

Geochemische analyses van de kleihoudende opvullingen in de grot Baume Obscure n°1 van de toeristische grot de la Madeleine (Saint Remèze - Ardèche, Frankrijk)

Door:
Joël Jolivet

Onderzoeker met rust - UMR 7300 ESPACE, Université de Nice-Sophia-Antipolis et CNRS, Département de Géographie.
Lid van de G.A.S.O.i.L. - Groupement Associatif des Spéléologues d'Ornac, Issirac et La Bastide de Virac.

In het kader van een studie over de alterieten (Jolivet en Graillot, 2019), zijn in de grotte de la Madeleine talrijke kleihoudende afzettingen aangetroffen, die over het algemeen zand en grind bevatten. Deze accumulaties zijn zeer heterogeen verdeeld, en hun laagdikte varieert in de galerijen en putten waaruit dit onderaards geheel is samengesteld.

Zij zijn het gevolg van een transportproces door infiltratie van alteratieproducten vanuit de epikarst, afkomstig van de oude bodembedekkingen die op heden verdwenen of ontmanteld zijn, en van oude aanslibbingen verplaatst door uitwisselingen van karstisch- en rivierwater, gezien de nabijheid van de grot met de loop van de Ardèche. Hun transformatie is verlopen onder invloed van processen van degradatie en aggradatie.

De bedoeling is de analyses, bekomen door atomaire emissiespectrometrie (ICP-AES), te vergelijken aan de hand van de elementen waaruit de cartografische referentieterreinen bestaan, met de teruggevonden elementen in verschillende epikarstische depressies en holtes alsook in de hypogene endokarst. Daardoor kan men de verschillende chemische handtekeningen herkennen, waardoor we bepaalde geologische criteria kunnen toekennen aan tot nu toe onbekende stalen.

Geologische en morfologische context

De morfologie van de grotte de la Madeleine is samen te vatten als een geheel van grotten binnen breukstructuren, ontstaan vanaf het Boven-Krijt en verdergezet tijdens de pyreneo-provençale tectonische fases van het Paleogeen, voorafgaand aan een Oligocene ontspanningsfase waartijdens zich de zogenaamde gracht of fossé d'Alès heeft geopend, gevolgd door de alpiene compressiefase tijdens het Neogeen.

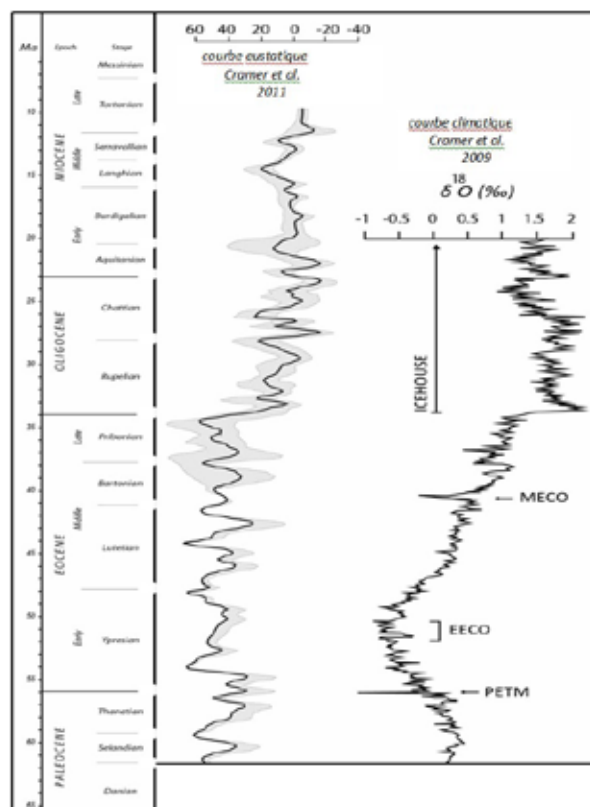
Het grottenstelsel ontwikkelt zich langs een grote zijschuivingsbreuk NO-ZW die de gorges de l'Ardèche aan weerszijden doorsnijdt, rond dewelke zich hoofdzakelijk NNW-ZZO en NNO-ZZW gerichte barsten enten. Het stelsel ligt binnen een kalksteenvolume uit het Laat-Barremien (N4 bU) van ongeveer 2.10^6 m^3 .

De uitgravingsfasen van de Ardèche canyon zijn nauw verbonden met deze van de grotte de la Madeleine, op zijn minst tijdens bepaalde perioden. De rivier ligt 75 meter onder het laagste punt van dit ondergrondse geheel, de baume du Filleul.

Te weten dat het Pliocene zeeniveau zich situeert op 65 m NGF te St Martin d'Ardèche, kan het hier enkel gaan om een speleogenese die samenvalt met de uitgravingsetappes van de Ardèche canyon tijdens het Vroeg- en Middel-Mioceen, onder invloed van de alpiene tectoniek gedurende het Neogeen. (Jolivet et al. 2008 & 2017)

Omstandigheden van de alteratie en analyses

Onder een tropisch tot subtropisch klimaat, zijn de perioden van het Boven-Krijt en het Paleogeen onderbroken door oceanische evenementen van anoxie (EAO), vermindering van de zuurstofconcentratie $\delta^{18}\text{O}$, die intense chemische alteraties veroorzaken van het continentale oppervlak, gepaard gaand met de evolutie van de oceanische circulaties (Donnadieu et al., 2016) en mogelijk van vulkanische activiteit van het Centraal Massief tijdens deze perioden.



Tabel 1: grafiek van eustatisch zeeniveau (Cramer et al., 2011) en klimaat (Cramer et al., 2009) tijdens het Cenozoïcum.

12 Stalen werden genomen binnen een altimetrisch gamma van 190 tot 140m NGF in diverse horizontale en verticale gangen.

De volgende tabellen tonen uitsluitend de geochemische samenstelling van de eluviale afzettingsproducten, aangetoond met ICP-AES analyses.

Hieruit blijkt een constante voor te komen in de resultaten van meerderheidselementen, minderheden en sporen, samengevat in onderstaande tabel.

%															ppm															Total éléments	SiO ₂	Altération
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Y	Nb	Ba	La	Ce	Eu	Yb	Th	de transition (ppm)	Al ₂ O ₃	chimique (%)			
61,9	1,0	16,6	6,5	0,1	1,0	1,2	0,3	2,4	0,2	26	15	149	113	20	57	30	141	81	36	28	394	51	107	2	3	15	449	3,3	81			

Analytisch gemiddelde van de 12 stalen uit de grotte de la Madeleine.

Silica (SiO₂) en alumina (Al₂O₃) vertonen een sterke proportie aan aluminosilicaat en kwarts, terwijl kaliumoxide (K₂O) de aanwezigheid van illiet onderlijnt.

De verhouding SiO₂/Al₂O₃ vertaalt de aanwezigheid van de kaoliniet et de smectiet. Een sterke vorm van chemische alteratie, gekoppeld aan het totaal van de transitie-elementen, en het zwakke gehalte aan kalk (CaO), onthullen evenementen van anoxie, waaronder het PETM (Paleocene-Eocene Thermal Maximum) en ECCO (Early Eocene Climatic Optimum), die zijn voorgekomen tijdens het Vroeg-Eoceen. (tabel 1)

De rythmieten in de salle du Chaos

Deze lemig-kleiïge sedimentatie is gestratificeerd in laagjes van verschillende dikte en afwisselend bruin-rood of wit gekleurd, dikwijls assengrijs getint.(figuur 1)

Deze indrukwekkende opvulling waarvan nog slechts een gedeelte tegen de wand van de galerij steunt, vertoont structuren van verplaatsing en verzakking als gevolg van fasen van uitdroging en verdichting. (Billaud, 1979)



Figuur.1: Rythmieten beneden in de salle du Chaos - grotte de la Madeleine (foto: Jolivet.J.)

Twee sedimenten uit de sequenties, een witte en een bruine, werden gestaald:

%															ppm															Total éléments	SiO ₂	Altération
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Y	Nb	Ba	La	Ce	Eu	Yb	Th	de transition (ppm)	Al ₂ O ₃	chimique (%)			
53,0	0,9	21,2	7,6	0,1	1,6	1,1	0,7	4,0	0,3	0,0	18	157	112	23	55	44	182	85	49	25	689	63	138	2	4	20	483	2,1	79			
<u>rythmite blanche</u>																																
64,2	1,1	15,4	6,5	0,1	0,8	1,1	0,5	1,8	0,2	12	15	148	120	24	59	26	124	87	38	30	348	52	106	2	4	14	460	3,5	82			
<u>rythmite brune</u>																																

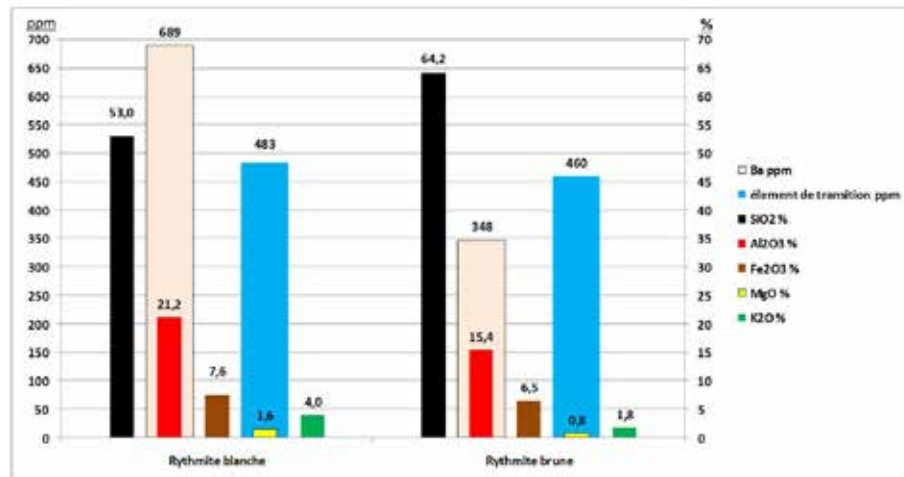
Zij vertonen gelijkaardige analytische karakteristieken als de andere stalen, behalve dat het witte rythmiet variaties vertoont voor zijn gehalte silica, alumina, kalium en vooral barium. (tabel 2)

Deze afwisselingen kunnen overeenstemmen met :

- Cyclothemmen die fysisch verschillende omstandigheden van sedimentatie kenmerken, eventueel gekoppeld aan een klimatologische periodiciteit, verwant aan hun ligging op minder dan 150 meter van de rivier Ardèche.

- Een nieuwe aanvoer van afbraakmateriaal die een belangrijke verandering kenmerkt in de sedimentaire cyclus, zoals bijvoorbeeld onder invloed van uitwisselingen tussen karstisch- en rivierwater.

- Een proces dat de chemische logica verstoort in functie van de turbulentie in het waterig milieu die, tijdens de decantatie van de colloïden, chemische processen zal bevorderen zoals de oplosbaarheid van barium, terwijl alumina onoplosbaar zijn, gevolgd door een aggradatie van klei, die tijdens zijn diagenese in gesloten ruimte ionen fixeert in zijn laagjesstructuur en elementen zoals barium en strontium mobiliseert.



Tabel 2 - Variaties van bepaalde chemische elementen in de rythmieten

Conclusie

Wegens haar spatiale structuur en haar positionering ten opzichte van de canyon van de Ardèche, kan de salle du Chaos van de grotte de la Madeleine zich in technische zin definiëren als een cycloon waarop zich een stelsel heeft geënt van stroomopwaartse galerijen (salles Haute Nord, des Sapins d'argile, du Mât) die de aankomst van karstisch water configureren. De stroomafwaartse galerijen daartegen (galeries de baume Lescure, de la Madeleine en baume du Filleul) vertonen een kennelijk dubbele functie als uitstroom- en verdwijnpunt. Daarop wijzen de stromingsveranderingen die hebben plaatsgevonden tussen de karstische watermassa's en deze van de rivier, gezien de nabijheid van de lokale watertafel uit die periode.

De sterkere hydrogeologische energieën veroorzaken een opeenvolging van turbulente stromen, die de in suspensie zijnde kleihoudende materie verspreiden in de gehele aquifeer, zoals blijkt uit de actuele opvulling van de gangen. De zwakkere energieën bevorderen een granulometrische klassering tussen de colloïden en het zand. Tussen twee sequenties van hydraulische rust vindt een intern stratificatieproces plaats van de sedimenten, die de indicator zijn van een vroegtijdige diagenetische origine.

De geochemische analyses kenmerken een periode van opwarming, die overeenstemt met de klimaatsverandering tussen de post-PETM tot het EECO, volgens de curve van (2009). Zij vertonen een sterke aangroei van elementen zoals Al_2O_3 en van transitie evenals van het alteratiepercentage, in tegenstelling tot dit van de CaO die bijdraagt tot de verzuring van het water tijdens dit evenement.

De producten van deze alteraties zijn afkomstig van de paleo-bodembedekkingen uit het Vroeg-Eoceen, geïnfiltrerd vanuit de epikarst en/of getransporteerd vanuit de stroomopwaartse voedingsbekkens van de Ardèche. Zij stammen klaarblijkelijk uit de oceanische evenementen van anoxie (EAO) van het Middel-Cenomanien en het Santonien. (Jolivet et al. 2019)

Bedanking

Aan Daniel Garcia (Mines- St Etienne) voor de geochemische analyses door ICP-AES..

Aan Erik Van den Broeck en Frédéric Giordan voor hun hulp bij de staalname.

Bibliografie

- BILLAUD Y. (1979) : Etude de la grotte de la Madeleine - plateau de St Remèze (07) - cadre général, morphologie, remplissage - DEA 1979, Université de Lyon 1 - 57p.
- CRAMER, B. S., TOGGWEILER, J., WRIGHT, J., KATZ, M. and MILLER, K. (2009): Ocean overturning since the Late Cretaceous: Inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation, *Paleoceanography*, 24(4), 2009
- DONNADIEU Y., PUCEAT E., MOIROUD M., GUILLOCHEAU F. & DECONINCK J-F. (2016). A better-ventilated ocean triggered by Late Cretaceous changes in continental configuration. *Nature Communications*, 7, Article number 10316. doi:10.1038/ncomms10316
- JOLIVET J., GRAILLOT D. (2019): Evolution des altérites du Crétacé supérieur à l'Eocène depuis la surface continentale vers l'endokarst - Régions des garrigues septentrionales du Gard et du sud Ardèche - HAL archives ouvertes - hal-01969515 version 1
- JOLIVET J., CHAPUIS H., RE-BAHUAUT J., GRAILLOT D., GUY B., VAN DEN BROECK E. (2017): Evolution paléogéographique du bassin d'Issirac (Gard, France) du Crétacé supérieur au Miocène inférieur - HAL archives ouvertes - hal-01612184 version 1
- JOLIVET J. et MARTIN C. (2008) - La morphologie karstique dans le canyon de la Cèze et sur le plateau de Méjannes-le-Clap (Garrigues nord, Gard, France) – Rapport avec l'évolution paléogéographique mio-pliocène. *Études de Géographie Physique*, n° XXXV, p.25-44. Verklarende woordenlijst

Verklarende woordenlijst

Alterieten

Geologische oppervlakteformaties en rotsen die ter plekke een fysische of chemische verwerking in hun mineraaldiagram hebben ondergaan, zonder daarbij verplaatst te zijn geweest.

Epikarst

Zeer poreuze, verweerde zone nabij de oppervlakte of aan het contactpunt tussen de bodem en de kalksteenrots.

Hypogene endokarst

Onderaardse karstische vormen, veroorzaakt door water van diepliggende origine.

Oceanische evenementen van anoxie of EAO

Grote, snelle en kortstondige wereldwijde klimaatveranderingen waarbij de stijgende temperatuur een drempelwaarde heeft bereikt, waardoor de gashydraten op de zeebodem onstabiel werden, zodat grote hoeveelheden methaan in de atmosfeer terecht kwamen en het eustatisch zeeniveau is gestegen. Dit ging gepaard met een vermindering van de zuurstofconcentratie $\delta^{18}O$, die intense chemische alteraties veroorzaken van het continentale oppervlak, een massa-extinctie van de fauna en grote veranderingen bij de zoogdieren op het land. De hogere concentratie CO_2 in de atmosfeer leidde tot de verdwering binnen de zoogdieren.

Twee bekende EAO's zijn PETM en EECO.

PETM en EECO

Twee grote EAO's evenementen. Het PETM (Paleocene-Eocene Thermal Maximum) of ETM1 (Eocene thermal maximum) vond 55.8 miljoen jaar geleden plaats op de overgang Paleoceen-Eoceen. De gemiddelde temperatuur op Aarde was tijdens de laatste miljoenen jaren van het Paleoceen gestegen en lag al hoger dan op heden. Tijdens het PETM steeg de gemiddelde temperatuur in 20.000 jaar met nog eens 7 graden, één van de snelste en grootste klimaatsveranderingen uit de geschiedenis.

Deze warme periode zou tijdens het Vroeg-Eoceen haar hoogtepunt bereiken als het EECO (Early Eocene Climatic Optimum), dat 56 tot 46 miljoen jaar geleden plaatsvond. De temperatuur van het oceaanwater was toen meer dan 10 graden warmer dan tegenwoordig.

Uit de $\delta^{13}C$ -waarden blijkt dat het klimaat een periode van 30.000 tot 150.000 jaar nodig had om zich te herstellen. De meest aanmerkelijke manier waarop de extra kooldioxide weer uit de atmosfeer verdween, is een toename van de fotosynthese. In het warmere klimaat en door de hogere CO_2 -concentratie groeiden meer planten en algen die koolstof in de vorm van organisch materiaal terugbrachten naar de zeebodem. Het warme en natte klimaat zorgde ook voor een grotere erosiesnelheid. Bewijs voor een hogere biologische activiteit is gevonden in de vorm van biogeen barium.

Aggradatie

Voor klei is dit een evolutie bestaande uit het vasthouden van ionen en een reorganisatie van de laagjesstructuur die subverticaal opbouwt.

Deze vindt plaats wanneer de stijging van de watertafel ongeveer gelijk is aan de sedimentaanvoer, dit in tegenstelling tot de processen progradatie en retrogradatie, waarbij de sedimentaanvoer groter respectievelijk kleiner zijn.

Atomaire-emissiespectrometrie of AES

Kwantitatieve analytische techniek waarbij men de elementen-samenstelling van een staal kan vaststellen door ontleding van het licht-spectrum dat door een atoom, ion of molecuul wordt uitgezonden wanneer het van hogere naar lagere energietoestand gaat.

Een praktische methode daarvan is Inductief gekoppelde plasmaspectrometrie of juister ICP-AES, een chemische analyse waarbij men simultaan nagenoeg de gehele dosering van de elementen binnen een monster kan bepalen.

Transitie-element

Chemische elementen waarvan de atomen een incomplete onderlaag van elektronen bezitten.

Cyclothemmen

Kleine, herhaalde cycli van sedimentatie.

Eluviaal niveau

Bodemniveau waarin een uitwassing heeft plaatsgevonden.