recorded elsewhere than in the hearths. For instance, they can be recorded as soot marks trapped in speleothems, which are witnesses of fires made inside the caves. Thus they can be the object of a fuliginochronological study (lat. *fuligo*, *fuliginosus*: soot), which consists in studying the succession of soot deposits trapped in a matrix. Some limestone speleothems have another advantage, which is to be annually laminated. When it can be demonstrated, the joint study of soot films and calcite doublets allows the construction of precise paleo-fire chronicles. In this study, we demonstrate, with the help of both crystalline fabric analysis and seasonal variations of strontium (Sr) content, that the calcite doublets observed in the fine parietal carbonated crusts of the Grotte Mandrin archaeological site are indeed annual. We used LIBS technics (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), which reveals relative variations of minor and traces elements, within speleothems carbonates, on an annual or sub-annual level. Soot film sequences can then be indexed to the annual carbonates precipitation calendar, giving precise paleo-fire chronicles. The study of the rhythmicities of human occupations at the Grotte Mandrin then becomes accessible with an unequalled precision.

Keywords: Fuliginochronology / Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) / carbonates / soot / fire / trace elements

1 Introduction

La lecture géoarchéologique des sédiments peut permettre, dans des cas favorables, une étude micro-chronologique des traces d'activités anthropiques. Dans le but d'augmenter la résolution temporelle en archéologie, l'emploi de méthodes d'observation à haute résolution devient de plus en plus courant. Ainsi, les études micromorphologiques[1] se multiplient-elles, notamment afin de réduire l'échelle d'observation des unités archéologiques, qui résultent généralement d'une accumulation de traces et de matériaux anthropiques provenant de multiples occupations (Vandevelde *et al.*, 2019). Toutefois, au-delà de cette nature cumulative, il est important de constater qu'il n'y a pas de relation simple entre épaisseur de sédimentation et temps. En effet, les processus de sédimentation n'incluent pas que les ajouts de matériel mais également les retraits ; de plus, ils ne sont uniformes ni dans le temps, ni dans l'espace (Binford, 1982 ; Renault, 1987). Ainsi, même lorsque des analyses micromorphologiques permettent l'identification d'événements d'occupation, par exemple sous la forme d'une micro-stratification au sein d'une couche archéologique, il n'est pas toujours évident de placer ces événements sur une ligne de temps mesuré[2].

Les foyers étant des structures avec un rôle social et spatial important, chez les groupes préhistoriques comme chez les groupes actuels (Binford, 1978, 1998 ; Karkanas *et al.*, 2007 ; Shahack-Gross *et al.*, 2008 ; Weissner, 2014), ils font l'objet d'une attention toute particulière de la part des archéologues. Néanmoins, l'étude des structures de combustion n'est pas forcément le meilleur moyen d'étudier les dynamiques de réutilisation des foyers. D'abord, les foyers ne sont pas construits pendant les périodes les plus anciennes et consistent généralement en de simples lentilles ou dépressions, regroupant du matériel brûlé associé à des charbons très fragmentaires sur un sol rougi (Roebroeks et Villa, 2011). Étant généralement au sol, ils sont aussi très sensibles à l'érosion qui résulte de processus naturels (*i.e.* crues, soutirages karstiques, animaux fouisseurs) ou anthropiques (*i.e.* piétinements, aménagements, nettoyage). Il est donc bien souvent très difficile de distinguer les foyers anciens sur la base d'observations macroscopiques seules (Aldeias *et al.*, 2012), d'autant plus que de nombreux processus post-dépositionnels et taphonomiques affectent ces structures (March *et al.*, 2014), que ce soit par l'altération des charbons (Chrzavzez, 2013 ; Chrzavzez *et al.*, 2014), des résidus organiques (Théry-Parisot *et al.*, 2008) ou des cendres (Shahack-Gross *et al.*, 2008 ; Shahack-Gross et Ayalon, 2013). Afin de pallier aux problèmes d'identification des foyers anciens, non résolus par la simple étude macroscopique, les études micromorphologiques des structures de combustion (Wattez, 1988) deviennent depuis plusieurs années de plus en plus courantes. Toutefois, des biais existent dans l'enregistrement des feux dans les foyers, même pour les structures plus récentes ; et si la récurrence dans l'utilisation des foyers peut parfois être identifiée par une étude micromorphologique des structures (Galanidou, 2000), il n'est pas évident que l'ensemble des différents épisodes de combustion puissent être identifiés. Ensuite, les éruptions volcaniques ou la foudre peuvent être des facteurs importants de feux naturels, à l'origine de la combustion sur des gisements archéologiques (Roebroeks et Villa, 2011 ; Sorensen, 2017 ; Dibble *et al.*, 2018). La seule présence d'éléments brûlés sur un site ne suffit donc pas à conclure à un usage du feu par les homininés (Brittingham *et al.*, 2019). Le contexte est toutefois important : nous noterons en effet que pour le cas particulier des sites en grottes, pour lesquels il est possible de montrer que les sédiments sont bien *in situ* et n'ont pas été

[1] La micromorphologie, qui consiste à étudier des lames minces de sol, est née dès le début du XXe siècle (Delage et Lagatu, 1904) afin de tenter de comprendre la genèse des sols (Stoops, 2010). L'analyse micromorphologique est utilisée en archéologie depuis les années 1950 (Cornwall, 1958) mais elle s'est vraiment développée à partir des années 1980 (Courty *et al.*, 1989), avec deux objectifs principaux : d'une part, l'étude des sols et des transformations anthropiques qu'ils ont subi (agriculture, piétinement – trampling – par les animaux d'élevage, sols enterrés, remplissages, etc. – Adderley *et al.*, 2010) ; et d'autre part, l'interprétation des couches archéologiques et des matériaux archéologiques qu'elles contiennent (coprolithes, mortiers, cendres, scories, etc. – Karkanas et Goldberg, 2010 ; Macphail et Goldberg, 2010).

[2] C'est à dire dans une chronologie précise avec une résolution temporelle donnée et non simplement une organisation relative d'événements identifiés avec certains plus anciens que d'autres, sans notion précise de durée.

remaniés, la présence d'éléments brûlés et/ou chauffés et de charbons est un bon indicateur de feux anthropiques (Roebroeks et Villa, 2011).

Dans les abris et les grottes, il se trouve que les événements de paléo-feux peuvent être enregistrés ailleurs que dans les foyers, et notamment dans les spéléothèmes. Des études ont par exemple mis en évidence l'enregistrement de signaux post-feux dans des concrétions, résultant de l'impact de feux de surface naturels ou anthropiques au-dessus de cavités dans la chimie des eaux d'infiltration (Perrette *et al.*, 2008 ; Nagra *et al.*, 2016 ; Vandevelde *et al.*, 2020). D'autres traces sont plus évidentes : il s'agit des marques de suie[3] et/ou de particules charbonneuses enregistrées dans les spéléothèmes, témoins des feux passés faits dans les cavités (voir par exemple : Benington *et al.*, 1962 ; Genty *et al.*, 1997a, 1997b ; Gradziński *et al.*, 2003 ; Brochier, 2008 ; Delannoy *et al.*, 2009 ; Martínez-Pillado *et al.*, 2014 ; Vandevelde *et al.*, 2018 et références incluses ; Gheco *et al.*, 2019 ; Koç *et al.*, 2020). Celles-ci peuvent faire l'objet d'une étude fuliginochronologique (lat. *fuligo*, *fuliginosus* : suie), qui consiste à étudier la succession des dépôts de suie piégés dans une matrice. En effet, contrairement aux structures de combustion, la suie se conserve bien dans les concrétions calcaires et n'est pas sujette à des altérations taphonomiques flagrantes. Nous avons d'ailleurs pu constater sur des échantillons datant du Paléolithique moyen, provenant du site de la Grotte Mandrin (Malataverne, Drôme, France), que la suie avait conservé son odeur malgré les dizaines de milliers d'années nous séparant des feux préhistoriques ayant laissé ces traces. Les concrétions fuligineuses sont donc un matériau intéressant pour étudier les traces de feu, récentes ou anciennes (Vandevelde *et al.*, 2020). Certaines concrétions calcaires présentent un autre avantage, celui d'être laminées annuellement (Baker *et al.*, 1993, 2008 ; Genty, 1993). Lorsque cela peut être démontré, l'étude conjointe des films de suie et des doublets de calcite permet d'étudier la saisonnalité des occupations (Brochier, 1997, 1999, 2008 ; Genty *et al.*, 1997a, 1997b ; Martínez-Pillado *et al.*, 2010, 2014 ; Vandevelde, 2019) et de caler les chroniques de paléo-feux sur une échelle micro-chronologique de temps mesuré.

[3] La suie peut être définie comme le produit solide noir d'une combustion incomplète ou de la pyrolyse de combustibles. Elle est principalement composée de carbone se présentant sous la forme de particules agglomérées et comprenant des domaines cristallins et amorphes (Sadezky *et al.*, 2005). Il s'agit plus précisément d'un ensemble d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui apparait en microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) en simples couches ou bien sous la forme de strates regroupées et/ou empilées de manière plus ou moins désordonnée formant ainsi des particules primaires sphériques, unité de base de la particule de suie (Pawlyta et Hercman, 2016). La nanostructure interne de ces particules sphériques est composée de petites couches de carbone parallèles plus ou moins ordonnées comme un oignon (Heidenreich *et al.*, 1968 ; Apicella *et al.*, 2015) mais dont l'organisation est fortement affectée par les conditions de combustion (Apicella *et al.*, 2015) ; et le diamètre des particules primaires sphériques dépend également des conditions de combustion et notamment de la température (Pawlyta et Hercman, 2016).

Dans cette étude, nous chercherons à savoir si les laminations observées dans les fins encroûtements carbonatés pariétaux du site archéologique de la Grotte Mandrin sont bien annuelles. Ainsi, nous pourrons déterminer si les chroniques de paléo-feux reconstituées pour les niveaux pléistocènes de la Grotte Mandrin (Vandevelde *et al.*, 2017, 2018) peuvent être indexées sur un calendrier annuel. À cette fin, nous étudierons conjointement les variations saisonnières de la teneur en strontium et les alternances de fabriques cristallines, afin d'établir si ces deux signaux varient à la même échelle, selon un cycle annuel.

2 Site et échantillons – les encroûtements carbonatés pariétaux de la Grotte Mandrin

Le site archéologique « la Grotte Mandrin » (Malataverne, Drôme, France) surplombe la vallée du Rhône sur sa rive gauche, à une dizaine de kilomètres au sud de Montélimar et à 25 km au nord de la confluence Ardèche/Rhône (Fig. 1). Cet abri-sous-roche est creusé dans un massif calcaire à faciès urgonien riche en bioclastes daté du Barrémo-Bédoulien (Crétacé inférieur). Ce massif forme un éperon rocheux d'une vingtaine de mètres, situé à mi-pente de la colline du Jas des Chèvres, à l'est du défilé de Donzère où coule actuellement le Rhône. La Grotte Mandrin a une ouverture orientée au nord, qui mesure 12 mètres de large, 8 mètres de profondeur et 2 mètres de hauteur maximale (avant les fouilles archéologiques). Elle se situe à une altitude de 225 m et surplombe un paysage très ouvert formé par les plaines alluviales du Rhône (Camus et Rabanit, 2012 ; Slimak *et al.*, 2017). Le site occupe actuellement une situation géographique intermédiaire entre les zones climatiques méditerranéennes et tempérées et bénéficiait déjà de l'influence de la méditerranée dans le passé (Vandevelde, 2019 ; Jeannet, sous presse) ; sa position de surplomb dans la Vallée du Rhône, au niveau d'un rétrécissement (le défilé de Donzère), en fait un emplacement privilégié pour l'enregistrement des variations climatiques et des migrations animales ou humaines (Slimak, 2004 ; Slimak *et al.*, sous presse).

La séquence archéologique de la Grotte Mandrin est composée de dix unités sédimentaires : les couches J à A (de la plus ancienne à la plus récente). Seule l'unité A, non étudiée ici, s'est formée pendant l'Holocène ; le reste de la séquence date du Pléistocène (d'environ 100 à 42 ka BP – Vandevelde, 2019 ; Frouin *et al.*, sous presse). Le remplissage sédimentaire est principalement constitué de fragments de calcaire (clastes) de la taille de cailloux et de graviers présents tout au long de la séquence et qui témoignent du délitement des parois (Fig. 2). De fines concrétions calcaires sont parfois présentes à la surface des plaquettes calcaires clastiques tombées au sol et retrouvées dans les différentes unités sédimentaires. Ces encroûtements carbonatés pariétaux sont parfois laminés et peuvent inclure de la suie ; ils sont extrêmement fins, généralement millimétriques, voire infra-millimétriques, et leur observation doit donc se faire en microscopie (Vandevelde *et al.*, 2017).

Les encroûtements carbonatés pariétaux de la Grotte Mandrin sont caractérisés par une fabrique microcristalline. La fabrique cristalline dépend de plusieurs facteurs, dont la cinétique des processus de croissance de la calcite, le débit des

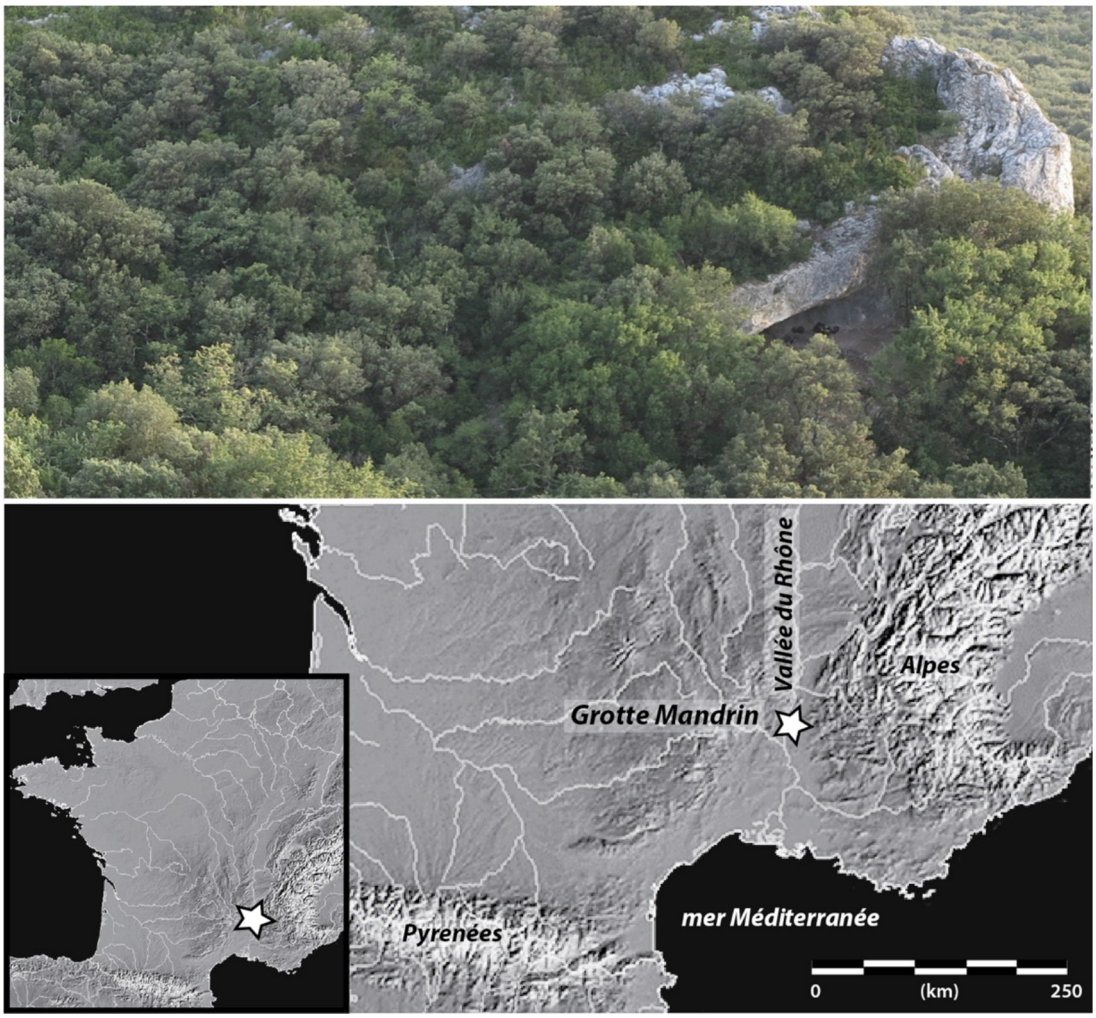

Fig. 1. Grotte Mandrin, commune de Malataverne (Drôme), Vallée du Rhône rive gauche (est), France.

eaux d'infiltration, la sursaturation de la solution parente en calcium, le dégazage de CO_2 (et sa cinétique) lorsque celle-ci émerge, la présence d'inhibiteurs de croissance dans la solution ou la température (Frisia *et al.*, 2000 et références incluses). Une fabrique microcristalline se forme dans des conditions de quasi-équilibre (avec une faible sursaturation de la solution parente) et lorsque le débit des eaux d'infiltrations est très fluctuant. La présence périodique d'inhibiteurs de croissance, particules détritiques et colloïdales associées aux épisodes majeurs d'infiltration, peut également favoriser le développement de ce type de fabrique (Frisia *et al.*, 2000). Quant à la lamination visible des concrétions, elle est majoritairement conditionnée par les variations des conditions hydrologiques (Genty, 1992, 1993 ; Fairchild *et al.*, 2000 ; Frisia *et al.*, 2000 ; Baker *et al.*, 2008 ; Frisia et Borsato, 2010) qui conduisent à la formation de lamines micritiques apparaissant blanches en lumière réfléchie (WPL – *white porous laminae*) ou sparitiques palissadiques apparaissant sombres en lumière réfléchie (DCL – *dark compact laminae*) (Genty et Quinif, 1996). Ce type de lamines (micritiques et micro-sparitiques) est observable sur les lames minces des échantillons de la Grotte Mandrin (Fig. 3). Les périodes d'excès hydrique favorisent la précipitation de la calcite sous la forme lamines sparitiques ; ce sont des périodes de fort débit, avec un temps de résidence réduit de l'eau dans le sol, l'épikarst et le karst. Lors des phases plus sèches, la calcite précipite sous la forme de lamines micritiques, composées de plus petits cristaux de calcite ; le débit de l'eau y est plus faible et son temps de résidence s'en trouve augmenté (Fig. 4 – Genty et Quinif, 1996 ; Genty et Deflandre, 1998 ; Fairchild *et al.*, 2000). Ces variations hydrologiques peuvent être marquées par les saisons et, dans ce cas, le couple DCL/WPL peut alors correspondre au cycle annuel (Allison, 1926 ; Genty, 1993). Lorsqu'elles se forment dans les porches de grottes, ou dans des abris-sous-roche dans le cas de la Grotte Mandrin, les concrétions peuvent être plus particulièrement soumises à aux variations saisonnières de l'humidité relative et de la pression partielle de CO_2 (pCO_2) de l'atmosphère de la cavité, qui y sont plus marquées car très proches des variations atmosphériques. Ces variations saisonnières peuvent contribuer à favoriser les changements de fabrique cristalline selon un cycle annuel (Baker *et al.*, 2008). De même, les mécanismes de croissance peuvent changer à cause de la présence d'impuretés, dont la saisonnalité des apports qui a été documentée dans de nombreuses études a mené à la formation de spéléothèmes présentant une lamination saisonnière (Baker *et al.*, 1993 ;

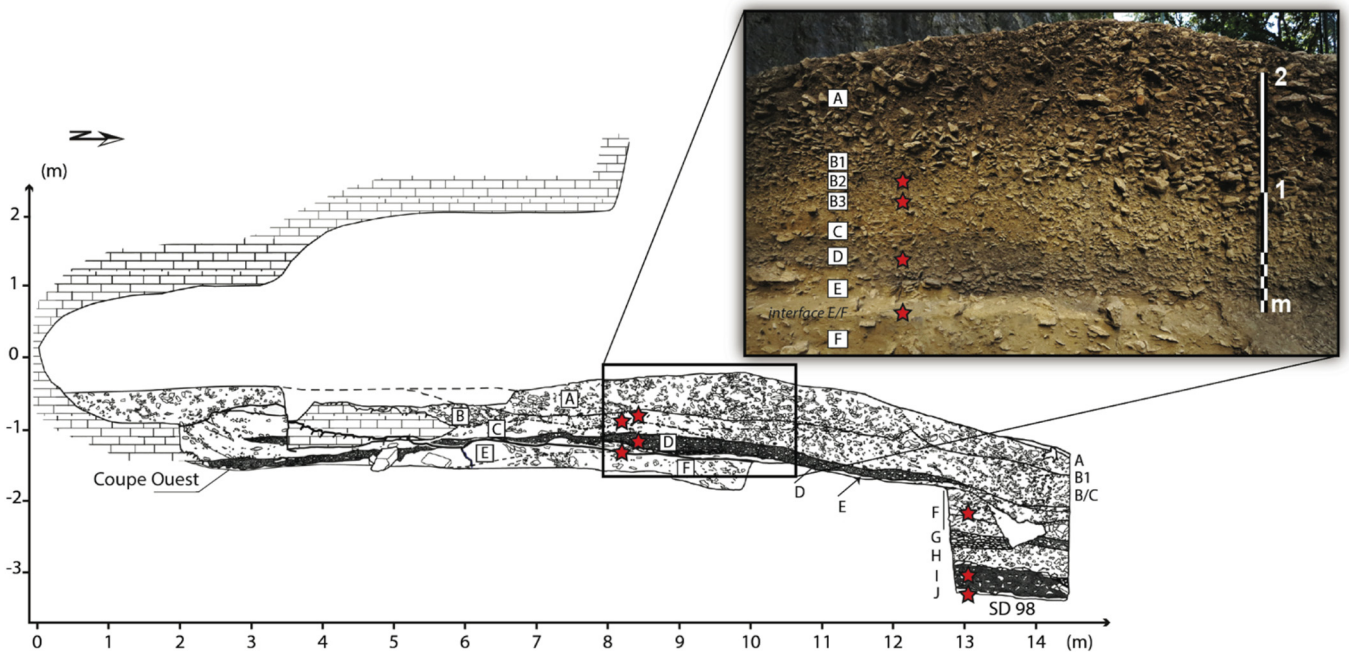

Fig. 2. Stratigraphie de la Grotte Mandrin, « Coupe Ouest » (axe Sud-Nord). Cet abri-sous-roche d'une profondeur de 8 m présente une ouverture de 12 m d'envergure au nord. La position stratigraphique des échantillons étudiés est reportée sur cette coupe et indiquée par des étoiles rouges.

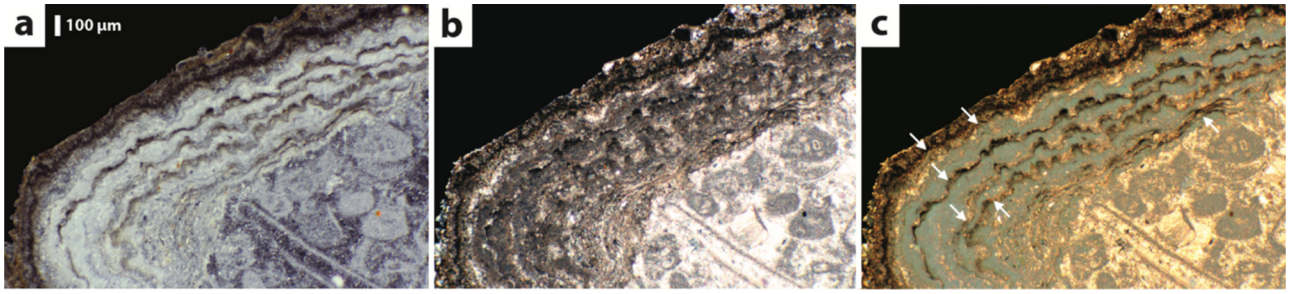

Fig. 3. Encroûtement fuligineux, échantillon C-MAN34, x50, a : Lumière Réfléchie (LR), b : Lumière Polarisée Analysée (LPA), c : LR + LPA. Les lamines micritiques (WPL) apparaissent claires en réflexion (a) et sombres en transmission (b) ; les lamines micro-sparitiques (DCL) apparaissent sombres en réflexion (a) et claires (translucides) en transmission (b). La combinaison des lumières réfléchie et transmise (c) permet de distinguer à la fois les doublets de calcite (DCL translucides et WPL blanches et opaques) et les films de suie (noirs, dont certains pointés par des flèches blanches). Ces conditions d'observation permettent de documenter la position des films de suie vis-à-vis des doublets de calcite.

Genty *et al.*, 1997a, 1997b ; Gradziński *et al.*, 1997 ; Frisia *et al.*, 2000). Il faut aussi noter qu'en fonction de la période, du climat, ou de la situation géographique, la corrélation entre saison hydrique (sèche ou humide) et saison solaire (printemps, été, automne, hiver) ne sera pas toujours la même ; ainsi un type de lamines (DCL ou WPL) peut se déposer lors d'une période de l'année qui diffère d'un site à l'autre ou d'une époque à l'autre (Genty *et al.*, 2001a, 2001b ; Kuczumow *et al.*, 2003 ; Brochier, 2008). Il est également important de rappeler que toutes les concrétions ne sont pas laminées et que toute lamination n'est pas forcément saisonnière (Baker *et al.*, 2008 ; Shen *et al.*, 2013), ou pas toujours enregistrée de manière flagrante. Le caractère annuel des doublets DCL/WPL n'est donc pas évident ; il est à démontrer au cas par cas.

Afin de démontrer que le changement de fabrique cristalline reflète un changement annuel, il faut pouvoir synchroniser ce signal pétrographique avec un autre signal saisonnier ne dépendant pas majoritairement des mêmes facteurs. Plusieurs études ont montré que les fluctuations de différents éléments mineurs et traces, comme le baryum (Ba), le magnésium (Mg), le strontium (Sr), ou l'uranium (U), permettaient de mettre en évidence des cycles annuels dans les spéléothèmes de grottes réparties en plusieurs endroits du globe et particulièrement là où les alternances saisonnières sont marquées, comme en Australie (Desmarchelier, 1999 ; Nagra *et al.*, 2016, 2017 ; etc.) et en Nouvelle-Zélande (Hellstrom et McCulloch, 2000), ou autour de la Méditerranée (sud de la France et nord-est de l'Italie – Fairchild *et al.*, 2000).

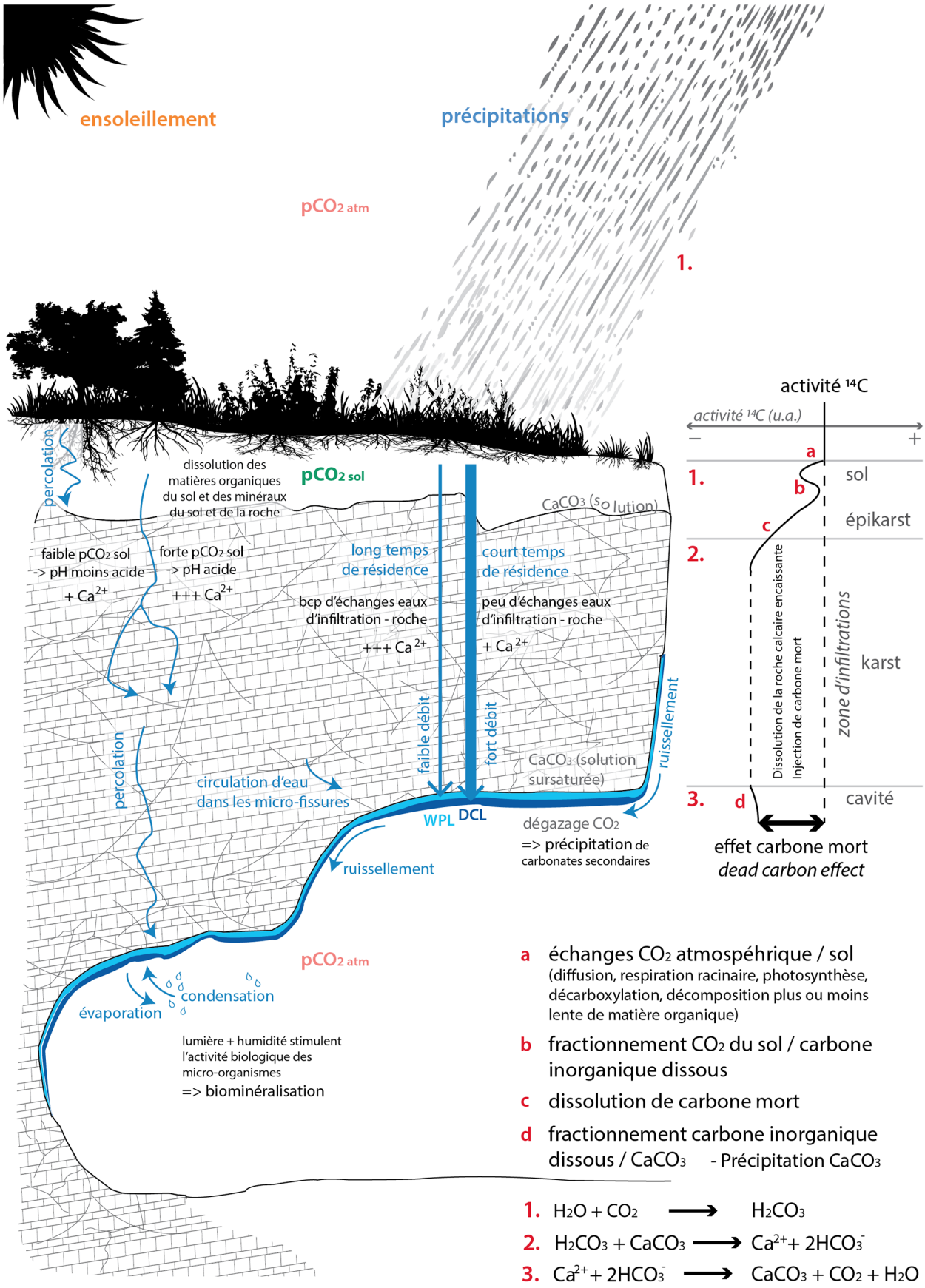

Fig. 4. Schéma explicatif de la formation des encroûtements carbonatés pariétaux en abri-sous-roche. À droite, la partie sur le carbone mort est adaptée de Genty et Massault (1997).

L'incorporation des éléments mineurs et traces dans les carbonates secondaires se fait lors de leur précipitation à partir des eaux d'infiltration, solution parente chargée en éléments majeurs (Ca, C, O), mineurs et traces (Ba, Mg, Sr, U, Al, Fe, Mn, Si, Th, etc.). Ces éléments sont nombreux et dérivent de la décomposition de la végétation, d'apports particulaires éoliens (aérosols, loess) infiltrés et de l'altération météorique du sol et de la roche mère (Gascoyne, 1983 ; Hellstrom, 1998 ; Fairchild *et al.*, 2000, 2006 ; Frisia et Borsato, 2010 ; Nagra *et al.*, 2016). La concentration des éléments mineurs et traces dans la calcite dépend à la fois de la composition chimique de la solution parente et des conditions de précipitation des carbonates (températures, pluies, etc. – Desmarchelier, 1999, p. 70 ; Fairchild *et al.*, 2000 – Fig. 4 et 5). Ces conditions de précipitation contrôlent également la cinétique de croissance de la calcite qui joue elle aussi un rôle dans l'incorporation des éléments mineurs et traces (Huang et Fairchild, 2001 ; Treble *et al.*, 2003). Actuellement, les influences de ces processus sont encore mal circonscrites (Bourdin *et al.*, 2011), d'autant plus pour un site comme la Grotte Mandrin, qui est un abri-sous-roche ouvert et dont les concrétions étudiées sont de fins encroûtements pariétaux et non pas des spéléothèmes classiques (stalactites, stalagmites, etc.) se développant en milieux plus endokarstiques.

Toutefois, certains auteurs identifient des facteurs principaux qui influencent davantage les concentrations de certains éléments plutôt que d'autres (Hellstrom, 1998). Nous nous intéressons ici au strontium, qui dérive majoritairement de la dissolution de la roche mère et du sol (Verheyden *et al.*, 2000 ; Fairchild *et al.*, 2006). Contrairement à d'autres éléments comme le magnésium (Gascoyne, 1983, 1992 ; Hellstrom, 1998 ; Fairchild et Treble, 2009 ; Drysdale *et al.*, 2020 ; Wassenburg *et al.*, 2020), les fluctuations du strontium ne semblent pas être influencées directement par les variations de température mais par d'autres facteurs, tels que le temps de résidence de la solution parente dans la roche et les sols ou la cinétique de croissance de la calcite.

En ce qui concerne le temps de résidence, plus l'eau reste longtemps dans le sol puis dans la roche et plus les interactions avec ces derniers sont importantes (Ayalon *et al.*, 1999) et si la roche est composée de calcite, la concentration en strontium augmente avec le temps de résidence des eaux d'infiltration dans la roche (Fairchild *et al.*, 2000 ; Huang *et al.*, 2001). Dans ce cas, le rapport Sr/Ca augmente avec le temps de résidence de l'eau dans la roche (pendant les phases sèches) et il diminue au contraire lors des périodes d'excès hydrique lors desquelles l'eau circule plus rapidement et avec un plus grand débit. Ainsi les lamines DCL qui se forment lors des périodes d'excès hydriques, lorsque le temps de résidence de la solution parente est le plus court, sont appauvries en strontium *versus* les micrites.

Quant à la cinétique de croissance de la calcite, plusieurs études ont montré son importance dans la concentration finale en éléments mineurs et traces et notamment sur le strontium et le baryum, dont l'incorporation dans le réseau cristallin serait facilitée par une croissance rapide (Lorens, 1981 ; Tesoriero et Pankow, 1996 ; Fairchild *et al.*, 2000, 2006 ; Huang et Fairchild, 2001 ; Treble *et al.*, 2003). Cela dit, ce facteur dépend lui-même de facteurs supérieurs (Fig. 5) dont la température, les apports en eau, la concentration en ions Ca^{2+} et la pression partielle de CO_2 (Genty *et al.*, 2001a, 2001b). Par exemple, Genty et Deflandre (1998) ont montré que plus l'excès d'eau est grand, plus le débit d'écoulement des eaux d'infiltration est important et plus il y a d'eau passant à travers la stalactite, et que cela induit une augmentation du taux de précipitation des carbonates. Roberts *et al.* (1998) ont quant à eux montré dans le cas de l'étude qu'ils ont menée sur des grottes écossaises que lorsque la température augmentait, la pression partielle de CO_2 augmentait, et donc la dissolution des minéraux, ce qui conduisit à une augmentation de la concentration en ions Ca^{2+} dans les eaux de percolation et donc à une augmentation du taux de précipitation de calcite.

Divers auteurs ont par ailleurs montré que l'activité biologique du couvert végétal (décomposition des matières organiques, respiration racinaire) était le facteur de contrôle qui dominait principalement les fluctuations de la teneur en strontium dans les spéléothèmes de leurs études (Hellstrom, 1998 ; Desmarchelier, 1999 ; Hellstrom et McCulloch, 2000). La décomposition pédologique a en effet un impact direct à la fois sur la pression partielle du CO_2 dans le sol et sur le pH des eaux de percolation ; les variations saisonnières de la pCO_2 se répercuteront donc sur celle du pH qui joue lui aussi un rôle dans l'incorporation des éléments mineurs et traces (Dörr et Münnich, 1989 ; Hellstrom, 1998 ; Desmarchelier, 1999 ; Borsato *et al.*, 2007 ; Frisia et Borsato, 2010). Lorsque l'activité du couvert végétal est importante, la pression partielle de CO_2 augmente dans le sol, conduisant à une acidification des eaux d'infiltration et conséquemment à une dissolution plus importante des minéraux contenus dans le sol et son *substratum* calcaire surplombant la cavité[4] (Ek, 1979 ; Renault et Brunet, 1981 ; Dever *et al.*, 1982 ; Desmarchelier, 1999, p. 76 ; Genty *et al.*, 2001a, 2001b). La corrélation positive entre les éléments Sr et Ba, observée dans différentes études (Hellstrom, 1998 ; Roberts *et al.*, 1998 ; Desmarchelier, 1999 ; Fairchild *et al.*, 2000 ; Hellstrom et McCulloch, 2000), suggère que les fluctuations de ces éléments (Sr et Ba) sont toutes deux influencées par ce même facteur dominant.

Dans un milieu ouvert comme les abris peu profonds et les porches de grottes, l'activité des micro-organismes épilithiques qui participent à la biominéralisation (Adolphe, 1981, 1987 ; Casanova, 1981, 1986 ; Campy et Macaire, 1989 ; Aubouin *et al.*, 1996, pp. 326–327 ; Curie, 2013, pp. 36–37), les cycles de condensation et d'évaporation sur les parois, et la pression partielle de CO_2 dans l'air de la cavité sont très probablement des facteurs saisonniers supplémentaires influençant l'incorporation d'éléments traces. En effet, les organismes épilithiques, dont l'activité est influencée par le cycle annuel et notamment les variations de l'ensoleillement, peuvent activement favoriser le dépôt de carbonates sur les parois en éliminant du CO_2 lors de la photosynthèse (Frisia et Borsato, 2010). Quant aux processus d'évaporation sur les parois, ils accélèrent eux aussi la précipitation de la calcite (Baker *et al.*, 2008), dont la cinétique influence l'incorporation du Sr. De même, le cycle annuel de température peut induire

[4] Ces fluctuations saisonnières du pH influencent également la dissolution des matières organiques ; c'est pourquoi les acides organiques (principalement humiques et fulviques, dérivés de la décomposition des matières organiques et de l'activité des sols), peuvent également varier annuellement dans les spéléothèmes (Baker *et al.*, 2008).

une modification saisonnière de la circulation de l'air dans les grottes (Andrieux, 1983 ; Treble *et al.*, 2015 ; Liñán *et al.*, 2020), qui joue également sur les variations de la pCO_2 dans l'air de la cavité (Baker *et al.*, 2008). Ces dernières favorisent les fluctuations saisonnières de la cinétique de croissance de la calcite, le taux de croissance étant en effet plus élevé lorsque la pCO_2 de l'air diminue, ce qui favorise ainsi le passage du CO_2 de la phase aqueuse à la phase gazeuse (Frisia et Borsato, 2010).

Les facteurs influençant l'incorporation des éléments mineurs et traces dans les spéléothèmes sont entremêlés (Fig. 5) mais les divers éléments mineurs et traces semblent toutefois influencés par des facteurs dominants différents. Au vu des diverses études, pour le strontium, on retiendra principalement deux facteurs majeurs : 1) l'activité du couvert végétal et 2) la cinétique de croissance de la calcite, en grande partie liée au premier facteur mais également influencée par d'autres paramètres, dont les variations de la pCO_2 de l'atmosphère de la cavité. Tous ces facteurs à l'origine des fluctuations de la teneur en strontium des encroûtements carbonatés sont fortement influencés par les saisons. Différentes études (voir par exemple : Roberts *et al.*, 1998 ; Desmarchelier, 1999 ; Fairchild *et al.*, 2001 ; Huang *et al.*, 2001 ; Kuczumow *et al.*, 2003 ; Treble *et al.*, 2003 ; Johnson *et al.*, 2006 ; Stoll *et al.*, 2012 ; Nagra *et al.*, 2017) ont ainsi montré que l'analyse des variations à haute résolution du Sr était un moyen fiable de mettre en évidence des cycles annuels.

Étudier les variations de la concentration en Sr dans les encroûtements carbonatés de la Grotte Mandrin et les comparer aux alternances de fabrique cristalline de la calcite, majoritairement liées aux conditions hydriques et notamment aux variations de débit, permettrait donc d'étayer le possible caractère annuel des doublets de calcite (DCL/WPL) sur ce site, dans le cas où ces deux signaux saisonniers se synchroniseraient. Un moyen d'observer la présence ou l'absence de synchronisation entre ces signaux est :

– d'observer l'alternance DCL/WPL sur des échantillons préparés en lames minces ;
– de cartographier chimiquement les lamines des encroûtements pour certains éléments traces ou mineurs jugés pertinents, ici le strontium ;

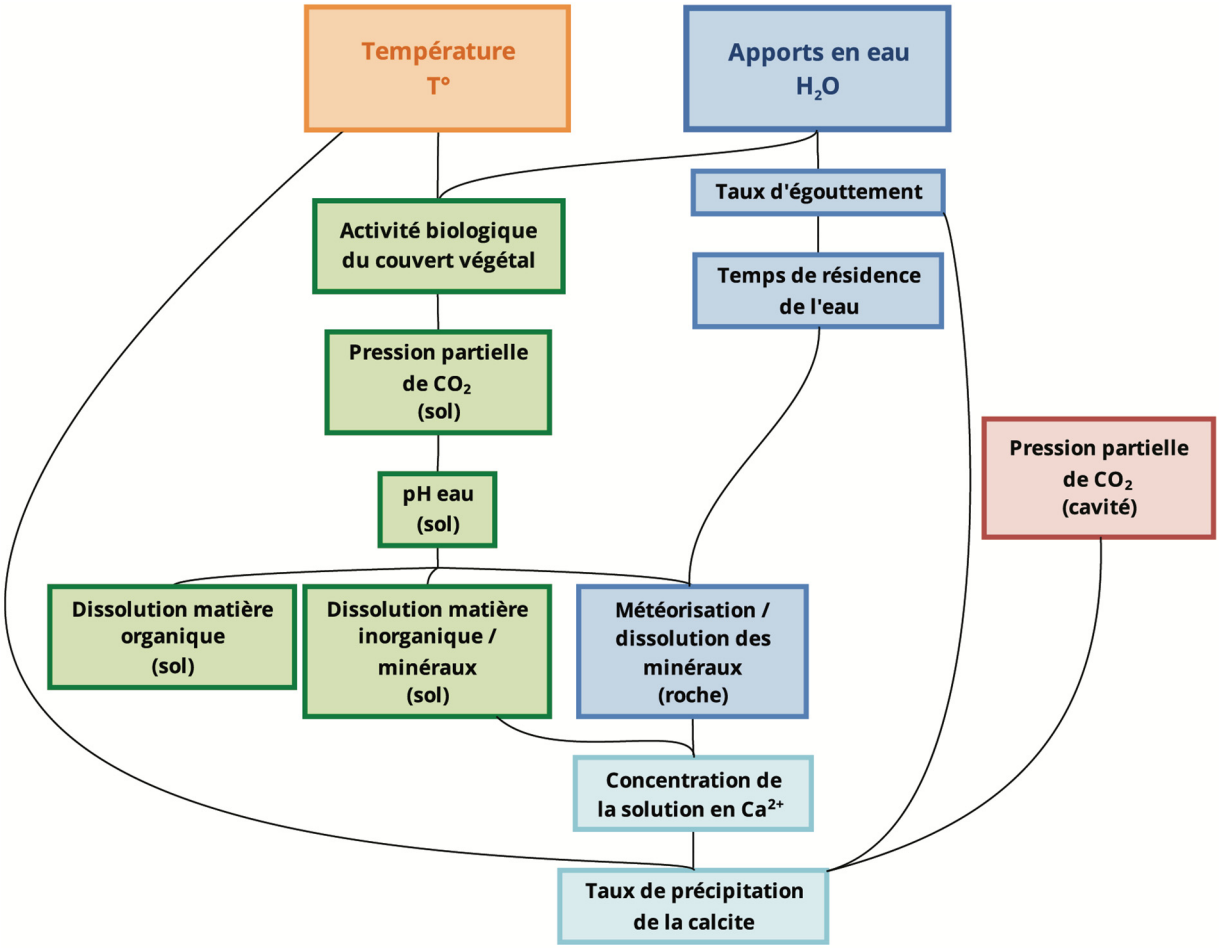

Fig. 5. Diagramme des processus majeurs influençant l'incorporation d'éléments mineurs et traces dans les spéléothèmes et de leurs liens. La Grotte Mandrin étant un abri-sous-roche, la pression partielle de CO_2 (pCO_2) dans la cavité correspond dans ce cas à la pCO_2 atmosphérique.

– de superposer les deux images pour voir si les deux signaux sont synchronisés ou non.

Afin de déterminer si les doublets de calcite observés dans les encroûtements carbonatés pariétaux de la Grotte Mandrin sont annuels, nous avons étudié des fragments clastiques encroûtés prélevés tout au long de la stratigraphie du site (Fig. 2). Ces échantillons ont été choisis parce qu'ils présentaient des doublets calcitiques avec une alternance nette de lamines micritiques (WPL) et de lamines micro-sparitiques (DCL) de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur et donc susceptibles d'être individuellement analysées pétrographiquement et géochimiquement.

Sur certains des encroûtements pariétaux de la Grotte Mandrin, si une lamination semble parfois ressortir en réflexion, elle ne correspond pas nécessairement aux doublets DCL/WPL. Des lamines claires (beiges, gris clair ou blanches) et sombres (brunes ou gris foncé) sont en effet parfois observables mais leur couleur peut varier latéralement au sein d'une même lamine en différents endroits de l'échantillon. Cette coloration est due à la présence d'éléments détritiques piégés dans la croûte et non à un changement de fabrique cristalline. L'observation des doublets DCL/WPL et l'étude de la position des films de suie au sein de ces doublets ne peut donc se faire, sur les échantillons de ce site, que *via* l'étude de lames minces, puisque la présence de suie et d'argiles brouillent parfois le signal observé en sections polies.

2.1 Mesure des éléments traces

L'une des difficultés rencontrées pour l'analyse des doublets DCL/WPL est la résolution spatiale (Kuczumow *et al.*, 2003) ; et ce même dans des cas où les lamines sont bien plus épaisses que celles observées dans les encroûtements de la Grotte Mandrin. Plusieurs approches ont ainsi été tentées souvent avec succès lors d'analyses antérieures pour étudier avec une haute résolution spatiale les variations des éléments mineurs et traces le long de l'axe de croissance des concrétions ; par exemple par sonde ionique (SIMS – Roberts *et al.*, 1998 ; Huang *et al.*, 2001 ; Finch *et al.*, 2001, 2003 ; Fairchild *et al.*, 2001 ; Baldini *et al.*, 2002), par ablation laser couplée à un spectromètre de masse (LA-ICP-MS – Hellstrom, 1998 ; Desmarchelier, 1999 ; Treble *et al.*, 2003, 2005 ; Desmarchelier *et al.*, 2006), par micro-spectroscopie de fluorescence X, par rayonnement synchrotron (SR-μ-XRF – Kuczumow *et al.*, 2003, 2005 ; Frisia *et al.*, 2005 ; Borsato *et al.*, 2007), ou non (μ-XRF – Dandurand *et al.*, 2011 ; Scroxton *et al.*, 2018 ; Vansteenberge *et al.*, 2020).

Dans le cas des encroûtements de la Grotte Mandrin, souvent bourgeonnants, il a été jugé peu pertinent de n'étudier que des transects. Il était nécessaire de pouvoir réaliser des cartes élémentaires pour tenir compte des variations latérales, et également de pouvoir atteindre une résolution spatiale micrométrique, en surface comme en profondeur. C'est pourquoi nous avons choisi de recourir à la micro-spectroscopie sur plasma induit par laser (μLIBS) pour mesurer le strontium et le calcium, afin de normaliser les variations du strontium par rapport à cet élément majeur. Comme avec les méthodes précédemment citées, la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS – *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) permet de révéler avec une très haute résolution spatiale (de quelques micromètres) des variations d'éléments mineurs et traces dans les carbonates de spéléothèmes par l'analyse de transects (Vadillo *et al.*, 1998) mais aussi de réaliser des cartes élémentaires (Bassel *et al.*, 2017 ; Motto-Ros *et al.*, 2020).

Pour les analyses des éléments traces, les échantillons ont été préparés en lames minces de 30 μm d'épaisseur ; ces lames ont ensuite été polies (poli miroir 1 μm) pour l'analyse. Les mesures chimiques ont été acquises au CEA Saclay, DES / DPC / SEARS / LANIE par micro-spectroscopie sur plasma induit par laser (*micro-Laser induced breakdown spectroscopy – μLIBS*). Le principe de fonctionnement est le suivant : un laser est envoyé sur l'échantillon, créant un plasma, dont le spectre lumineux est ensuite analysé afin d'évaluer la composition de l'échantillon (présence ou absence de l'élément que l'on souhaite étudier) et la quantité de l'élément étudié. La méthode est micro-destructive : la surface de l'échantillon subit une ablation causée par le laser, focalisé sur la surface de l'échantillon. Chaque tir de laser forme un cratère, dont la profondeur est proportionnelle à l'énergie du laser. Le laser vaporise la matière localement, créant ainsi un plasma. Les photons émis par le plasma résultant sont collectés et analysés par un spectromètre ouvert sur une fenêtre choisie de longueurs d'ondes ; un spectre d'émission optique est alors obtenu sur cette fenêtre (Menut *et al.*, 2003).

Après une série de tests, les paramètres choisis pour la réalisation des cartes élémentaires présentées ici ont été définis comme suit : 1) la fenêtre du spectromètre est centrée sur 467 nm, longueur d'onde proche de celle émise par le strontium (≈ 460,7 nm), ce qui permet également de mesurer le calcium (dont le pic principal émet à ≈ 458,6 et dont le pic secondaire émet à ≈ 468,5) (Fig. 6) ; 2) le laser a une énergie d'environ 3 μJ[5] et chaque tir de laser est espacé des autres par un pas de 5 μm ; 3) les cratères mesurent 2 à 3 μm de diamètre et de profondeur. Cette résolution spatiale fine est parfaitement adaptée à notre objet d'étude. Dans l'idéal, trois points minimum par lamine sont nécessaires afin de pouvoir comparer les concentrations en strontium pour chacune d'entre elles ; l'analyse d'échantillons dont les lamines ont une épaisseur minimale de 15–20 μm fut donc privilégiée. L'instrument n'a pas été calibré pour la réalisation d'une étude quantitative (voir par exemple : Menut *et al.*, 2003 ; Brachet *et al.*, 2017), puisque nous souhaitons simplement étudier les variations relatives de la teneur en strontium. Au vu de nos problématiques de recherche concernant le cycle annuel, ces variations relatives internes aux spéléothèmes sont suffisantes, sans nécessité impérative de connaître les valeurs absolues (Hellstrom, 1998 ; Desmarchelier, 1999, p. 82).

[5] En dessous de cette valeur, le signal est trop faible et les cartographies sont inexploitables. L'énergie maximale est quant à elle de 5 μJ, valeur au-dessus de laquelle les échantillons éclatent trop ce qui réduit la résolution spatiale en induisant un chevauchement entre les points dont les cratères éclatés sont plus larges que le pas entre les tirs. Cela a également pour conséquence de défocaliser les tirs qui suivent les zones dont la surface a éclaté, puisque, pour des conditions optimales d'analyse, la surface doit être parfaitement plane (poli miroir à 1 μm).

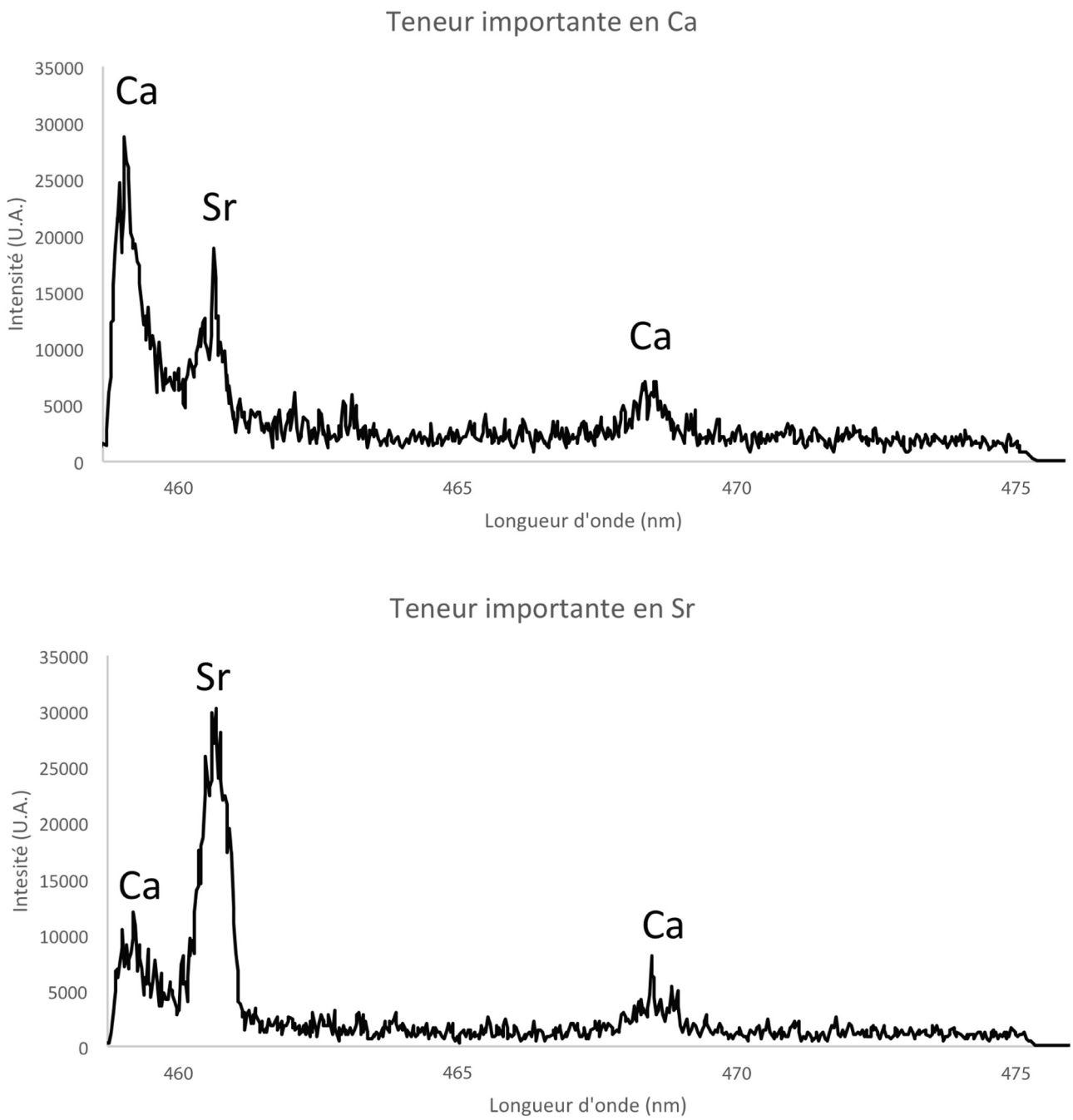

Fig. 6. Spectres moyens obtenu en µLIBS sur une calcite riche en Ca et appauvrie en Sr (en haut), et sur une calcite riche en Sr (en bas). L'axe des abscisses (x) représente les longueurs d'ondes (nm). Le pic principal du Ca se situe à environ 458,6 nm et le pic du Sr se situe à environ 460,7 nm. L'axe des ordonnées (y) représente l'intensité du signal (u.a.).

Sept échantillons furent sélectionnés tout au long de la stratigraphie : dans les niveaux pléistocènes B2, B3, et D, à l'interface entre les couches E et F, et dans les couches F, I et J (Fig. 2). Les trois exemples de cartes en niveaux de gris (Fig. 7–9) présentent des variations relatives du rapport du Sr/Ca. En effet, le signal n'est pas toujours homogène en raison, par exemple, de la présence de microporosité dans les lamines micritiques, donc de l'ablation de quantités différentes de calcite suivant les tirs. Une ablation différentielle est ainsi notable entre les différentes fabriques cristallines. S'intéresser au rapport Sr/Ca permet de s'affranchir du biais de l'ablation différentielle mais le bruit associé au signal du Sr et celui associé au signal du Ca s'ajoutent. Ces cartes du Sr/Ca ont donc toujours été analysées en regard des cartes des signaux bruts du Sr, du Ca et du fond. D'autres auteurs (comme Hellstrom, 1998 ; Roberts *et al.*, 1998 ; Vadillo *et al.*, 1998 ; Desmarchelier, 1999 ; Huang *et al.*, 2001 ; Fairchild *et al.*, 2001 ; Finch *et al.*, 2001, 2003 ; Kuczumow *et al.*, 2003, 2005) ont adopté la même approche et ont normalisé les éléments mesurés par rapport au Ca.

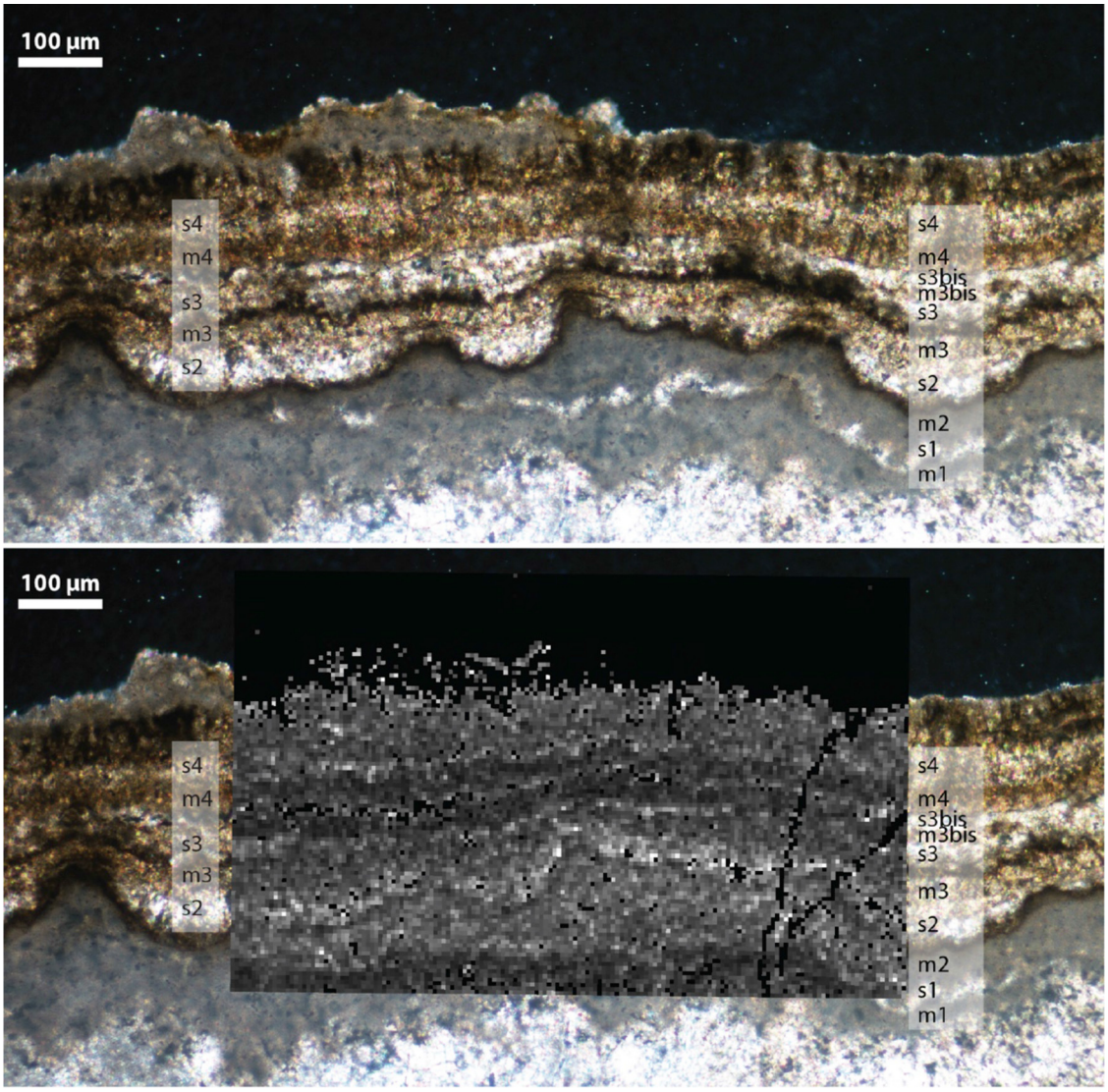

Fig. 7. En haut, échantillon B3-133.19 avant analyse, en lumière polarisée analysée (LPA). En bas, carte élémentaire du rapport Sr/Ca superposée à la l'échantillon ; plus le signal est fort, plus les points de la carte tendent vers le blanc. Chaque point de la cartographie correspond à 5 µm. Taille de la carte élémentaire : 500 × 800 µm (100 × 160 points). Les annotations (m1, s3, etc.) sont des repères indiquant les numéros des micrites (m) et micro-sparites (s) par ordre chronologique de formation (en partant de la paroi, située en bas de la figure, sous l'encroûtement carbonaté). Les dépôts noirs sont des films de suie. Toutes les bandes claires de la carte élémentaire sont associées avec des lamines sparitiques, même si ce n'est parfois qu'avec la base de la sparite (*cf.* « s3 » à gauche de la zone cartographiée). La synchronisation n'est pas toujours parfaite entre lamines et signal Sr, mais si ces deux signaux ne se superposent pas exactement, ils se suivent de très près : le décalage est peu important ou bien la largeur des bandes de la carte élémentaire n'est pas tout à fait identique à l'épaisseur des lamines. Le même nombre d'alternances DCL/WPL que d'alternances pics/creux du rapport Sr/Ca est observé.

3 Résultats

Les cartes élémentaires du rapport Sr/Ca présentées dans cet article (Fig. 7–9) sont superposées aux photographies en microscopie des zones analysées correspondantes sur l'échantillon. Plus le signal est fort, c'est à dire plus il y a de strontium (normalisé par rapport au calcium) et plus les points de la carte tendent vers le blanc ; à l'inverse, plus la teneur en strontium est faible et plus les points de la carte tendent vers le noir. Pour faciliter la lecture des analyses et la comparaison de l'alternance des bandes claires et sombres indiquant la teneur en Sr avec l'alternance de fabrique cristalline, nous avons numéroté les lamines, en partant de la base de l'encroûtement. Ainsi, les mentions m1, s1, m2, s2, etc. sont des repères indiquant les micrites (m) et micro-sparites (s) dans leur ordre chronologique de formation (de bas en haut : par convention et pour présenter les données dans leur ordre stratigraphique, les fragments de parois qui portent l'encroûtement sont toujours ici situés en bas de l'image).

Nous avons pu remarquer que lorsque l'aire cartographiée inclut le bord de l'échantillon, un phénomène de décarbonatation est parfois observé ; celui-ci est dû à l'altération météorique de la partie externe des échantillons. Il ne doit pas être confondu avec l'effet de bord, dû au polissage

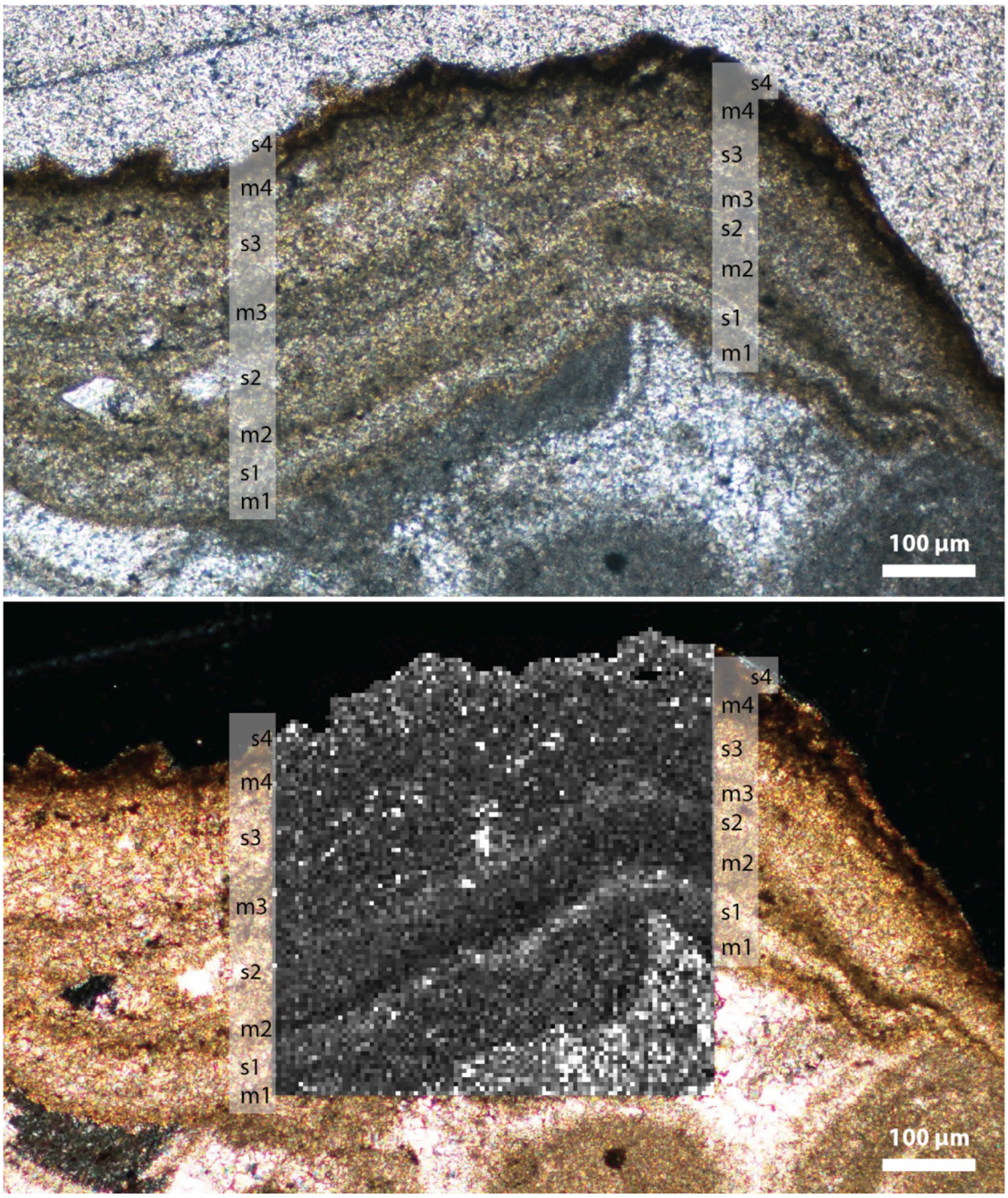

Fig. 8. En haut, échantillon D-46.8 avant analyse, en lumière polarisée non analysée (LPNA). En bas, carte élémentaire du rapport Sr/Ca superposée à la l'échantillon D-46.8 en lumière polarisée analysée (LPA) ; plus le signal est fort, plus les points de la carte tendent vers le blanc. Chaque point de la cartographie correspond à 5 µm. Taille de la carte élémentaire : 600 × 500 µm (120 × 100 points). La superposition des alternances entre bandes claires et foncées sur la carte avec les alternances de fabrique cristalline est parfaite. La synchronisation entre les deux signaux est évidente. Toutes les lamines sparitiques sont riches en Sr, *vs* les micrites, pauvres en cet élément. Absence de suie dans cet échantillon jusqu'au repère s3 ; suie enregistrée à partir de m4.

différentiel à la jonction entre échantillon et résine. La surface polie n'étant alors pas complètement plane, cela provoque une dé-focalisation du laser et donc une baisse globale du signal (Sr comme Ca). Lorsque cet effet de bord est suspecté, il peut aisément se vérifier sur les cartographies du fond, dont le signal diminue également. Dans le cas de échantillon B3-133.19 (Fig. 7), c'est d'abord un phénomène de dissolution qui peut être observé dans le dernier tiers de l'échantillon : cela se voit sur les images en microscopie optique, où les films de suie et les lamines de calcites sont recoupés par cette dissolution. Une décarbonatation partielle, ou une microporosité initiale plus élevée, peut également être observée pour la partie la plus

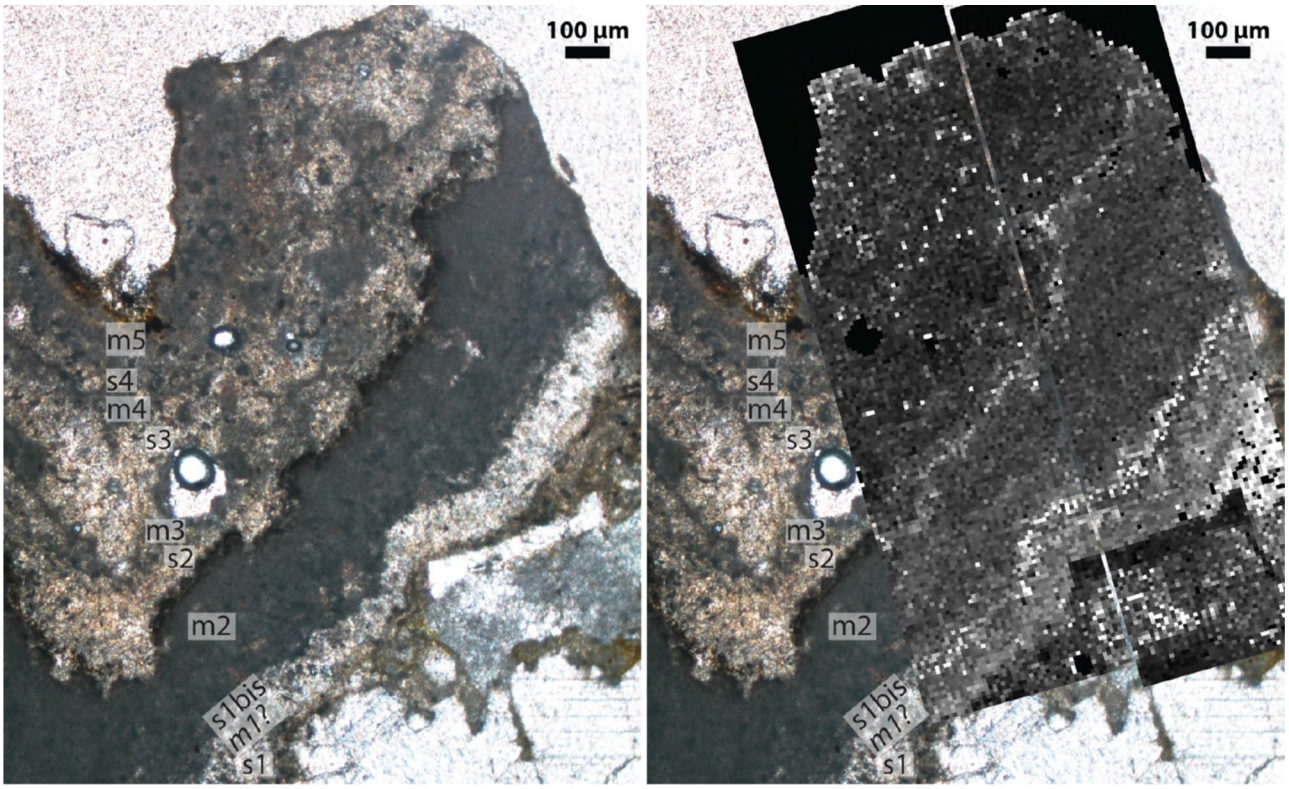

Fig. 9. À gauche, échantillon F-77.3 avant analyse, en lumière polarisée non analysée (LPNA). À droite, carte élémentaire du rapport Sr/Ca ; plus le signal est fort, plus les points de la carte tendent vers le blanc. La collecte de données fut ici faite en deux cartographies juxtaposées. Chaque point de la cartographie correspond à 10 µm, puisque les lamines sont plus épaisses que celles des autres échantillons analysés. Le pas étant plus grand, l'énergie du laser put être élevée à 5 µJ afin d'augmenter le signal. En contrepartie, les cratères sont plus grands et l'éclatement plus important ; néanmoins, le pas de 10 µm permet d'éviter le chevauchement des tirs. Le bas de la carte est superposé à un grand cristal de la roche mère. La taille totale de l'assemblage des deux cartes élémentaires est de 1000 × 1700 µm (soit 1 × 1,7 mm ; 100 × 170 points). Toutes les bandes claires de la carte élémentaire correspondent à des lamines micro-sparitiques (ou au moins à leur début) mais toutes les lamines micro-sparitiques ne se synchronisent pas ici avec des bandes claires.

externe de cet encroûtement grâce aux cartes élémentaires qui présentent une faible intensité du signal, tant pour le calcium que pour le strontium. Celle-ci est couplée à un petit effet de bord (oblique de la surface de la dernière lamine), qui peut être mis en évidence par la carte du fond et par le profil du signal de fond.

La superposition des variations du signal Sr/Ca et des changements de fabrique cristalline de la calcite est parfaite dans le cas de l'échantillon D-46.8 (Fig. 8). Pour les échantillons B3-133.19 (Fig. 7), EF-1081 (trois zones cartographiées – a, b et c) et J-1304, une superposition partielle des deux signaux est parfois notée mais il y a toujours le même nombre d'alternances entre signal cristallographique et signal élémentaire. Certaines alternances de fabrique sont invisibles sur les cartes du Sr/Ca des échantillons F-77.3 (Fig. 9) et I-1225, et inversement, certaines alternances du signal Sr/Ca ne semblent pas correspondre à des changements de fabrique cristalline. Seulement, pour la cartographie élémentaire de l'échantillon I-1225 comme pour la *cartographie c* de l'échantillon F-77.3 (pour lequel trois zones – a, b et c – ont été cartographiées), la lamination est trop fine pour apparaître clairement sur les cartes, puisque les points et les pas de mesure sont trop grands pour permettre leur enregistrement. En effet, lorsque les lamines étudiées sont inférieures à 10 µm, il est difficile de pouvoir observer une synchronisation de ces dernières avec une quelconque bande claire ou sombre sur les cartographies. La taille des cratères (environ 2 ou 3 µm) et le pas de 5 µm (même s'il peut être réduit à 3 µm) entre chaque point ne permettent dans ce cas pas une résolution spatiale suffisante.

Dans tous les cas et peu importe la couche de provenance des échantillons, l'analyse de la composition élémentaires des lamines a montré que les (micro)-sparites sont plus riches en Sr que les micrites : 91,89 % des lamines micro-sparitiques sont enrichies en Sr et 97,62 % des lamines micritiques sont appauvries en Sr (Tab. 1).

4 Discussion

4.1 Un caractère annuel des doublets de calcite

Cet enrichissement relatif des lamines micro-sparitiques (DCL) en Sr par rapport aux lamines micritiques (WPL) suggère que le temps de résidence des eaux d'infiltration n'est pas le facteur majeur influençant la concentration en Sr dans les différentes lamines. En effet, les périodes d'excès hydrique sont des périodes de fort débit, avec un temps de résidence réduit de l'eau dans le sol, l'épikarst et le karst. Or moins l'eau

Tableau 1. Total de lamines micritiques (WPL) et micro-sparitiques (DCL) enrichies ou appauvries en strontium décompté par couche archéologique pour l'ensemble des couches archéologiques dont proviennent les échantillons à l'étude.

	Nombre de DCL		Nombre de WPL		Résultats DCL	Résultats WPL
	Enrichies en Sr	Appauvries en Sr	Enrichies en Sr	Appauvries en Sr		
B	7	0	0	7	100,00 % des DCL sont enrichies en Sr	100,00 % des WPL sont appauvries en Sr
D	3	0	0	4	100,00 % des DCL sont enrichies en Sr	100,00 % des WPL sont appauvries en Sr
E-F	14	1	1	17	93,33 % des DCL sont enrichies en Sr	94,44 % des WPL sont appauvries en Sr
F	3	2	0	5	60,00 % des DCL sont enrichies en Sr	100,00 % des WPL sont appauvries en Sr
J	7	0	0	8	100,00 % des DCL sont enrichies en Sr	100,00 % des WPL sont appauvries en Sr
Total	34	3	1	41	91,89 % des DCL sont enrichies en Sr	97,62 % des WPL sont appauvries en Sr
(*N* lamines = 79)	(91,89 %)	(8,11 %)	(2,38 %)	(97,62 %)		

Notes : Nombre total de lamines étudiées : 79
Nombre total de synchronisations entre alternance de fabrique cristalline et fluctuations du Sr : 76 (dont 23 synchronisations partielles)
soit 96,20 % de synchronisation
dont 69,74 % de synchronisation parfaite
et 30,26 % de synchronisation partielle
(seuls 3,80 % de lamines ne sont pas synchronisées à une fluctuation du Sr)

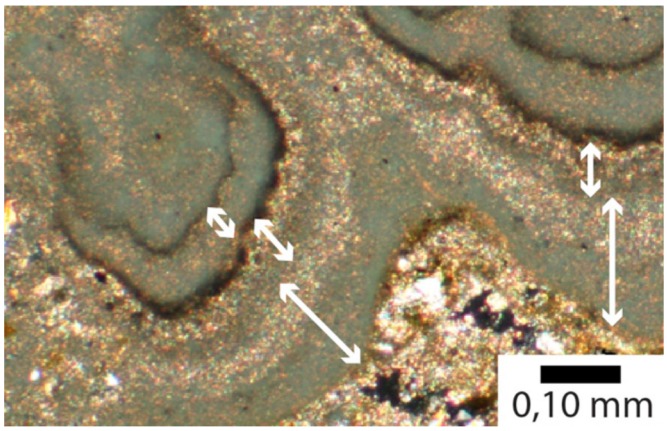

Fig. 10. Succession de doublets DCL/WPL (indiqués par les flèches blanches) de tailles différentes. Observation en lumière réfléchie et en lumière polarisée analysée (LR + LPA). Cet éclairage mixte permet de faire ressortir à la fois les doublets de calcite (les DCL apparaissent ici translucides et les WPL blanches et opaques) et les films de suie (dépôts noirs).

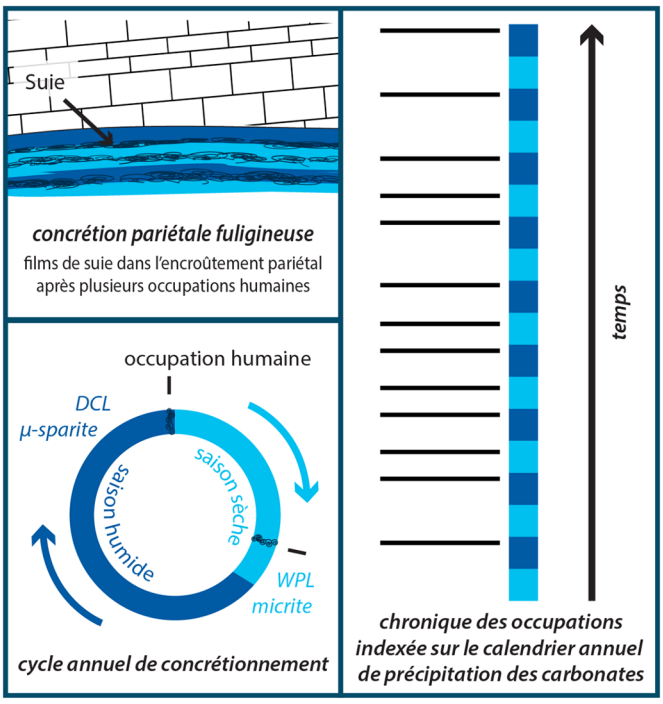

Fig. 11. Documenter le positionnement des films de suie dans le cycle annuel de concrétionnement, et leur association aux lamines micritiques et (micro-)sparitiques peut indiquer la saisonnalité d'occupation du site. Dans cet exemple théorique, les films de suie se situent toujours au sommet des lamines micro-sparitiques et parfois dans les lamines micritiques. Il est possible de reconstituer la chronique des occupations pyrogéniques enregistrées dans l'archive que sont les concrétions calcaires, et d'identifier la saison hydrique de chacune de ces occupations. La chronique peut également être indexée sur le calendrier annuel de précipitation des carbonates lorsque l'annualité des doublets peut être démontrée, comme à la Grotte Mandrin. Il devient alors possible d'étudier les rythmicités d'occupation du site. Dans cet exemple, le site est occupé tous les ans à la fin de la saison humide, et régulièrement (mais pas tous les ans) pendant la saison sèche ; il y a une à deux occupations par an. À la Grotte Mandrin, dans la couche D, tous les films de suie se situent au somment des micrites et donc à la fin de la saison sèche (Vandevelde *et al.*, 2020). Dans les autres couches de ce même site, les schèmes d'occupation ne sont pas identiques : en C par exemple, 29 % des films se suie sont associés aux micro-sparites, contre 71 % associés aux micrites (voir Fig. 12) ; le site est donc occupé à la fois en saison sèche (très majoritairement) et en saison humide (pour environ un tiers des occupations) (Vandevelde, 2019).

reste longtemps dans le sol puis dans la roche et moins les interactions avec ces derniers sont importantes (Fig. 4 – Ayalon *et al.*, 1999) et donc moins la solution parente se charge en Sr (Fairchild *et al.*, 2000 ; Huang *et al.*, 2001). À la Grotte Mandrin la roche encaissante étant composée d'une roche calcitique (calcaire Barrémo-Bédoulien), le rapport Sr/Ca devrait donc augmenter dans les lamines micritiques (WPL) associées aux phases sèches et au contraire diminuer dans les lamines micro-sparitiques (DCL) qui se forment lors des périodes d'excès hydrique. Or ce n'est pas le cas ici, puisqu'au contraire, les DCL sont presque systématiquement enrichies en Sr. Les conditions hydrologiques ne semblent donc pas être le premier facteur influençant les variations de la teneur en strontium sur ce site. Ces dernières s'expliqueraient donc par un (ou plusieurs) autre(s) facteur(s) majeurs, mis en évidence par les études précédemment mentionnées, en partie liés (Fig. 5) et influencés par les saisons, à savoir l'activité du couvert végétal et/ou la cinétique de croissance de la calcite. Ces facteurs provoquent des fluctuations saisonnières de la teneur en strontium dans les encroûtements carbonatés, d'autant plus marquées dans le cas d'un petit abri-sous-roche ouvert comme la Grotte Mandrin, où la pCO_2 de la cavité correspond à la pCO_2 atmosphérique qui varie selon un cycle annuel.

Sur certains échantillons de la Grotte Mandrin, nous avons pu constater que le signal élémentaire (bandes) et l'alternance de fabrique cristalline pouvaient tous deux être présents mais difficilement observables (lamines et bandes mal dessinées ; situation observée pour 3 lamines seulement, soit 3,80 % des cas). L'explication pourrait être liée aux conditions environnantes : les années particulièrement froides et peu humides auraient pour conséquence d'une part, la précipitation de calcite en lamines micro-sparitiques mal dessinées car parsemées de micrite puisque la saison humide serait relativement sèche en raison du froid, et d'autre part, la teneur en strontium serait faible en raison du peu d'activité du couvert végétal, à nouveau en raison du froid. Un froid sec pourrait donc être ce phénomène hiérarchiquement supérieur aux autres facteurs majeurs influençant les deux signaux (Fig. 5), prévenant à la fois l'augmentation de l'activité biologique du sol et la formation de la sparite.

Nous avons également pu noter que l'enregistrement d'une variation de la concentration en strontium peut parfois se faire nettement dans des endroits où le changement de fabrique n'est que peu lisible (situation observée pour 3 lamines seulement, soit 3,80 % des cas). Cela suggère que les variations de la

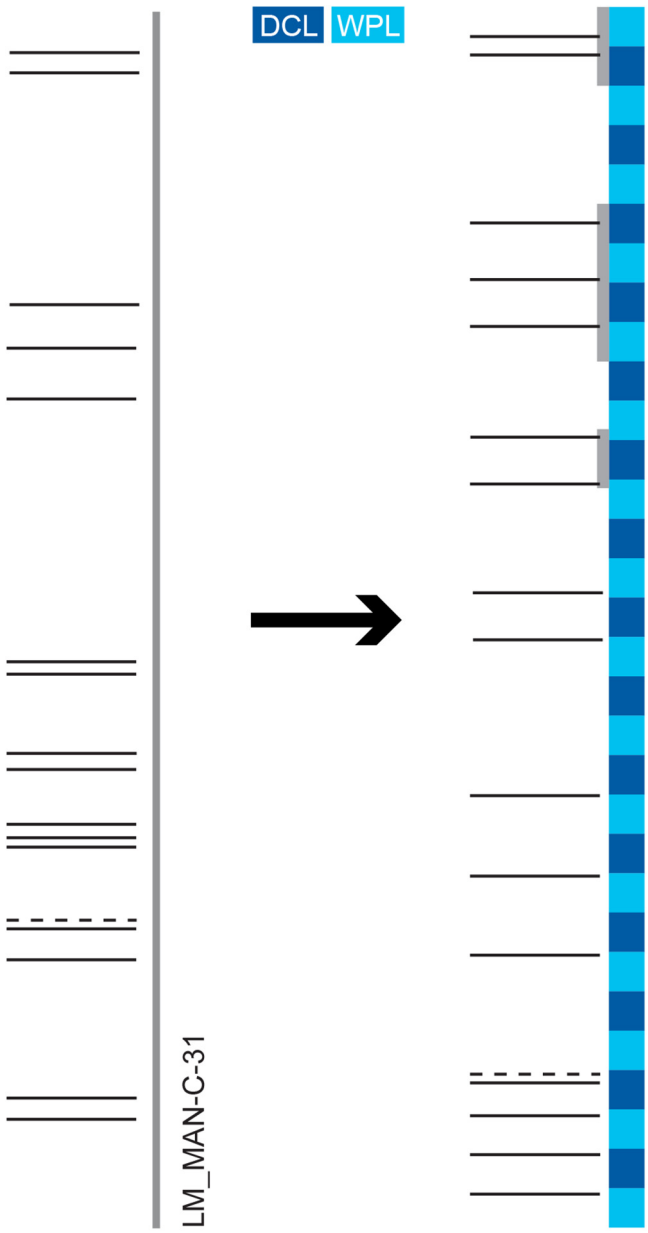

Fig. 12. Exemple d'indexation d'une séquence individuelle (portée par un unique fragment de paroi encroûté) sur le calendrier annuel de précipitation des carbonates. Grotte Mandrin, indexation de la séquence individuelle de l'échantillon MAN-C-31 observé en lame mince. Sur le premier schéma de la séquence (non indexée), les écarts entre les traits noirs (continus – films de suie –, ou discontinus – films de suie incertains), représentent l'épaisseur de la calcite « propre » entre les films de suie. Sur le second schéma de la séquence (indexée), chaque doublet de calcite est ici représenté de la même taille afin de représenter le temps séparant chaque film de suie (un doublet de calcite DCL + WPL = un an). La position des films de suie dans les doublets n'étant pas toujours explicite, les rectangles gris signalent les zones moins lisibles de l'échantillon, et donc une incertitude sur les données. Sur cet échantillon de la couche C, on remarque que les films de suie sont à la fois associés à des lamines micritiques (WPL) et à des lamines micro-sparitiques (DCL). Ces dépôts sont souvent situés aux sommets des lamines mais ils sont également parfois situés à leur base ou au milieu (sur cet échantillon mais également sur d'autres échantillons de la Grotte Mandrin. Voir Vandevelde, 2019). Cela montre que le dépôt de suie n'influence pas la mise en place de la fabrique cristalline suivante, d'autant plus que des alternances de fabrique cristalline se produisent aussi en l'absence de dépôts de suie (voir aussi Fig. 8).

concentration en strontium et les alternances de fabrique cristalline seraient bien deux signaux majoritairement contrôlés par des causes indépendantes, puisque si celles-ci étaient strictement identiques les deux signaux seraient toujours parfaitement synchronisés. Ce phénomène peut potentiellement s'expliquer de la façon suivante : des saisons humides plus sèches qu'à l'accoutumée induiraient la formation d'îlots micritiques dans les micro-sparites ou bien, la formation de

micro-sparite pourrait tout simplement ne pas avoir lieu ; en parallèle, le couvert végétal relativement actif induirait tout de même une plus forte concentration en strontium dans les eaux de percolation. Une bande avec une concentration relativement plus forte de strontium se formerait alors, sans être clairement superposée à une lamine sparitique.

À l'inverse, il arrive que des lamines micro-sparitiques soient visibles en lame mince mais qu'il n'y ait aucune alternance de bandes riches *vs* pauvres en strontium correspondantes sur la cartographie élémentaire (comme dans le cas des lamines s3 et s4 de l'échantillon F-77.3 en Fig. 9), ou du moins peu lisibles (comme dans le cas de l'alignement de *spots* un tout petit peu enrichis en Sr au niveau la lamine s3 sur l'échantillon D-46.8 en Fig. 8). Ce cas de figure a été observé pour 5 lamines, soit 6,33 % des cas. Ce phénomène pourrait également avoir une explication météorologique : pour les années particulièrement froides le signal Sr/Ca pourrait par exemple être plus faible, voire absent, en raison du peu d'activité biologique du couvert végétal.

Hormis ces rares cas où l'un des deux signaux n'est pas enregistré (2,53 % des cas) ou mal enregistré (7,59 % des cas) par la concrétion, le même nombre d'alternances de bandes enrichies *vs* appauvries en Sr et de lamines micritiques *vs* micro-sparitiques est généralement observé et ces alternances sont la plupart du temps synchronisées. En effet, 96,20 % des lamines se synchronisent avec des fluctuations du strontium (Tab. 1). Il arrive toutefois occasionnellement que les deux signaux soient légèrement décalés l'un par rapport à l'autre (il y a ainsi 30,26 % des synchronisations qui ne sont que partielles). Plusieurs causes peuvent expliquer ces légers décalages. D'une part, elle peut être d'ordre analytique et être due à une différence de résolution entre les cartes élémentaires (dont le pas d'analyse est généralement de 5 µm et dont chaque point représente donc une moyenne du signal du Sr sur environ 25 μm^2) et les photographies des échantillons, provoquant un décalage de quelques microns, inférieur au pas d'analyse. Le décalage peut également être causé par des imprécisions de superposition entre carte élémentaire et photographie de l'échantillon en raison de l'utilisation d'objectifs de microscope différents et qui présentent des déformations optiques qui leur sont propres. D'autre part, le décalage observé est parfois un peu plus important et ne semble pas seulement un artefact lié aux conditions analytiques ; il viendrait donc soutenir l'idée de deux signaux (alternances de fabrique cristalline et fluctuations de la teneur en Sr) majoritairement contrôlés par des causes indépendantes. Ici, le léger retard d'un signal par rapport à l'autre pourrait par exemple indiquer que la saison humide peut ne pas commencer en même temps que la période où le couvert végétal est biologiquement plus actif. Le décalage pourrait aussi être expliqué par le temps de résidence de l'eau : les eaux de percolation, qui enregistrent un certain signal pendant les périodes sèches et ont une progression lente, seraient chassées par les nouvelles eaux d'infiltration, qui arrivent en périodes humides et qui ont une progression bien plus rapide ; le signal correspondant à la fin de la saison sèche précipiterait donc dans les carbonates au début de la période humide, avec un délai (Genty et Deflandre, 1998 ; Genty *et al.*, 2014). Ce phénomène expliquerait notamment les quelques bandes de transitions, aux concentrations intermédiaires en strontium, parfois observées aux franges des lamines. Ces différents temps de résidence et le mélange d'eau d'âges et donc de composition différentes peut donc avoir pour effet de moyenner le signal saisonnier (Desmarchelier, 1999, p. 77 ; Genty *et al.*, 2014) dans les zones intermédiaires.

La saisonnalité des fluctuations du strontium est établie par de nombreuses études (Roberts *et al.*, 1998 ; Desmarchelier, 1999 ; Fairchild *et al.*, 2001 ; Huang *et al.*, 2001 ; Kuczumow *et al.*, 2003 ; Treble *et al.*, 2003 ; Johnson *et al.*, 2006 ; Stoll *et al.*, 2012 ; Nagra *et al.*, 2017). Mais si leurs auteurs montrent tous que l'analyse des variations à haute résolution du strontium est un moyen fiable de mettre en évidence des cycles annuels, les causes de ces fluctuations qu'ils mettent en évidence sont variées et parfois liées par des facteurs interdépendants. Notre étude montre ici que les conditions hydrologiques ne semblent pas être le premier facteur influençant les variations de la teneur en strontium à la Grotte Mandrin. Nous avons donc émis plusieurs hypothèses permettant d'expliquer les différents schémas ici observés entre les fluctuations de la teneur en strontium et les alternances de fabrique cristalline de la calcite (synchronisation, superposition parfaite, légers décalages, qualité d'enregistrement de l'un ou l'autre des signaux). Elles restent toutefois à démontrer à travers une étude plus poussée du fonctionnement actuel de l'abri couplée à une étude paléo-environnementale détaillée qui permettrait également d'établir le lien entre saisons solaires et saisons hydriques pour chaque couche archéologique. Toutefois, notre étude montre que si la synchronisation entre bandes claires et sombres (variations de la teneur en Sr) et lamines de différentes fabriques n'est pas toujours parfaite, il y a néanmoins un lien indéniable et fort entre ces signaux ; qu'il y ait un léger décalage ou non entre eux, ils varient à une même échelle. Autrement dit, les alternances de fabrique cristalline se font à la même échelle que les variations annuelles du strontium, ce qui confirme, comme dans d'autres études (Hellstrom, 1998 ; Desmarchelier, 1999 ; Fairchild *et al.*, 2000 ; Nagra *et al.*, 2017), la nature annuelle des doublets DCL/WPL des encroûtements carbonatés pariétaux de la Grotte Mandrin.

4.2 Des chroniques de paléo-feux sur une échelle micro-chronologique de temps mesuré

La vitesse de croissance des carbonates varie dans le temps ; ainsi les doublets DCL/WPL, annuels à la Grotte Mandrin, ne présentent pas tous la même épaisseur au sein d'un même échantillon (Fig. 10). Les rythmicités temporelles des paléo-feux dans la cavité ne sont donc pas directement accessibles par l'observation des séquences des occupations matérialisées en codes-barres : même si les humains avaient fait du feu tous les ans à la même saison dans l'abri, il n'y aurait pas toujours le même écart entre les films de suie. De la combinaison des facteurs « rythme des occupations pyrogéniques » et « variations des conditions météorologiques » va résulter un rythme particulier de succession des films de suie au sein de l'échantillon. Toutefois, l'analyse fuliginochronologique et la démonstration du caractère annuel des doublets de calcite à la Grotte Mandrin permettent de démêler ces deux facteurs. En effet, la position des films de suie dans les doublets de calcite peut être documentée, et la nature annuelle des doublets confère à cette position un sens chronologique. Il devient par exemple possible de déterminer si l'abri était occupé une ou plusieurs fois par an et lors de quelle(s) saison(s) hydrique(s). La place des films de suie dans le cycle

annuel de concrétionnement peut donc servir d'indicateur de la saisonnalité (hydrique) d'occupation du site (Fig. 11 et 12).

Notons qu'il n'est pas toujours possible d'obtenir des informations sur la saisonnalité d'occupation d'un site par l'étude de la faune, par exemple en raison des processus taphonomiques. De même, la saisonnalité d'occupation du site n'est pas forcément accessible lorsque sont étudiés des sites holocènes pouvant être occupés dans le cadre d'activités particulières (pastoralisme, événements festifs, tourisme, refuge temporaire, etc.) n'impliquant pas forcément la consommation de gibier abattu à la même période que l'occupation du site (pas de consommation de viande ou bien consommation de ressources stockées). Néanmoins, des feux peuvent avoir été faits et leurs traces enregistrées dans des concrétions, que ce soit dans le cadre d'événements festifs, de visites touristiques, ou de l'utilisation récente d'abris ou de grottes pendant la Seconde Guerre mondiale par exemple (Vandevelde *et al.*, 2020). La fuliginochronologie peut donc servir de nouveau proxy apportant, comme l'archéozoologie, des informations sur les questions de l'identification de périodes d'occupation d'un site, même si les résultats sont différents (saison hydrique *vs* saison solaire) et qu'ils ne se placent pas à la même échelle. En effet, l'intérêt principal de la fuliginochronologie réside surtout en la nature décumulée[6] des données qu'elle produit *vs* les analyses fauniques dont les assemblages de restes étudiés résultent de l'ensemble des occupations qui ont contribué à la constitution de chacune des couches archéologiques identifiées lors des fouilles. Les analyses fuliginochronologiques permettent donc de différencier les événements et de les ordonner dans le temps, là où la plupart des sous-disciplines de l'archéologie se heurtent à la nature cumulative des assemblages en abris-sous-roche ou en grottes qui prévient toute interprétation palethnologique des assemblages. Cette méthode permet par exemple l'identification : de la saison de chacune des occupations (pyrogéniques) en fonction de l'association du film de suie à une lamine micritique (saison sèche) ou sparitique (saison humide) ; du nombre d'occupations par an par le décompte du nombre de films de suie par doublet de calcite ; ou de la répétition, ou non, d'un même modèle d'occupation du site à travers le temps.

5 Conclusion

Ainsi, à la Grotte Mandrin où la nature annuelle des doublets de calcite a pu être démontrée, les séquences de films de suie peuvent être indexées sur le calendrier annuel de la précipitation des carbonates ; l'étude conjointe des films de suie et des doublets de calcite permet donc de caler les chroniques de paléo-feux sur une échelle micro-chronologique de temps mesuré, ici avec une résolution annuelle (Fig. 11 et 12). L'étude des rythmicités des occupations sur ce site devient alors accessible.

Dans le cas particulier d'un site archéologique comme un abri-sous-roche ou une grotte, les spéléothèmes ne sont pas que des archives paléo-climatiques. Les concrétions fuligineuses sont aussi des archives des activités anthropiques, pouvant par exemple enregistrer les traces des occupations humaines passées qui peuvent alors être décomptées et dont le rythme de succession peut être étudié.

Remerciements. Nous souhaitons chaleureusement remercier Jacques É. Brochier avec qui les échanges ont été extrêmement précieux lors de l'étude des encroûtements carbonatés fuligineux de la Grotte Mandrin, de même que les relecteurs pour la pertinence de leurs commentaires. Les analyses et micro-photographies ont été réalisées au sein de la Plateforme ArchéoScopie de la MSH Mondes (USR 3225 CNRS, Nanterre). Ce travail a par ailleurs bénéficié de financements de l'équipe Archéologies environnementales de l'UMR 7041 ArScAn (financement exceptionnel), de l'école doctorale d'archéologie de l'Université Paris 1–Panthéon-Sorbonne (ED112) (financement exceptionnel), de la Fondation l'Oréal (Bourse l'Oréal-Unesco pour les Femmes et la Science), et du Service Régional d'Archéologie (SRA) Auvergne-Rhône-Alpes (financement exceptionnel). Les recherches à la Grotte Mandrin ont bénéficié depuis 30 ans de l'appui du SRA Auvergne-Rhône-Alpes, de la commune de Malataverne et des nombreux mécènes locaux engagés autour de ces recherches. Que chacun en soit remercié.

Références

Adderley PW, Wilson CA, Simpson IA, Davidson DA. 2010. Chapter 25 – Anthropogenic Features. In: Stoops G, Marcelino V, Mees F, ed. *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths*. Elsevier, pp. 569–588.

Adolphe J-P. 1981. Observations et expérimentations géomicrobiologiques et physicochimiques des concrétionnements carbonatés continentaux actuels et fossiles. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Paris.

Adolphe J-P. 1987. Formations carbonatées continentales. In: Miskovsky J-C, ed. *Géologie de la préhistoire, géopré*. Paris : Association pour l'Étude de l'Environnement Géologique de la Préhistoire, pp. 197–224.

Aldeias V, Goldberg P, Sandgathe D, *et al*. 2012. Evidence for Neandertal use of fire at Roc de Marsal (France). *J. Archaeol. Sci.* 39: 2414–2423.

Allison VC. 1926. The antiquity of the deposits in Jacob's cavern. *Anthropol. Pap. Am. Mus. Nat. Hist.* 19: 288–338.

Andrieux C. 1983. Étude des circulations d'air dans la grotte de Niaux. Conséquences. *Karstologia* 1: 19–24.

Apicella B, Pré P, Alfè M, *et al*. 2015. Soot nanostructure evolution in premixed flames by High Resolution Electron Transmission Microscopy (HRTEM). *Proc. Combust. Inst.* 35: 1895–1902.

Aubouin J, Brousse R, Lehman J-P. 1996. Précis de géologie. Tome 1 : Pétrologie. Paris : Dunod.

Ayalon A, Bar-Matthews M, Kaufman A. 1999. Petrography, strontium, barium and uranium concentrations, and strontium and uranium isotope ratios in speleothems as palaeoclimatic proxies: Soreq Cave, Israel. *Holocene* 9: 715–722.

Baker A, Smart PL, Edwards RL, Richards DA. 1993. Annual growth banding in a cave stalagmite. *Nature* 364: 518–520.

Baker A, Smith CL, Jex C, Fairchild IJ, Genty D, Fuller L. 2008. Annually laminated speleothems: a review. *Int. J. Speleol.* 37: 193–206.

Baldini JUL, McDermott F, Fairchild IJ. 2002. Structure of the 8200-Year Cold Event Revealed by a Speleothem Trace Element Record. *Science* 296: 2203–2206.

Bassel L, Motto-Ros V, Trichard F, *et al*. 2017. Laser-induced breakdown spectroscopy for elemental characterization of calcitic alterations on cave walls. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24: 2197–2204.

[6] Les traces de suie, témoins des occupations humaines, sont distinctes les unes des autres et individualisables.

Benington F, Melton C, Watson PJ. 1962. Carbon Dating Prehistoric Soot from Salts Cave, Kentucky. *Am. Antiq.* 28: 238–241.

Binford LR. 1978. Dimensional Analysis of Behavior and Site Structure: Learning from an Eskimo Hunting Stand. *Am. Antiq.* 43: 330–361.

Binford LR. 1982. The archaeology of place. *J. Anthropol. Archaeol.* 1: 5–31.

Binford LR. 1998. Hearth and home: the spatial analysis of ethnographically documented rock shelter occupations as a template for distinguishing between human and hominid use of sheltered space. In: Conard NJ, Wendorf F, eds. *Workshop 5– Middle Palaeolithic and Middle Stone Age Settlement System*. Actes Du 13e Congrès de l'Union Internationale Des Sciences Préhistoriques et Protohistoriques, Volume 6/1, Forlí: A.B.A.C.O., pp. 229–240.

Borsato A, Frisia S, Fairchild IJ, Somogyi A, Susini J. 2007. Trace element distribution in annual stalagmite laminae mapped by micrometer-resolution X-ray fluorescence: Implications for incorporation of environmentally significant species. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71: 1494–1512.

Bourdin C, Douville E, Genty D. 2011. Alkaline-earth metal and rare-earth element incorporation control by ionic radius and growth rate on a stalagmite from the Chauvet Cave, Southeastern France. *Chem. Geol.* 290: 1–11.

Brachet J-C, Hamon D, Le Saux M, *et al*. 2017. Study of secondary hydriding at high temperature in zirconium based nuclear fuel cladding tubes by coupling information from neutron radiography/tomography, electron probe micro analysis, micro elastic recoil detection analysis and laser induced breakdown spectroscopy microprobe. *J. Nucl. Mater.* 488: 267–286.

Brittingham A, Hren MT, Hartman G, *et al*. 2019. Geochemical Evidence for the Control of Fire by Middle Palaeolithic Hominins. *Sci Rep* 9: 15368.

Brochier JÉ. 1997. Couches archéologiques ou « sols d'habitat » ? Quelques observations micro-chronologiques dans un abri-sous-roche pyrénéen. In: Presented at the *International Workshop on Archaeological Soil Micromorphology*, Basel.

Brochier JÉ. 1999. Couche archéologique, sol archéologique et distributions spatiales : quelques réflexions (géo)archéologiques sur un vieux problème. *Geoarqueologia i Quaternari litoral* Memorial Maria Pilar Fumanal: 91–95.

Brochier JÉ. 2008. Estudi geoarqueològic dels dipòsits tardiglacials de la Balma de la Margineda (Capes de la 6 a la 11). In: Guilaine J, Martzluff M, eds. *Les Excavacions a La Balma de La Margineda (1979–1991)*. Andorra: Minister d'Afers socials i Cultura, pp. 52–60.

Campy M, Macaire J-L. 1989. Géologie des formations superficielles – Géodynamique, faciès, utilisation. Paris : Masson éditions.

Camus H, Rabanit M. 2012. Etude géologique et géomorphologique préliminaire du site de la Grotte Mandrin, campagne 2012. In: Slimak L, Camus H, Metz L, Rabanit M, Yvorra P, eds. *Installations de La Fin Du Paléolithique Moyen de La Rotte Mandrin, Malataverne, Drôme*, pp. 66–77.

Casanova J. 1981. Étude d'un milieu stromatolitique continental. Les travertins Plio-Pléistocènes du Var (France). Thèse de 3e cycle, géologie du Quaternaire, Université d'Aix-Marseille 2, Marseille.

Casanova J. 1986. East African Rift stromatolites. *J Geol Soc London* 25: 201–210.

Chrzavzez J. 2013. Approche expérimentale de la conservation des charbons de bois dans les gisements paléolithiques : processus post-dépositionnels, fragmentation et représentativité des assemblages anthracologiques. Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis.

Chrzavzez J, Théry-Parisot I, Fiorucci G, Terral J-F, Thibaut B. 2014. Impact of post-depositional processes on charcoal fragmentation and archaeobotanical implications: experimental approach combining charcoal analysis and biomechanics. *J. Archaeol. Sci.* 44: 30–42.

Cornwall IW. 1958. Soils for the archaeologist. London: Phoenix House.

Courty M-A., Goldberg P, Macphail R. 1989. Soils and micromorphology in archaeology. Cambridge: Cambridge University Press.

Curie J. 2013. Les travertins anthropiques, entre histoire, archéologie et environnement. Étude géoarchéologique du site antique de Jebel Oust, Tunisie. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne.

Dandurand G, Maire R, Ortega R, *et al*. 2011. X-ray fluorescence microchemical analysis and autoradiography applied to cave deposits: speleothems, detrital rhythmites, ice and prehistoric paintings. *Géomorphologie : relief, processus, environnement* 17: 407–426.

Delage A, Lagatu H. 1904. Sur la constitution de la terre arable. *C. R. Acad. Sci. Paris* 109: 1043–1044.

Delannoy J-J, Gauchon C, Hobléa F, *et al*. 2009. Karst: from palaeogeographic archives to environmental indicators. *Géomorphologie : relief, processus, environnement* 2: 83–94.

Desmarchelier JM. 1999. High-resolution Palaeoenvironmental Information from Southeast Australian Speleothems. Thèse de Doctorat, University of Tasmania, Hobart.

Desmarchelier JM, Hellstrom JC, McCulloch MT. 2006. Rapid trace element analysis of speleothems by ELA-ICP-MS. *Chem. Geol.* 231: 102–117.

Dever L, Durand R, Fontes JCh, Vachier P. 1982. Géochimie et teneurs isotopiques des systèmes saisonniers de dissolution de la calcite dans un sol sur craie. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46: 1947–1956.

Dibble HL, Sandgathe D, Goldberg P, McPherron P, Aldeias V. 2018. Were Western European Neandertals Able to Make Fire? *J. Paleo. Archaeol.* 1: 54–79.

Dörr H, Münnich KO. 1989. Downward Movement of Soil Organic Matter and Its Influence on Trace-Element Transport (210Pb, 137Cs) in the Soil. *Radiocarbon* 31: 655–663.

Drysdale R, Couchoud I, Zanchetta G, *et al*. 2020. Magnesium in subaqueous speleothems as a potential palaeotemperature proxy. *Nat. Commun.* 11: 5027.

Ek C. 1979. Variations saisonnières des teneurs en CO2 d'une grotte belge : le Trou Joney à Comblain-au-Pont. *Ann. Soc. Geol. Belg.* 102: 71–75.

Fairchild IJ, Baker A, Borsato A, *et al*. 2001. Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems. *J. Geol. Soc.* 158: 831–841.

Fairchild IJ, Borsato A, Tooth AF, *et al*. 2000. Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chem. Geol.* 166: 255–269.

Fairchild IJ, Smith CL, Baker A, *et al*. 2006. Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth Sci Rev ISOPAL* 75: 105–153.

Fairchild IJ, Treble PC. 2009. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quat. Sci. Rev.* 28: 449–468.

Finch AA, Shaw PA, Holmgren K, Lee-Thorp J. 2003. Corroborated rainfall records from aragonitic stalagmites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 215: 265–273.

Finch AA, Shaw PA, Weedon GP, Holmgren K. 2001. Trace element variation in speleothem aragonite: potential for palaeoenvironmental reconstruction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 186: 255–267.

Frisia S, Borsato A. 2010. Chapter 6 – Karst. In: Alonso-Zarza AM, Tanner LH, eds. *Carbonates in Continental Settings*. Facies, Environments and Processes. Elsevier, pp. 269–318.

Frisia S, Borsato A, Fairchild IJ, McDermott F. 2000. Calcite Fabrics, Growth Mechanisms, and Environments of Formation in Speleothems

from the Italian Alps and Southwestern Ireland. *J. Sediment. Res.* 70: 1183–1196.

Frisia S, Borsato A, Fairchild IJ, Susini J. 2005. Variations in atmospheric sulphate recorded in stalagmites by synchrotron micro-XRF and XANES analyses. *Earth Planet. Sci. Lett.* 235: 729–740.

Frouin M, Schwenninger J-L, Mercier N, Higham T. sous presse. Chronologie de la Grotte Mandrin. In: Slimak L, Giraud Y, Metz L, Yvorra P, Eds. *Des Derniers Néandertaliens Aux Premiers Hommes Modernes En France Méditerranéenne. Les Données de La Grotte Mandrin à Malataverne, Artisanats & Territoires 3*. Aix-en-Provence.

Galanidou N. 2000. Patterns in Caves: Foragers, Horticulturists, and the Use of Space. *J. Anthropological Archaeol.* 19: 243–275.

Gascoyne M. 1983. Trace-element partition coefficients in the calcite-water system and their paleoclimatic significance in cave studies. *J Hydrol.* 61: 213–222.

Gascoyne M. 1992. Palaeoclimate determination from cave calcite deposits. *Quat Scie Rev* 11: 609–632.

Genty D. 1992. Les Spéléothèmes du tunnel de Godarville (Belgique) – un exemple exceptionnel de concretionnement moderne – intéret pour l'étude de la cinétique de la précipitation de la calcite et de sa relation avec les variations d'environnement. *Speleochronos* 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. II* 1229–1236.

Genty D, Baker A, Barnes W. 1997a. Comparaison entre les lamines luminescentes et les lamines visibles annuelles de stalagmites. *C. R. Acad. Sci. Paris. Sciences de la terre et des planètes* 325: 193–200.

Genty D, Baker A, Massault M, *et al*. 2001a. Dead carbon in stalagmites: carbonate bedrock paleodissolution vs. ageing of soil organic matter. Implications for 13C variations in speleothems. *Geochim Cosmochim Acta* 65: 3443–3457.

Genty D, Baker A, Vokal B. 2001b. Intra- and inter-annual growth rate of modern stalagmites. *Chem. Geol.* 176: 191–212.

Genty D, Dauphin Y, Deflandre G, Quinif Y. 1997b. Exemples de particules d'origine anthropique piégées dans les lamines de croissance de stalagmites – Intérêt pour la reconstitution des environnements humains anciens [Examples of anthropogenic particles trapped into stalagmite growth laminae – Interest for the study of prehistoric human activity.]. *Quaternaire* 8: 149–157.

Genty D, Deflandre G. 1998. Drip flow variations under a stalactite of the Père Noël cave (Belgium). Evidence of seasonal variations and air pressure constraints. *J. Hydrol.* 211: 208–232.

Genty D, Labuhn I, Hoffmann G, *et al*. 2014. Rainfall and cave water isotopic relationships in two South-France sites. *Geochim Cosmochim Acta* 131: 323–343.

Genty D, Massault M. 1997. Bomb 14C Recorded in Laminated Speleothems: Calculation of Dead Carbon Proportion. *Radiocarbon* 39: 33–48.

Genty D, Quinif Y. 1996. Annually laminated sequences in the internal structure of some belgian stalagmites – importance for paleoclimatology. J. *Sediment. Res.* 66: 275–288.

Gheco L, Tascon M, Gastaldi M, *et al*. 2019. Hidden paintings, forgotten histories: a micro–stratigraphic approach to study coated rock art. *Archaeol. Anthropol. Sci.* 11: 5037–5052.

Gradziński M, Górny A, Pazdur A, Pazdur MF. 2003. Origin of black coloured laminae in speleothems from the Kraków-Wieluń Upland, Poland. *Boreas* 32: 532–542.

Gradziński M, Szulc J, Smyk B. 1997. Microbial agents of moonmilk calcification. In: Jeannin P-Y, ed. *Physical Speleology and Karst Geomorphology: Proceedings of the 12th International Congress of Speleology*, La Chaux-de-Fonds, pp. 275–278.

Heidenreich R, Hess W, Ban L. 1968. Structure of spherule and layers inferred from electron microscopy and X-ray diffraction. *J. Appl. Crystallogr.* 1: 1–19.

Hellstrom JC. 1998. Late Quaternary Palaeoenvironmental Records from the Geochemistry of Speleothems, North-West Nelson, New Zealand. Thèse de Doctorat, Research School of Earth Sciences, Australian National University, Canberra.

Hellstrom JC, McCulloch MT. 2000. Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem. *Earth Planet. Sci. Lett.* 179: 287–297.

Huang Y, Fairchild IJ. 2001. Partitioning of Sr2+ and Mg2+ into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65: 47–62.

Huang Y, Fairchild IJ, Borsato A, *et al*. 2001. Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chem. Geol.* 175: 429–448.

Jeannet M. sous presse. La microfaune de la Grotte Mandrin. Son implication dans l'environnement et la biostratigraphie. In: Slimak L, Giraud Y, Metz L, Yvorra P, eds. *Des derniers néandertaliens aux premiers hommes modernes en France méditerranéenne*. *Les données de la Grotte Mandrin à Malataverne, Artisanats & Territoires 3*. Aix-en-Provence.

Johnson K, Hu C, Belshaw N, Henderson G. 2006. Seasonal trace-element and stable-isotope variations in a Chinese speleothem: The potential for high-resolution paleomonsoon reconstruction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 244: 394–407.

Karkanas P, Goldberg P. 2010. Chapter 23–Phosphatic Features. In: Stoops G, Marcelino V, Mees F, eds. *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths*. Elsevier, pp. 521–541.

Karkanas P, Shahack-Gross R, Ayalon A, *et al*. 2007. Evidence for habitual use of fire at the end of the Lower Paleolithic: Site-formation processes at Qesem Cave, Israel. *J. Hum. Evol*. 53: 197–212.

Koç K, Kosun E, Cheng H, Demirtas F, Lawrence Edwards R, Fleitmann D. 2020. Black carbon traces of human activities in stalagmites from Turkey. *J. Archaeol. Sci*. 123: 105255.

Kuczumow A, Genty D, Chevallier P, Nowak J, Florek M, Buczyńska A. 2005. X-ray and electron microprobe investigation of the speleothems from Godarville tunnel. *X-Ray Spectrom*. 34: 502–508.

Kuczumow A, Genty D, Chevallier P, Nowak J, Ro CU. 2003. Annual resolution analysis of a SW-France stalagmite by X-ray synchrotron microprobe analysis. *Spectrochim. Acta, Part B*. 58: 851–865.

Liñán C, Ojeda L, Benavente J, del Rosal Y, Vadillo I, Carrasco F. 2020. Coupling air temperature records and gravimetric data to interpret ventilation patterns in a Mediterranean karstic system (Nerja-Pintada caves, southern Spain). *Sci. Total Environ.* 730: 139147.

Lorens RB. 1981. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 45: 553–561.

Macphail RI, Goldberg P. 2010. Chapter 26–Archaeological Materials. In: Stoops G, Marcelino V, Mees F, eds. *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths*. Elsevier, pp. 589–622.

March RJ, Lucquin A, Joly D, Ferreri JC, Muhieddine M. 2014. Processes of Formation and Alteration of Archaeological Fire Structures: Complexity Viewed in the Light of Experimental Approaches. *J. Archaeol. Method Theor.* 21: 1–45.

Martínez-Pillado V, Aranburu A, Arsuaga J, *et al*. 2014. Upper Pleistocene and Holocene palaeoenvironmental records in Cueva Mayor karst (Atapuerca, Spain) from different proxies: speleothem crystal fabrics, palynology, and archaeology. *Int. J. Speleol.* 43: 1–14.

Martínez-Pillado V, Aranburu A, Yusta I, Stoll H, Arsuaga JL. 2010. Clima y ocupaciones en la Galería de Estatuas (Atapuerca, Burgos) en los últimos 14.000 años: Relatos de una estalagmita. *MUNIBE (Antropologia-Arkeologia)* 61: 89–102.

Menut D, Fichet P, Lacour J-L, Rivoallan A, Mauchien P, 2003. Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples. *Appl. Opt.* 42: 6063–6071.

Motto-Ros V, Gardette V, Sancey L, *et al*. 2020. LIBS-Based Imaging: Recent Advances and Future Directions. *Spectrosc.* 35: 34–40.

Nagra G, Treble PC, Andersen MS, Bajo P, Hellstrom J, Baker A. 2017. Dating stalagmites in mediterranean climates using annual trace element cycles. *Nature Scientific Reports* 7: 1–12.

Nagra G, Treble PC, Andersen MS, Fairchild IJ, Coleborn K, Baker A. 2016. A post-wildfire response in cave dripwater chemistry. Hydrol. Earth Syst. Sci. 20: 2745–2758.

Pawlyta M, Hercman H. 2016. Transmission Electrion Microscopy (TEM) as a Tool for Identification of Combustion Products: Application to Black Layers in Speleothems. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 86: 237–248.

Perrette Y, Poulenard J, Saber AI, *et al*. 2008. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in stalagmites: Occurrence and use for analyzing past environments. *Chem. Geol.* 251: 67–76.

Renault P. 1987. Phénomènes karstiques. In: *Géologie de la préhistoire*. Paris : géopré, pp. 169–196.

Renault P, Brunet J. 1981. Les variations de la pCO2 dans les grottes des Pyrénées centrales — Grottes de Moulis et de Niaux (Ariège). *Spelunca Mémoires* 11: 5–18.

Roberts MS, Smart PL, Baker A. 1998. Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth Planet. Sci. Lett.* 154: 237–246.

Roebroeks W, Villa P. 2011. On the earliest evidence for habitual use of fire in Europe. *PNAS* 108: 5209–5214.

Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. 2005. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon* 43: 1731–1742.

Scroxton N, Burns S, Dawson P, Rhodes JM, *et al*. 2018. Rapid measurement of strontium in speleothems using core-scanning micro X-ray fluorescence. *Chemical Geology* 487: 12–22.

Shahack-Gross R, Ayalon A. 2013. Stable carbon and oxygen isotopic compositions of wood ash: an experimental study with archaeological implications. *J. Archaeol. Sci*. 40: 570–578.

Shahack-Gross R, Ayalon A, Goldberg P, Goren Y, Ofek B, Rabinovich R, *et al.* 2008. Formation processes of cemented features in karstic cave sites revealed using stable oxygen and carbon isotopic analyses: A case study at middle paleolithic Amud Cave, Israel. *Geoarchaeology* 23: 43–62.

Shen C-C, Lin K, Duan W, *et al*. 2013. Testing the annual nature of speleothem banding. *Nature Sci. Rep*. 3: 1–5.

Slimak L. 2004. Les dernières expressions du Moustérien entre Loire et Rhône. Thèse de Doctorat, Université de Provence, Aix-en-Provence.

Slimak L, Belkacem D, Belles F, *et al*. 2017. Installations de la fin du Paléolithique moyen de la Grotte Mandrin, Malataverne, (Drôme). Fouille programmée triennale 2015–2017. Rapport de synthèse. Service Régional de l'Archéologie Auvergne Rhône-Alpes.

Slimak L, Giraud Y, Metz L, Yvorra P, eds. sous presse. Des derniers néandertaliens aux premiers hommes modernes en France méditerranéenne. Les données de la Grotte Mandrin à Malataverne, Artisanats & Territoires 3. Aix-en-Provence.

Sorensen AC. 2017. On the relationship between climate and Neandertal fire use during the Last Glacial in south-west France. *Quat. Int.* 436: 114–128.

Stoll HM, Müller W, Prieto M. 2012. I-STAL, a model for interpretation of Mg/Ca, Sr/Ca and Ba/Ca variations in speleothems and its forward and inverse application on seasonal to millennial scales. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 13: 1–27.

Stoops G. 2010. Chapter 1–Micromorphology as a Tool in Soil and Regolith Studies. In: Stoops G, Marcelino V, Mees F, eds. *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths*. Elsevier, pp. 1–13.

Tesoriero AJ, Pankow JF. 1996. Solid solution partitioning of Sr2+, Ba2+, and Cd2+ to calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60: 1053–1063.

Théry-Parisot I, Chabal L, Costamagno S 2008. Taphonomie de la combustion des résidus organiques et des structures de combustion en contexte archéologique. In: Théry-Parisot I, Chabal L, Costamagno S, eds. *Actes de la table ronde du Centre d'Études Préhistoire, Antiquité, Moyen Âge – UMR 6130, Palethnologie*.

Treble P, Shelley JMG, Chappell J. 2003. Comparison of high resolution sub-annual records of trace elements in a modern (1911–1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia. *Earth Planet. Sci. Lett*. 216: 141–153.

Treble PC, Chappell J, Shelley JMG. 2005. Complex speleothem growth processes revealed by trace element mapping and scanning electron microscopy of annual layers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69: 4855–4863.

Treble PC, Fairchild IJ, Griffiths A, *et al*. 2015. Impacts of cave air ventilation and in-cave prior calcite precipitation on Golgotha Cave dripwater chemistry, southwest Australia. *Quat. Sci. Rev.* 127: 61–72.

Vadillo JM, Vadillo I, Carrasco F, Laserna JJ. 1998. Spatial distribution profiles of magnesium and strontium in speleothems using laser-induced breakdown spectrometry. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 361: 119–123.

Vandevelde S. 2019. Y'a pas de suie sans feu ! Étude microchronologique des concrétions fuligineuses. Étude de cas : le site paléolithique de la Grotte Mandrin (France). Thèse de Doctorat, Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, Paris.

Vandevelde S, Brochier JÉ, Petit C, Slimak L. 2017. Establishment of occupation chronicles in Grotte Mandrin using sooted concretions: rethinking the Middle to Upper Paleolithic transition. *J. Hum. Evol.* 112: 70–78.

Vandevelde S, Brochier JÉ, Desachy B, Petit C, Slimak L. 2018. Sooted concretions: A new Micro-chronological Tool for High Temporal Resolution Archaeology. *Quat. Int.* 474: 103–118.

Vandevelde S, Brochier J, Slimak L. 2019. Couche archéologique, sol archéologique et films de suie pariétaux : une approche microchronologique de l'occupation des cavités. *Archéologie, société et environnement* 19(1): 1–15.

Vandevelde S, Genty D, Brochier JÉ, Petit C, Slimak L. 2020. Des concrétions fuligineuses dans des contextes archéologiques variés : quel potentiel informatif ? *Géomorphologie : relief, processus, environnement* 26(4): 241–254.

Vansteenberge S, de Winter NJ, Sinnesael M, Xueqin Z, Verheyden S, Claeys P. 2020. Benchtop μXRF as a tool for speleothem trace elemental analysis: Validation, limitations and application on

an Eemian to early Weichselian (125–97ka) stalagmite from Belgium. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 538: 109460.

Verheyden S, Keppens E, Fairchild IJ, McDermott F, Weis D. 2000. Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: implications for paleoclimate reconstructions. *Chem. Geol.* 169: 131–144.

Wassenburg JA, Riechelmann S, Schröder-Ritzrau A, *et al.* 2020. Calcite Mg and Sr partition coefficients in cave environments: Implications for interpreting prior calcite precipitation in speleothems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 269: 581–596.

Wattez J. 1988. Contribution à la connaissance des foyers préhistoriques par l'étude des cendres. *Bulletin de la Société préhistorique française* 85: 352–366.

Weissner PW. 2014. Embers of society: Firelight talk among the Ju/'hoansi Bushmen. *PNAS* 111: 14027–14035.

Citation de l'article : Vandevelde S, Lacour J-L, Quéré C, Marie L, Petit C, Slimak L. 2021. Identification du rythme annuel de précipitation des carbonates pariétaux pour un calage micro-chronologique des occupations archéologiques pyrogéniques : cas de la Grotte Mandrin (Malataverne, Drôme, France), *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 192: 9.