



HAL
open science

Caractérisation et calibration des flux organiques sédimentaires dérivant du bassin versant et de la production aquatique (Annecy, Le Petit Lac). Rôles respectifs de l'Homme et du Climat sur l'évolution des flux organiques au cours des 6000 dernières années

Hervé Noël

► To cite this version:

Hervé Noël. Caractérisation et calibration des flux organiques sédimentaires dérivant du bassin versant et de la production aquatique (Annecy, Le Petit Lac). Rôles respectifs de l'Homme et du Climat sur l'évolution des flux organiques au cours des 6000 dernières années. Géologie appliquée. Université d'Orléans, 2001. Français. NNT : . tel-00001635

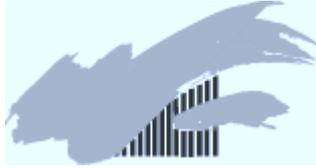
HAL Id: tel-00001635

<https://theses.hal.science/tel-00001635>

Submitted on 6 Sep 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



THÈSE
PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

par

Hervé NOËL

Discipline: Sciences de l'Univers

Spécialité: Pétrographie et Géochimie Organiques

**Caractérisation et calibration des flux organiques sédimentaires
dérivant du bassin versant et de la production aquatique (Annecy, le Petit Lac)
- Rôles respectifs de l'Homme et du Climat sur l'évolution des flux organiques au
cours des 6000 dernières années -**

Soutenue publiquement le 07 décembre 2001 devant le jury composé de :

Mme E. LALLIER-VERGES	Dir. de thèse	Dir. de Recherche au CNRS, Orléans
M. M. MAGNY	Rapporteur	Dir. de Recherche au CNRS, Besançon
M. C. DI GIOVANNI	Rapporteur	Maitre de Conf., Tours
Mme F. GASSE	Examineur	Dir. de Recherche au CNRS, CEREGE, Aix-Marseille
M. J.L. de BEAULIEU	Examineur	Dir. de Recherche au CNRS, Marseille-S ^t Jérôme)
M. J-R. DISNAR	Invité	Dir. de Recherche au CNRS, Orléans
M. F. BERTHIER	Invité	Ingénieur BRGM
M. G. GUILLAUMET	école doctorale	Professeur, Orléans

Résumé :

Le calcul des flux organiques dérivant du bassin versant et de la production lacustre du Petit Lac d'Annecy a été réalisé sur une carotte sédimentaire recouvrant les 6000 dernières années, en combinant deux méthodes analytiques : l'une pétrographique (palynofaciès) et l'autre géochimique (pyrolyse Rock Eval). La calibration des marqueurs organiques a été effectuée en caractérisant les différents types de matière organique (MO) sur leurs sites de production (colonne d'eau, substrats géologiques et pédologiques du bassin versant).

L'évolution des marqueurs organiques a permis de montrer que l'on pouvait scinder les derniers 6000 ans en deux périodes durant lesquelles l'Homme a influé ou non sur les apports sédimentaires organiques.

- Du Néolithique final jusqu'au milieu du Moyen-âge, l'action de l'Homme sur le couvert végétal - déforestations et mises en culture - n'a pas de conséquence directe sur les variations des flux sédimentaires organiques que l'on estime directement dépendantes des fluctuations climatiques.

- A partir de 1100 cal. AD, période correspondant à l'implantation monastique dans les Alpes, on observe une augmentation des flux sédimentaires allochtones, qui passent du simple au quadruple et qui coïncident avec une phase intense de déforestation et de mise en culture. C'est également le cas des flux de MO d'origine lacustre soulignant ainsi l'impact de l'Homme sur le niveau trophique du lac.

Bien que l'impact de l'Homme soit important à partir de 1100 cal. AD, les flux organiques entre 1100 cal. AD et aujourd'hui varient également en fonction des variations climatiques du Petit Age Glaciaire. C'est en particulier le cas des flux de MO lacustre, sensibles aux variations de température et/ou à la luminosité. Les minima de production lacustre coïncident précisément avec les minima d'activité solaire (*Wolf, Maunder, Dalton et Spörer*). Les mêmes concordances entre production lacustre et activité solaire sont observées de 3800 cal. BC à 1100 cal. AD.

mots clés

sédiments lacustre, Holocène, paléoclimat, impact anthropique, flux sédimentaire, matière organique, petit age glaciaire, activité solaire.

Abstract :

The calculation of organic fluxes deriving from both the catching area and the sedimentation basin has been realized by the mean of a combined petrographic (palynofacies) and pyrolytic (Rock Eval) approach, on a core sampled in the center of Annecy lake (Petit Lac) recovering the six last millenia. The calibration of sedimentary organic markers has been possible by studying with the same methods, the different types of organic matter on the sites where they are produced (water column, geological substratum and soils from the catching area).

The evolution of the organic markers allowed to show that the six last millenia could be separated into two main periods of sedimentation during which Humans have influenced or have not influenced the sedimentary organic supplies.

- From the upper Neolithic to the Middle-Age, the action of Humans on the forest cover does not seem to act directly on the variations of the organic sedimentary fluxes which are mostly dependent on the climatic variations.

- From 1100 cal. AD, period of the monastic installation in the French Alps, the allochthonous sedimentary fluxes increase by a factor of 4, corresponding to the intense phase of forest clearings and cultures. This is also the case for the autochthonous organic fluxes underlining that the Human activity may also have an impact on the variations of the trophic level of the lake.

Although the Human impact mostly marks this last period of sedimentation, the organic fluxes, between 1100 cal. AD and nowadays, are also under the control of the natural climatic variations. This is particularly marked during the Little Ice Age for the aquatic organic fluxes, sensitive to the variations of temperature and luminosity. The lowest lacustrine productions coincide precisely with the minimums of solar activity (*Wolf, Maunder, Dalton et Spörer*). Similar concordances also occur from 3800 cal. BC to 1100 cal. AD.

Key-words

Lacustrine sediments, Holocene, paleoclimate, human impact, sedimentary flux, organic matter, Little Ice Age, solar activity.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAP. I - METHODOLOGIE- LA PYROLYSE ROCK-EVAL (RE) -	12
I-1- Rappel sur les paramètres RE et sur leur utilisation dans les sédiments	12
I-2- Méthodologie et validation des paramètres RE utilisés dans cette étude	16
CHAP. II - ETUDE DU BASSIN VERSANT-	40
II-1- Présentation du site	40
II-2- Stratégie de prélèvement	47
II-3- Etude géochimique par pyrolyse Rock-Eval	48
II-4- Etude pétrographique de la Matière Organique	65
II-5- Conclusion	97
CHAP. III – ETUDE DU BASSIN DE SEDIMENTATION	101
III-1- Présentation du lac	101
III-2 Etude des sédiments dans la colonne d'eau	103
III-2-1 Pièges à particules, emplacement et récoltes	103
III-2-2 Étude géochimique par pyrolyse Rock-Eval	105
III- 2-3 Étude pétrographique de la Matière Organique	116
III-2-4 Minéralisation et évolution saisonnière de la matière organique dans la colonne d'eau	135
III-3- Etude des sédiments lacustres	152
III-3-1- Présentation de la carotte	152
III-3-2- Etude géochimique par pyrolyse Rock-Eval	163
III-3-3- Etude pétrographique de la Matière Organique	172
III-3-4- Dégradation et calcul des flux organiques lacustres et terrestres	190
CHAP.IV - DISCUSSION GENERALE : IMPACT DE L'HOMME ET / OU DU CLIMAT SUR LES VARIATIONS DE FLUX ORGANIQUE SEDIMENTAIRE DURANT LES 6000 DERNIERES ANNEES	220
IV-1- Impact de l'Homme sur l'évolution des flux sédimentaires	220
IV-1-1- Définition des marqueurs organiques	220
IV-1-2- Confrontation des marqueurs organiques avec les pollens	221
IV-1-3- Confrontation des marqueurs organiques avec les minéraux magnétiques	228
IV-1-4- Discussion sur l'impact de l'Homme dans les variations du milieu trophique lacustre enregistrées au cours des 6000 dernières années.	232
IV-2- Impact du climat sur l'évolution des flux organiques sédimentaires	238
IV-2-1- Relation entre le climat et les variations de flux organique au cours du dernier millénaire :	238
IV-2-2- Relation entre le climat et les variations de flux organique de 6000 cal. BP à 850 cal. BP	245
IV-2-3- Étude préliminaire de la cyclicité du signal organique sédimentaire	254
CONCLUSION GENERALE	258
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	266

- Introduction -

Problématique scientifique

Un des intérêts suscités par l'étude des sédiments lacustres réside dans le fait qu'ils renferment des informations sur les climats anciens et leur évolution au cours du temps. Les taux de sédimentation élevés dans les lacs permettent d'appréhender des variations climatiques de courte durée. Parmi les constituants les plus sensibles aux variations climatiques, se trouve la Matière Organique (MO) sédimentaire, résidu résistant de la MO vivante (essentiellement d'origine végétale). Des études antérieures ont mis en évidence que des variations quantitatives et qualitatives de l'enregistrement organique sédimentaire pouvaient être liées aux évolutions respectives des biomasses du lac et de son bassin versant, elles-mêmes sous influence directe du climat. Au cours du Quaternaire, les crises climatiques telles que les transitions drastiques Glaciaire-Interglaciaire sont particulièrement visibles dans la composition pétrographique et géochimique de la MO sédimentaire lacustre (Bertrand *et al.*, 1992; Gasse *et al.*, 1994; Sifeddine *et al.*, 1995; Meyers & Lallier-Vergès, 1999). La MO sédimentaire apparaît également sensible aux variations climatiques d'amplitude millénaire, comme celles de l'Holocène (Lallier-Vergès *et al.*, 1993; Sifeddine *et al.*, 1996) et même aux variations saisonnières (Hollander *et al.*, 1990).

Dans ce contexte général, un programme de recherche a été entrepris par E. Lallier-Vergès (Orléans) dans le cadre du programme CLIMASILAC¹. Il concernait des sédiments, prélevés tous les 5 cm, recouvrant les mille dernières années du lac d'Annecy. Les premiers résultats obtenus indiquaient que la composition de la matière organique évolue en fonction de variations climatiques d'ordre séculaire (Buillit *et al.*, 1997, Fig.1). L'alternance de périodes "chaudes" et "froides" s'exprime respectivement par la domination relative de la MO sédimentaire issue de la production du bassin lacustre (essentiellement algale et bactérienne) par rapport à celle du bassin versant (essentiellement constituée de végétaux supérieurs). Ainsi, durant les périodes "chaudes", les températures plus élevées seraient favorables au développement de la biomasse lacustre et les conditions plus "sèches" limiteraient les apports pédologiques provenant du bassin versant, ce système étant inversé durant les périodes "froides" et "humides". Par ailleurs, l'observation des fractions organiques d'origine terrestre semblait indiquer une variation qualitative et quantitative au cours du temps difficile à déterminer.

Cette interprétation étant basée sur une quantification relative entre MO lacustre et terrestre d'échantillons peu contraints chronologiquement, les auteurs ne pouvaient pas proposer d'hypothèse réelle concernant l'impact quantitatif du climat sur l'une ou l'autre des fractions organiques prise de façon indépendante (terrestre ou lacustre).

¹ Le programme CLIMASILAC (1994-2000) est un programme international financé pro parte par le Conseil Régional Rhône-Alpes, la Communauté de Communes (Syndicat du Lac) et le BRGM.

Par ailleurs, Buillit *et al.* (1997) ont montré également un impact probable de l'Homme industriel sur le signal organique du dernier siècle. L'influence de l'anthropisation sur le signal organique sédimentaire d'autres lacs (lac du Bouchet, Hte Loire; âge du Bronze) avait déjà été suggérée, notamment par Sifeddine *et al.* (1996).

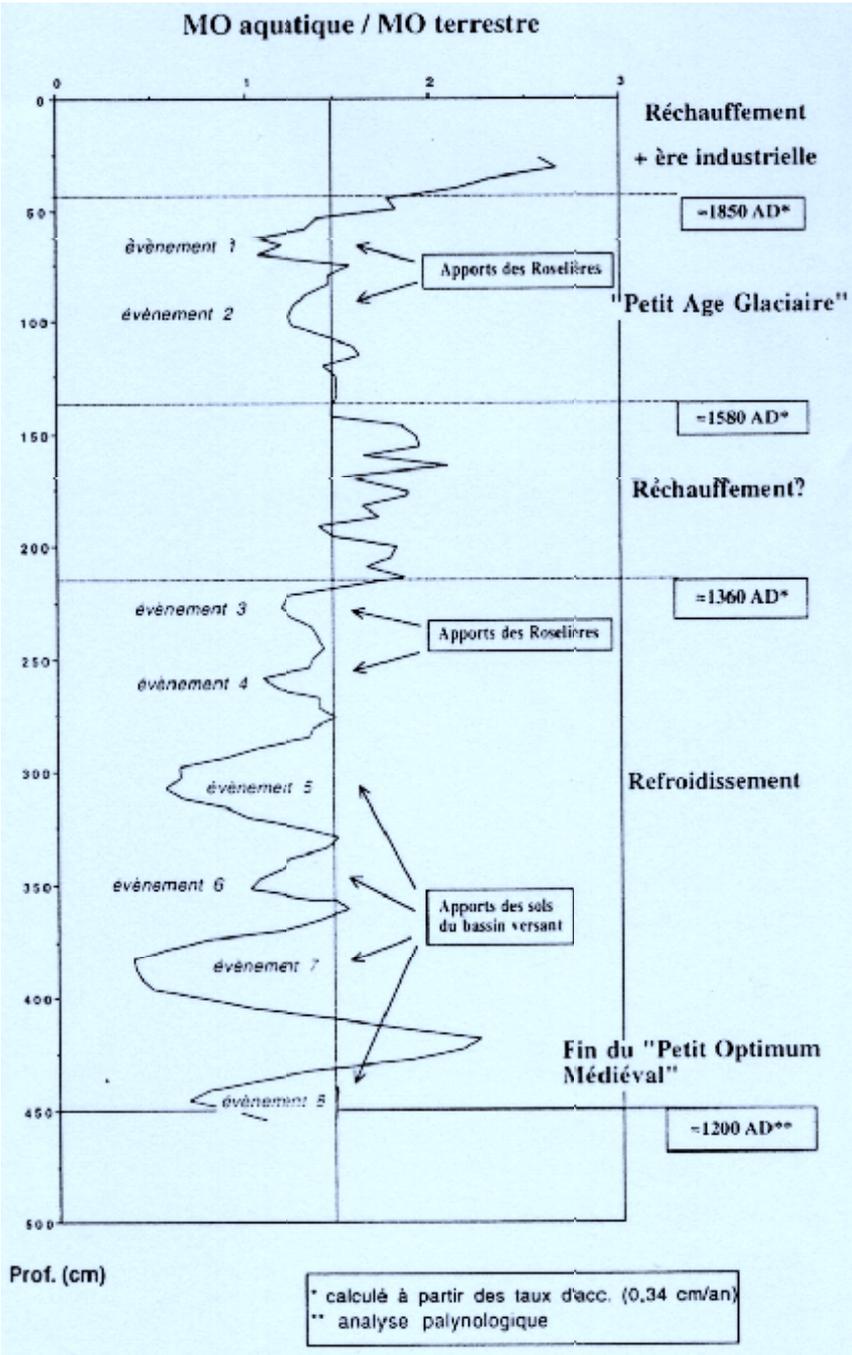


Fig.1 : Variation du rapport MO aquatique / MO Terrestre dans les sédiments du Petit Lac d'Annecy durant les 800 dernières années (d'après Buillit *et al.*, 1997).

Par conséquent, il apparaît fondamental aujourd'hui, dès lors que l'on étudie une période climatique récente, de chercher à discriminer les influences respectives de l'Homme et du Climat sur l'évolution du signal sédimentaire avant d'en interpréter les variations au cours du temps.

Pour tenter d'y répondre, il a été décidé :

1) de réaliser une quantification des matières organiques exprimées en flux sédimentaires au cours du temps, afin de renseigner à la fois sur les conditions d'ensoleillement et de température du passé mais aussi indirectement sur le régime des précipitations;

2) de calibrer les marqueurs organiques en menant une étude comparée des sédiments de trappes pour la MO aquatique et des sols du bassin versant pour la MO terrestre.

Ces recherches, menées également dans le cadre du programme CLIMASILAC, ont fait l'objet d'un travail de thèse dont les résultats principaux sont regroupés dans ce mémoire.

Cadre scientifique général du sujet

Les recherches menées sur le dernier Interglaciaire, c'est-à-dire l'Holocène, ont notamment pour objectif d'étudier la variabilité climatique naturelle existant au sein d'un épisode interglaciaire. Les études palynologiques ont permis de dresser une évolution globale du climat sur le continent européen depuis le Pléni-Glaciaire supérieur (Fig.2).

Durant le Préboréal et le Boréal, le climat est plus sec et chaud que durant le Tardi-glaciaire. L'Atlantique ancien qui leur fait suite, enregistre un accroissement accentué de la température, les conditions climatiques sont plus humides et c'est durant cette période que l'on atteint la période dite "Optimum Climatique de l'Holocène" au cours de laquelle la température moyenne peut être évaluée à +2° par rapport à aujourd'hui. Ensuite la température diminue et durant le dernier millénaire, les conditions climatiques apparaissent plus froides et humides. Dans le Jura et les Alpes (Fig.3), les variations des niveaux lacustres semblent être modulées par les variations climatiques et se corrèlent aux fluctuations du ^{14}C résiduel atmosphérique déterminé sur les cernes de croissance d'arbres (Magny, 1995a). Les variations du $\delta^{14}\text{C}$ peuvent être considérées, au moins durant les 5000 dernières années, comme directement dépendantes des variations de l'activité solaire (Oeschger & Beer, 1990). Cette concordance entre niveaux lacustres et $\delta^{14}\text{C}$ semble souligner le lien existant entre les variations climatiques et l'activité solaire durant les derniers millénaires. A Annecy, les résultats présentés par Magny et al., (2001) montre que l'augmentation du niveau du lac à 780 cal. BP correspond probablement au premier signe d'une période froide et humide ayant sévi dans nos régions entre le 15^èm et le début du 19^èm siècle : le Petit Age Glaciaire (PAG).

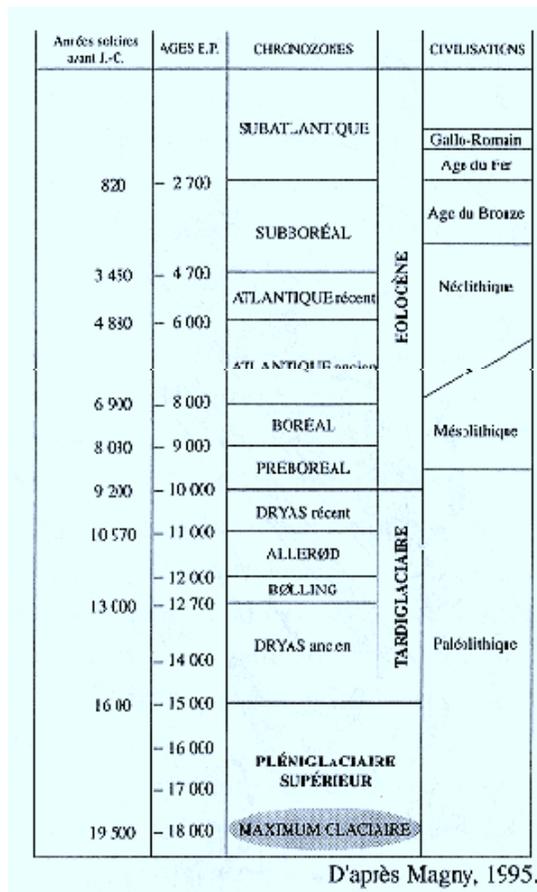


Fig.2 : Chronologie du Pléniglaciaire supérieur, du Tardiglaciaire et de l'Holocène

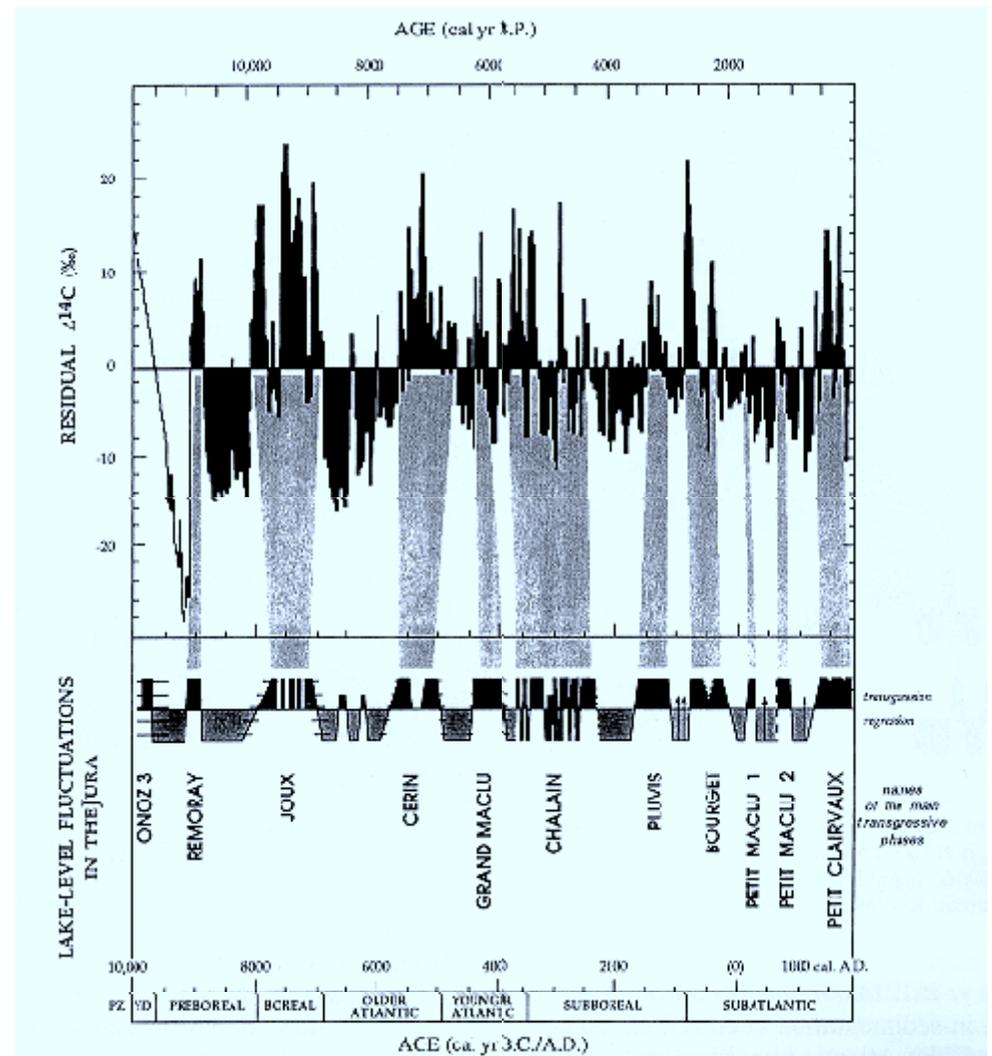


Fig.3 : Tentative de corrélation entre les variations du ^{14}C résiduel de l'atmosphère et les fluctuations du niveau des lacs dans le Jura (d'après Magny, 1995).

A partir du Néolithique final (Fig.2), l'influence de l'Homme commence à se ressentir. En effet, l'Homme se sédentarise; il passe d'une vie nomade faite de chasse et de cueillette à une vie sédentaire où l'agriculture émergente va jouer un rôle croissant dans la modification du milieu naturel. Une des premières conséquences est de fragiliser les sols et de les rendre plus facilement mobilisables. Par ailleurs, la suppression de l'enracinement profond des arbres et le tassement des sols défrichés et mis en culture contribuent à limiter l'infiltration de l'eau. L'augmentation du ruissellement qui en découle, joue un rôle important sur les débits des chenaux d'alimentation particulièrement en période de crue (Cosandey & Robinson, 2000).

Par exemple, Dearing (2000) montre que sur les 800 dernières années de sédimentation du Petit Lac d'Annecy, les apports sédimentaires d'origine allochtone, en particulier sous formes de crues, coïncident avec une augmentation croissante de la population et des mises en cultures des sols du bassin versant (Fig.4).

Il apparaît ici que si les précipitations hydriques ont un rôle moteur sur les apports organiques allochtones vers la cuvette lacustre, les flux organiques allochtones sont également dépendants de l'utilisation des sols du bassin versant par l'Homme.

De plus, d'après les travaux récents de Gay et Macaire, (1999), il apparaît que l'érosion mécanique des sols sous influence anthropique depuis l'Atlantique ancien s'accompagne également d'une augmentation de l'érosion chimique. La production algale étant dépendante des apports en substances nutritives dissoutes, tels que la matière organique, les phosphates et les nitrates, les activités humaines peuvent également induire des variations quantitatives de la production lacustre indépendante de l'activité climatique naturelle.

Pour autant, par analogie à ce que l'on observe aujourd'hui, et si l'on excepte la quantité de nutriments disponibles dans la colonne d'eau, la production de la biomasse algale est avant tout dépendante de l'intensité lumineuse, et secondairement de la température (Fig.5). De plus, les variations saisonnières de la production journalière dépendent davantage de la durée du jour que de l'intensité du rayonnement (Capblancq, 1995).

Un autre facteur agissant sur les flux de MO sédimentaires est lié à la dégradation de la MO dans la colonne d'eau (Fig.6), à l'interface eau-sédiment et dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire. En règle générale, la MO issue du bassin versant subit une oxydation limitée dans la colonne d'eau. Son transit préalable, au cours duquel elle a déjà pu être le siège d'un tel processus (dans le milieu pédologique et aérien), lui confère un certain caractère résistant. A l'opposé, la MO issue du bassin lacustre est livrée directement au milieu naturel après sa mort et subit une dégradation plus intense dans la colonne d'eau et dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire (Meyers et Ishiwatari, 1995). Durant ce stade dit de diagenèse précoce, la MO est soumise à une intense oxydation par des voies physico-chimiques (photo-oxydation), biochimiques (bactérien) et biophysiques (broutage par les consommateurs secondaires) qui peuvent conduire à sa minéralisation presque totale. A titre d'exemple, une étude réalisée sur le lac Michigan par Eadie *et al.*, (1984) a montré que l'on pouvait estimer à 83% la minéralisation de la MO produite dans la colonne d'eau (phyto-zooplankton). Ces processus de dégradation

conduisent à la dégradation des parties les plus métabolisables, tandis que les parties les plus résistantes (structures et/ou molécules) se sédimentent.

Il découle de ces observations que les variations de flux de MO sédimentaire, en particulier d'origine lacustre, peuvent être représentatives de la production primaire initiale mais également des taux de minéralisation changeant au cours du temps. Répondre à cette interrogation constitue également un préalable à nos études.

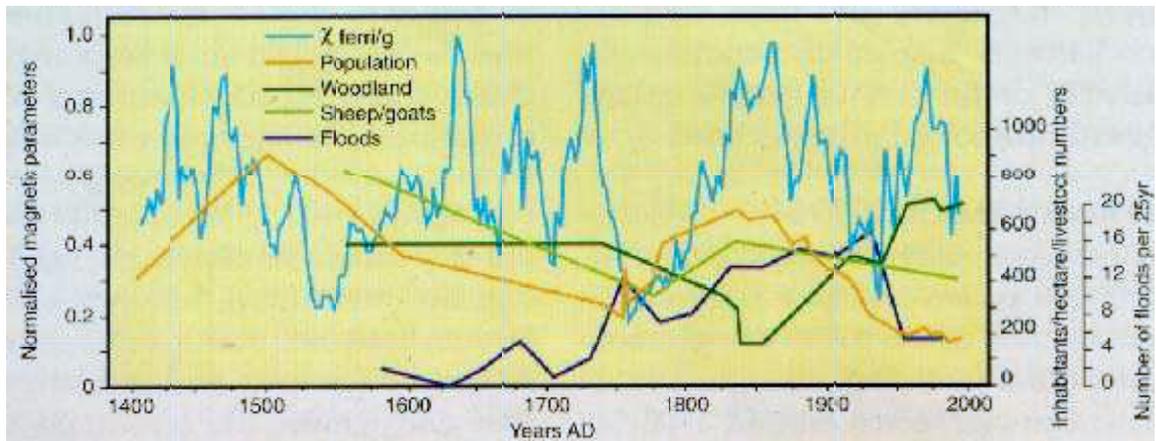


Fig.4 : Relation entre le paramètre magnétique de crue (χ_{ferri}) déterminé dans les sédiments du Petit Lac d'Annecy avec les données historiques concernant, la population, le nombre de têtes du bétail, la couverture forestière de la commune de Montmin, et la fréquence des crues recensées sur le bassin versant (d'après Dearing, 2000)

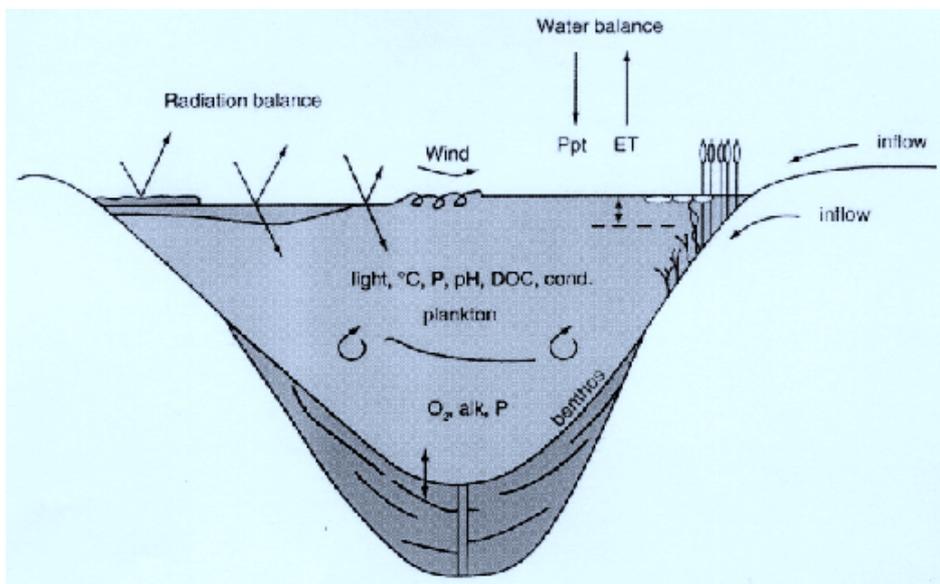


Fig.5 : Diagramme schématique présentant les principales réponses, physique, chimique et biologique des systèmes lacustres au forçage climatique (d'après Battarbee, 2000)

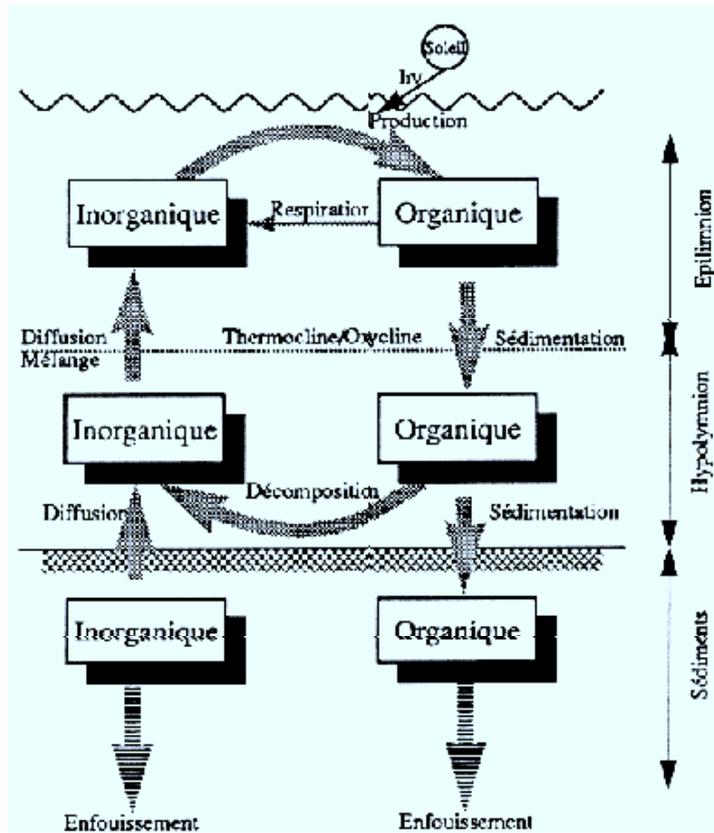


Fig.6 : Représentation idéalisée des transferts de matières liés aux cycles biologiques au sein d'un système lacustre stratifié (d'après Gaillard, 1995).

Un des aspects importants de ce travail a été de mettre au point une méthodologie permettant le calcul de flux sédimentaires, avec une haute résolution temporelle. Cela nécessitait une mise en oeuvre rapide et peu "gourmande" en matériel sédimentaire. Elle s'est basée sur un acquis méthodologique du laboratoire d'Orléans (technique des palynofaciès et appareil Rock-Eval), pour lequel une mise en lumière approfondie des résultats, de leur signification et de leurs limites, a été systématiquement réalisée. Cette approche méthodologique est en outre basée sur la confrontation des deux méthodes utilisées, méthodes pétrographiques et géochimiques, volontairement indépendantes.

Plan du mémoire

Le Chapitre I est d'ordre méthodologique et traite de l'appareil Rock-Eval 6 (RE6) utilisé dans cette étude. Cette partie fait le point sur les différences existantes entre les paramètres obtenus avec les appareils RE d'anciennes (RE2) et de nouvelles générations (RE6), ainsi que sur leurs limites de validité analytique. Les problèmes posés par le contenu carbonaté des échantillons analysés dans cette étude y sont également discutés.

Le chapitre II vise à déterminer, à partir de l'étude des différents substrats du bassin versant du lac d'Annecy, quels sont les paramètres pétrographiques et géochimiques discriminants de la MO allochtone; la caractérisation de ces paramètres devant nous servir de base à l'identification de leur origine dans les sédiments lacustres. Dans cette partie, une méthode d'approche permettant d'identifier dans les sols les MO provenant du substrat géologique sous-jacent et celles issues des incendies de forêt, est présentée.

Le chapitre III est le plus volumineux et concerne les sédiments proprement dits. Une première partie présente les résultats obtenus sur les sédiments de trappe, qui serviront à identifier les caractéristiques pétrographiques et géochimiques de la MO issue de la production lacustre. A cette occasion, l'évolution saisonnière des flux de MO lacustre et terrestre ainsi que l'impact de la dégradation dans la colonne d'eau sur la qualité pétrographique et géochimique et surtout sur la minéralisation de la MO entre la sortie de l'épilimnion et le fond du lac, seront abordés. Une dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des sédiments prélevés dans le Petit Lac d'Annecy. Elle vise 1) à identifier et à quantifier l'impact de la dégradation sur les paramètres pétrographiques et géochimiques des différentes MO à l'interface eau-sédiment et dans les premiers centimètres de la carotte sédimentaire et 2) d'établir les relations entre les paramètres géochimiques et pétrographiques permettant le calcul des flux organiques d'origine lacustre et terrestre et cela, à haute résolution (1 à 2 cm). Le calcul des flux étant établi, une première approche permettant d'évaluer les flux initiaux de production de la MO lacustre est proposée.

Le chapitre IV est consacré à une discussion sur les rôles respectifs de l'impact de l'Homme et du climat sur l'évolution des flux sédimentaires organiques du Petit Lac d'Annecy durant les 6000 dernières années. La

discussion est abordée en comparant l'évolution des flux de MO sédimentaire d'origine terrestre et lacustre avec l'étude des pollens et des minéraux magnétiques réalisés sur la même carotte sédimentaire respectivement par les équipes d'Marseille-S^t Jérôme (J.L. de Beaulieu) et de Liverpool (J. Dearing). L'impact du climat sur les flux de MO au cours des 6000 dernières années est discuté en comparant les marqueurs organiques définis avec i) les variations d'extension des glaciers alpins, ii) les variations du niveau des lacs jurassiens et alpins ainsi que iii) les fluctuations de l'activité solaire. En dernier lieu, les premiers résultats obtenus sur le traitement du signal des flux de MO sédimentaire d'origine lacustre et terrestre durant les 6000 dernières années et les premières interprétations qui en découlent, sont présentés..

Le chapitre V est consacré à la conclusion générale de cette étude et présente quelques perspectives.

- Chapitre I - -Méthodologie : La pyrolyse Rock Eval (RE) -

I-1- Rappel sur les paramètres RE et sur leur utilisation dans les sédiments.....	13
I-2- Méthodologie et validation des paramètres Rock-Eval utilisés dans cette étude.....	17
I-2-1- Définitions des paramètres déterminés avec le Rock-Eval 6	17
I-2-2 Validité des mesures obtenus avec le RE6, comparaison avec le RE2	22
a) Influence du poids et du volume d'échantillon analysé	22
b) Incertitude de la mesure.....	23
c) Quelques différences dans l'acquisition et le calcul des paramètres entre la RE2 et 6	26
I-2-3- Problèmes liés aux sédiments étudiés	27
a) Influence des carbonates sur le COT et l' IO_{CO_2}	29
b) Etude des sédiments avant et après décarbonatation.....	30
c) Problème lié à la rétention des hydrocarbures sur la matrice minérale en phase de pyrolyse.....	37

L'appareil utilisé durant cette étude a été le Rock-Eval 6 (RE6) dans sa version dite "turbo". Dernière évolution des RE, cet instrument a été développé conjointement par l'Institut Français du Pétrole (IFP) et Vinci technologie.

Les nouvelles fonctionnalités du RE6 procurent incontestablement des gains de précision sur la caractérisation des matières organiques (MO) sédimentaires. Cependant, ces nouveautés peuvent induire des différences quand on cherche à comparer les résultats avec ceux acquis avec des appareils d'ancienne génération. D'autres problèmes sont inhérents au matériel étudié. Le RE6 permet avec une grande souplesse d'adapter la détermination des paramètres de base (C Min, COT, IH, IO...), en fonction des matériaux étudiés. Dans cette étude, nous cherchons à caractériser des MO de sédiments récents, très carbonatés ce qui peut induire des incertitudes sur la détermination des paramètres de base liées au choix d'intégrer le CO₂ dans le calcul du carbone organique ou minéral.

Afin de cerner d'éventuels problèmes, ce chapitre a été articulé en trois parties d'ordre analytique, faisant suite à une brève introduction consacrée à un rappel sur la signification des différents paramètres RE communément utilisés dans l'étude des sédiments. Cette introduction a pour but de mettre en évidence les problèmes de discrimination des différentes sources de MO (autochtone et allochtone) des sédiments lacustres à l'aide du seul appareil RE.

La première partie analytique consistera à présenter le principe du RE6, ses méthodes de détermination et de calcul des paramètres de base tels qu'ils ont été définis par Lafargue et al. (1998) et utilisés dans cette étude. La deuxième partie permettra de discuter de la validité des mesures et de la comparaison des méthodes de détermination des paramètres fondamentaux (COT, IH et IO) obtenus entre le RE6 et les appareils d'ancienne génération¹. En dernier lieu, nous essaierons de quantifier quelle peut être l'influence du carbone des carbonates dans le calcul des paramètres de l'appareil RE. Cette quantification sera basée sur l'étude de neuf échantillons de référence, représentatifs des sédiments de la carotte LA 13, objet principal de cette étude (**Chap.III-3**).

I-1- Rappel sur les paramètres RE et sur leur utilisation dans les sédiments

A l'origine, la pyrolyse RE a été développée dans un but de prospection pétrolière. Méthode rapide et peu coûteuse, elle permet de reconnaître les grands types de roches mères, leurs potentiels pétrologènes ainsi que leurs degrés de d'évolution thermique (Espitalié et al., 1985; Orr, 1981; Espitalié et al., 1977).

Les paramètres obtenus et couramment utilisés sont : le Carbone Organique Total (COT), l'Indice d'Hydrogène (IH), l'Indice d'Oxygène (IO) et la "température maximum de craquage" (Tmax). Le COT est représentatif de la quantité totale de MO contenue dans une roche. L'IO et l'IH expriment respectivement le degré

d'oxygénation et d'hydrogénation de la MO. Le Tmax est la température à laquelle le maximum d'hydrocarbures, issus de la MO, est libéré par craquage thermique. Le Tmax est un paramètre de maturité thermique et augmente suivant une loi cinétique avec la profondeur d'enfouissement de la MO (Fig.1, 2). Classiquement le diagramme IO-IH (Fig.3, 4) permet de discriminer trois types de MO (I, II et III) qui peuvent être reliés à une source spécifique :

- le type I correspond à de la MO algale lacustre du genre *Botryococcus*, riche en fonctions hydrogénées et pauvre en oxygène,
- à l'opposé, le type III est caractéristique de la MO issue des végétaux vasculaires, pauvre en hydrogène et riche en oxygène,
- le type II est commun à la production algale marine et lacustre, et se situe dans des gammes d'hydrogène et d'oxygène situées entre les MO de type I et II

En première approximation, les paramètres RE que nous venons d'énoncer peuvent servir de base pour faire la distinction entre les différentes sources de MO des sédiments lacustres que sont, la MO issue du bassin versant (pédologique et géologique) et la MO d'origine aquatique (algale et bactérienne). Dans les sédiments récents, le facteur maturité thermique n'intervient pas, de sorte que le système apparaît simplifié. Ainsi, les variations des paramètres IH et IO dans les sédiments lacustres peuvent être interprétées en termes d'enrichissement ou de diminution entre un pôle terrestre moins hydrogéné (plus oxygéné) et un pôle lacustre plus hydrogéné (moins oxygéné). Toutefois, ceci ne prend pas en compte les phénomènes d'oxydation de la MO qui se produisent durant la diagenèse précoce et qui ont pour effet de diminuer l'IH et d'augmenter l'IO (Fig.4). De plus, les valeurs d'IH et d'IO caractéristiques de la MO lacustre de type I peuvent être identiques à celles des cuticules foliaires des végétaux supérieurs (Fig.4, Meyers & Lallier-Vergès, 1999; Talbot & Livingstone, 1989). D'autre part, les IH et IO des horizons organiques pédologiques superficiels sont plus proches des valeurs de la MO de type II censée être d'origine algale, que celles de type III issue des végétaux terrestres (Disnar *et al.*, 2000; Disnar *et al.*, en préparation; Di-Giovanni *et al.*, 1999a). Ces MO pédologiques superficielles, *via* le ruissellement, peuvent se retrouver intégrées dans les sédiments lacustres sans que la diagenèse précoce n'ait affecté leurs identités géochimiques. Ainsi, Lüniger & Schwark (2001) montrent sur un lac de maars (Enspel, Allemagne) que les sédiments d'origine pédologique ont des valeurs d'IH et d'IO comprises dans des gammes de valeur correspondantes à la MO de type II définie sur la Fig.3-4.

Il apparaît que, même si l'appareil RE est un outil rapide permettant la quantification du carbone organique, il ne permet pas à lui seul d'identifier les sources allochtones et autochtones de la MO dans les sédiments lacustres. Pour cela, il est indispensable de coupler les analyses avec d'autres paramètres, qu'ils soient pétrographiques, géochimiques globaux (C/N), isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$) ou moléculaires.

¹ Nous nous limiterons à une comparaison avec le RE2 équipé d'un module de carbone, celui-ci est l'appareil le plus complet dans l'acquisition des données après le RE6.

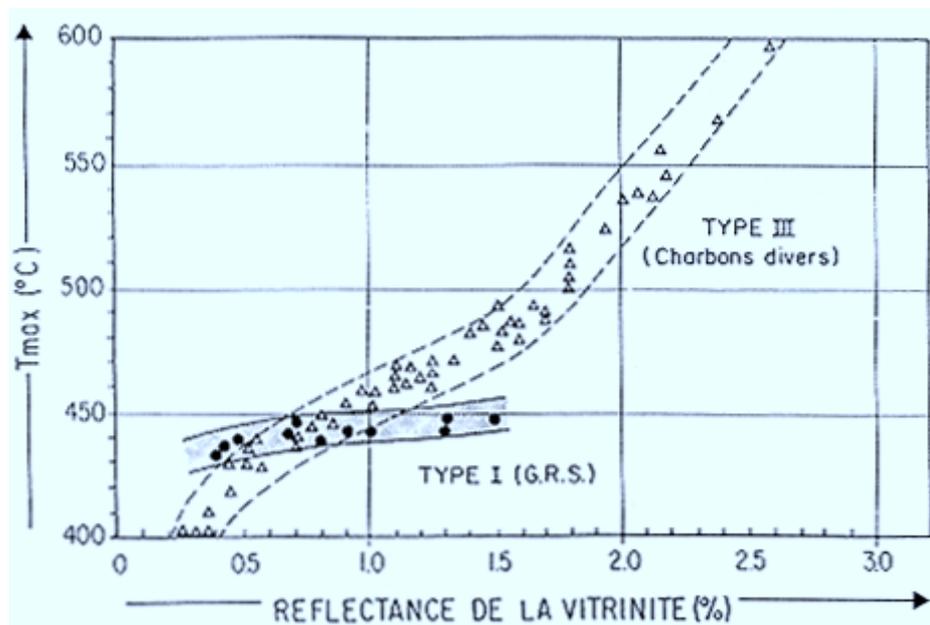


Fig.1 : Comparaison de l'évolution du Tmax avec la réflectance de la vitrinite (PRv) entre les MO de type I et III. L'augmentation du Tmax et du PRv est fonction de la maturité thermique de la matière organique avec l'enfouissement (d'après Espitalié *et al.*, 1985).

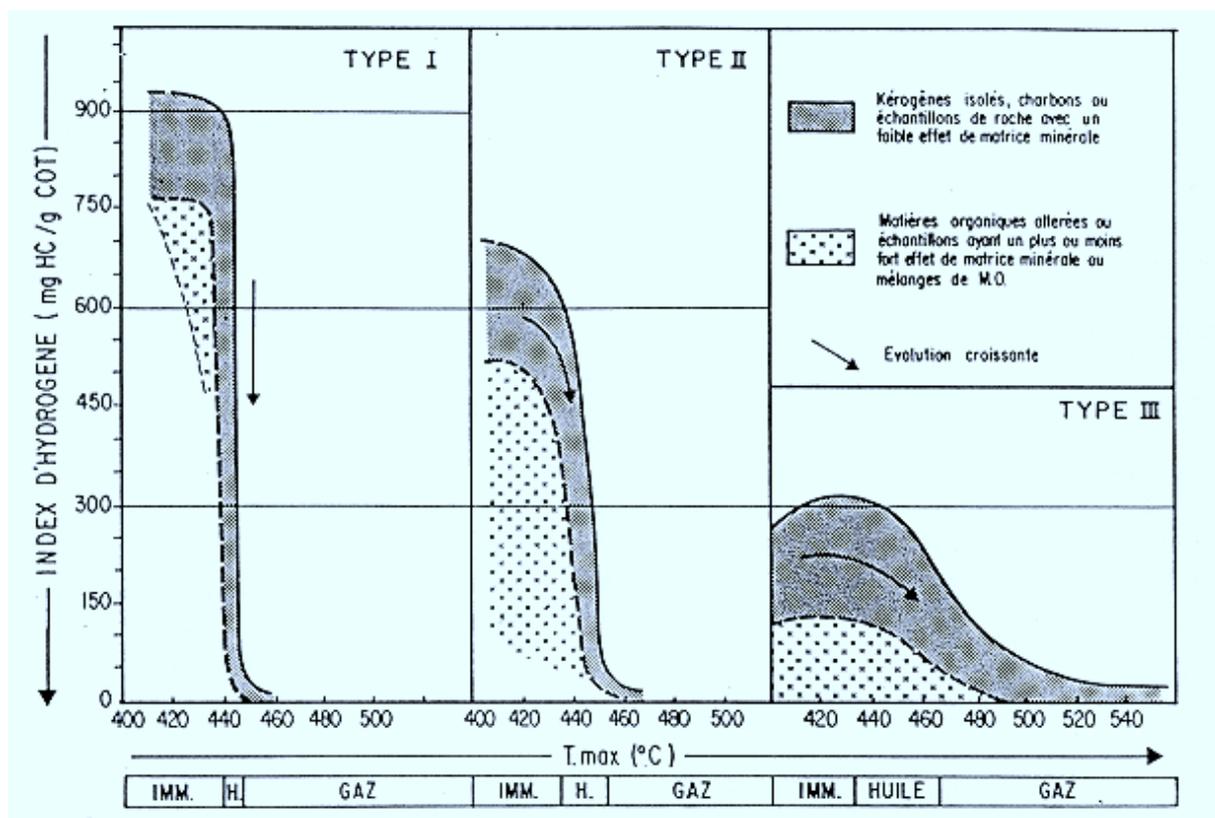


Fig.2 : Evolution du Tmax et de l'IH des différents types de MO en fonction de leurs maturités thermiques (d'après Espitalié *et al.*, 1985).

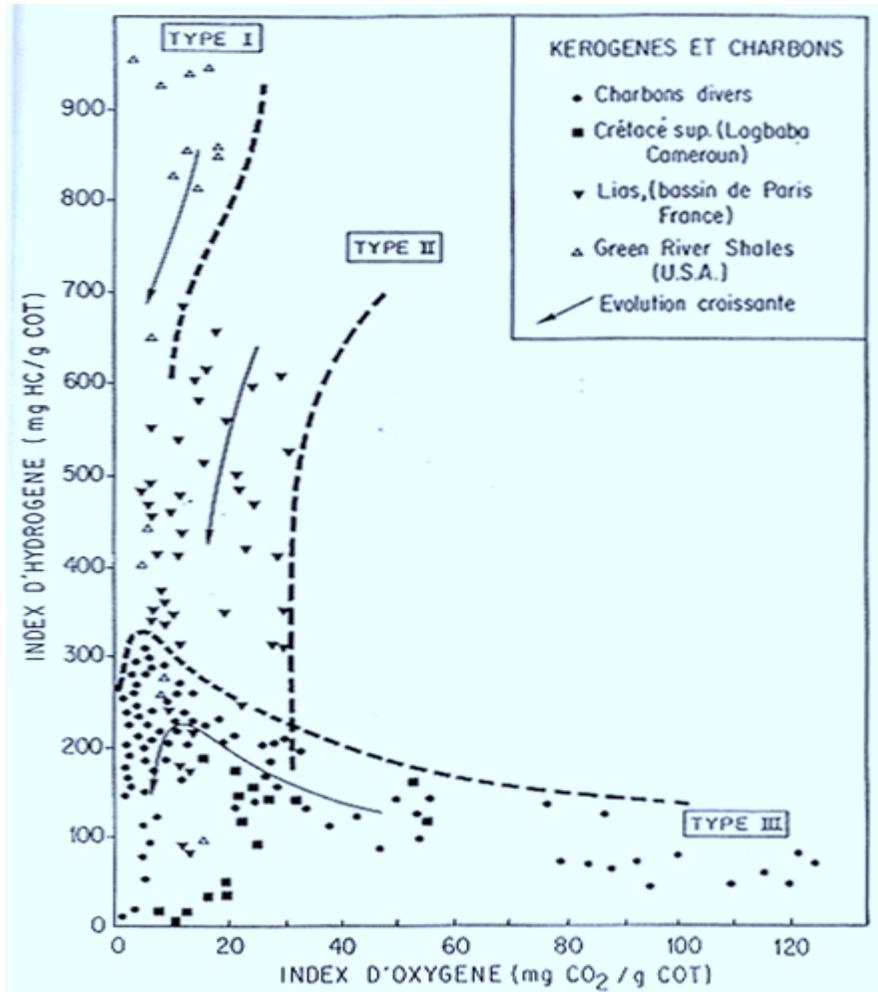


Fig.3 : Place des différents types de MO dans un diagramme IH-IO, les flèches indiquent l'évolution des deux paramètres en fonction de la maturité thermique de la MO (d'après Espitalié *et al.*, 1985).

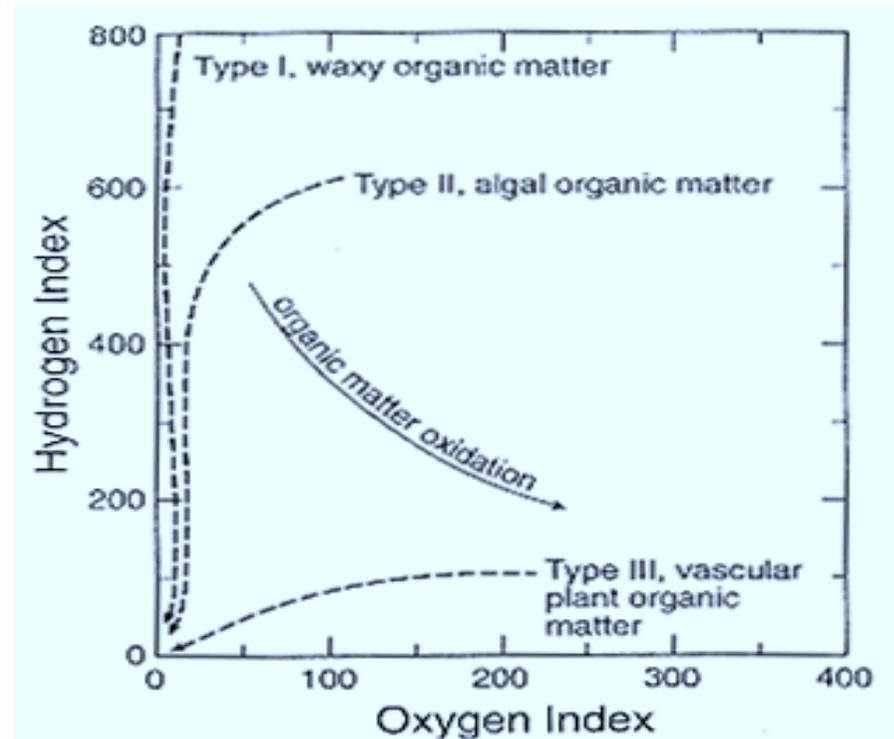


Fig.4 : Variante du diagramme IH-IO des différents types de MO . La flèche indique le rôle de l'oxydation de la MO sur les paramètres IH-IO (d'après Meyers & Lallier-Vergès., 1999).

I-2- Méthodologie et validation des paramètres Rock-Eval utilisés dans cette étude

I-2-1- Définitions des paramètres déterminés avec le Rock-Eval 6

Dans tous les types de RE, le principe fondamental est identique et se décline en deux phases analytiques successives (Tab.1). La première phase consiste à introduire l'échantillon sec et broyé dans un four à pyrolyse, sous atmosphère inerte (phase de pyrolyse, sous N₂). Il est soumis dans un premier temps à un palier de température² de 300°C pendant 3 min, puis à une augmentation de température de 300 à 650°C à gradient constant de 25°C/min. Durant la phase de pyrolyse sont quantifiés en continu, les hydrocarbures (HC), le CO₂ et le CO craqué au cours de la pyrolyse. Les HC sont mesurés par un détecteur à ionisation de flamme (FID) et les oxydes de carbone sont dosés à l'aide de deux détecteurs infrarouges (IR, respectivement pour le CO et le CO₂).

Suite à cette phase de pyrolyse, l'échantillon est repris et introduit dans un four à oxydation (phase d'oxydation sous air purifié). Il subit une température - palier à 400 °C durant 3 min, puis une augmentation de température de 400 à 850°C à gradient constant de 25°C min⁻¹, température finale à laquelle il restera pendant 5 min. Au cours de cette phase d'oxydation sont dosés également en continu par des détecteurs IR, le CO et le CO₂ provenant à la fois du craquage thermique des carbonates ainsi que de la combustion du carbone organique résiduel (CR, Tab.3).

Les résultats bruts du dosage des effluents carbonés de l'échantillon sont découpés et intégrés par tranche de température (Tab.1). Les températures limites d'intégration de chaque paramètre brut, exprimés en mg/g éch, sont définies en fonction de leur appartenance au carbone minéral ou organique, il s'agit précisément des pics :

1) En phase de pyrolyse

- S₁ qui sont les hydrocarbures craqués³ durant le palier de température à 300°C,
- S₂ qui correspond aux hydrocarbures⁴ provenant du craquage de la MO entre 300 à 650°C,
- S_{3a} représente le CO₂ libéré par craquage de la MO⁵ jusqu'à 400°C,
- S'_{3a} qui est le CO libéré par craquage de la MO jusqu'à 500°C
- S_{3b} qui est le CO₂ provenant du craquage des carbonates⁵ entre 400°C et 650°C

² La programmation de température n'est pas précisée dans Lafargue et al. (1998), nous avons pris comme référence celle utilisée par défaut par le logiciel de pilotage du RE6 ("Default", méthode "bulk rock")

³ Dans les roches sédimentaires, le S₁ correspond aux huiles qui se sont volatilisées (Espitalié et al., 1985).

⁴ Dans les roches sédimentaires, le S₂ intègre également les composés carbonés lourds (résines et asphaltènes) qui ont été volatilisés et surtout craqués (Espitalié et al., 1985)

⁵ En réalité, dans nos échantillons, le CO et le CO₂ libérés en phase de pyrolyse peuvent provenir aussi bien des carbonates que de la MO

A ces paramètres, il faut ajouter le Tmax exprimé en °C, qui est la température à laquelle on observe la quantité maximum de craquage des HC du pic S₂.

2) En phase d'oxydation

- S₄ qui est le CO₂ provenant de la combustion du carbone organique résiduel (CR) de 400 à 650°C,
- S'₄ qui est le CO provenant de la combustion du CR de 400 à 850°C,
- S₅ qui est le CO₂ provenant du craquage des carbonates entre 650 et 850°C.

Ces paramètres bruts sont ensuite additionnés en fonction de leur appartenance au carbone organique ou minéral ce qui définit les paramètres calculés que sont (Tab.3):

- le carbone organique total (COT) et le carbone minéral (C min) qui sont des paramètres quantitatifs du sédiment,
- les indices d'hydrogène (IH) et d'oxygène (IO) qui sont des paramètres qualitatifs de la MO.

Nous utiliserons dans cette étude la même méthodologie que celle que nous venons de décrire à deux différences près (Fig.5).

- Le gradient de température utilisée en phase de pyrolyse et d'oxydation sera de 30°C/min au lieu de 25°C/min, ce qui n'induit pas d'erreur fondamentale du Tmax (Espitalié *et al.*, 1985).
- En début de pyrolyse, la palier de température est ramené à 200°C au lieu de 300°C afin d'éviter un éventuel craquage précoce de la MO contenue dans nos échantillons qui est relativement "fraîche".

Associé à ces adaptations nous avons ajouté un nouveau paramètre qualitatif qui est défini comme étant le rapport du carbone du pic S'_{3a} sur le carbone du pic S₂. Cette idée nous a été soufflée par Y. Benoit (IFP) qui utilise le rapport du S'_{3a} sur le S₂ des sols pour évaluer la part relative de la MO naturelle des sols par rapport aux huiles de pollutions. En pratique, dans nos échantillons, nous verrons que le CP_{S'_{3a}/S₂} fait double emploi avec l'IH et est moins discriminant. Cependant, la détermination du CP_{S'_{3a}/S₂} implique uniquement la phase de pyrolyse contrairement à l'IH pour lequel les phases de pyrolyse et d'oxydation sont nécessaires. Ainsi, on limite de moitié les risques de mauvais fonctionnement de l'appareil et la concordance des ces deux paramètres permet de vérifier qu'il n'y a pas eu de dysfonctionnement entre les phases de pyrolyse et d'oxydation.

Phase de pyrolyse sous azote (N)				
Composés quantifiés	dénomination	Intervalle de température ⁶	Enregistrement	Appartenance, C Min ou C Org.
HC	S ₁	palier à 300°C 3 min	continu FID ⁷	C Org
	S ₂	300-650°C, 25°C ⁸ /min palier non compris	continu FID ⁶	C Org
CO ₂	S _{3a}	300-400°C palier compris	continu cellule IR ⁹	C Org
	S _{3b}	400-650°C palier compris	continu cellule IR ⁷	C Org
CO	S' _{3a}	300-500°C palier compris	continu cellule IR ⁷	C Org
	Pas nommé	500-650°C	continu cellule IR ⁷	C Org et/ou C Min

Phase d'oxydation sous air purifié				
Composés quantifiés	dénomination	Intervalle de température	Enregistrement	Appartenance, C Min ou C Org.
CO ₂	S ₄	palier 400°C, 3 min et 400-650°C, 25°C min ⁻¹ palier compris	continu cellule IR ⁷	C Org
	S ₅	650-850°C, 25°C/min	continu cellule IR ⁷	C Min
CO	S' ₄	400-850°C palier compris	continu cellule IR ⁷	C Org

Tab. 1 :: Dénomination et détermination des paramètres bruts avec le RE6, les informations ont été extraites de Lafargues *et al.* (1998)

Phase de pyrolyse sous hélium (He)				
Composés quantifiés	dénomination	Intervalle de température	Enregistrement	Appartenance, C Min ou C Org.
HC	S ₁	pallier à 300°C 3 min	continu FID ⁸	C Org
	S ₂	300-600°C, 25°C/min pallier non compris	continu FID ⁸	C Org
CO ₂	S ₃	300-390°C pallier non compris	piégeage et mesure avec un TCD ¹¹ en fin de pyrolyse	C Org

Phase d'oxydation sous air purifié				
Composés quantifiés	dénomination	Intervalle de température	Enregistrement	Appartenance C Min. ou C Org.
CO ₂	S ₄	pallier 600°C 7 min	piégeage et mesure avec un TCD ⁹ en fin d'oxydation	C Org
CO	Intégré dans le S4	pallier 600°C 7 min	Transformation en CO ₂ ¹⁰ , piégeage et mesure avec un TCD ⁹ en fin d'oxydation	C Org

Tab. 2 :: Dénomination et détermination des paramètres bruts avec le RE2 équipé d'un module de carbone, les informations ont été extraites de Espitalié *et al.* (1985)

Rock-Eval 6

Rock-Eval 2

⁶ Dans notre étude, le palier de température débutera à 200°C pour éviter l'éventuel craquage précoce de la MO.

⁷ Détecteur à ionisation de flamme (FID)

⁸ Le palier de température utilisé dans notre étude en phase de pyrolyse et d'oxydation est de 30°C.

⁹ Cellule infrarouge (IR)

¹⁰ Le CO est transformé en CO₂, dans un four à catalyse, situé en sortie du four à oxydation (Espitalié *et al.*, 1985, p569)

¹¹ Détecteur à conductivité thermique (TCD) ou catharomètre

Carbone Organique Total (COT en %)

Σ C Org pyrolysé (CP) + C Org résiduel (CR) soit :

$$\begin{aligned} \text{CP (\%)} &= (S_1+S_2)*0.083 \\ &+ (S_{3a}*12/440) \\ &+ (S'_{3a}*12/280) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CR (\%)} &= (S_4*12/440) \\ &+ (S'_4*12/280) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CP (\%)} &= (S_1+S_2)*0.083 \\ &\text{S}_3 \text{ n'est pas pris en compte} \\ &\text{S}'_{3a} \text{ n'existe pas} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CR (\%)} &= (S_4*12/440) \\ &\text{CO du S}'_4 \text{ intégré au S}_4 \text{ (Tab.2)} \end{aligned}$$

$$\text{COT (\%)} = \text{CP} + \text{CR}$$

$$\text{COT (\%)} = \text{CP} + \text{CR}$$

Carbone Minéral (Cmin)

$$\text{Cmin (\%)} = (S_{3b} + S_5)*12/440$$

n'existe pas

Indice d'Hydrogène (IH, mg HC/g COT)

$$\text{IH (mg HC/g COT)} = (S_2 / \text{COT}) * 100$$

$$\text{IH (mg HC/g COT)} = (S_2 / \text{COT}) * 100$$

Indices d'Oxygènes (IO)

$$\text{IO}_{\text{CO}_2} \text{ (mg CO}_2\text{/g COT)} = (S_{3a}/\text{COT}) * 100$$

$$\text{IO}_{\text{CO}} \text{ (mg CO/g COT)} = (S'_{3a}/\text{COT}) * 100$$

$$\text{IO}_{\text{RE6}} \text{ (mg O/g COT)} = \text{IO}_{\text{CO}_2} * 32/44 + \text{IO}_{\text{CO}} * 16/28$$

$$\text{IO (mg CO}_2\text{/g COT)} = (S_3/\text{COT}) * 100$$

IO_{CO} n'existe pas

Carbone pyrolysé du S'3a / S2 (CP_{S'3a/S2})

$$\text{CP}_{\text{S}'_{3a}/\text{S}_2} = (S'_{3a} * 12/280) / (S_2 * 0.083)$$

n'existe pas

Tab. 3 :: Dénomination et détermination des paramètres calculés du RE6 comparés à ceux obtenus avec le RE2, le CP_{S'3a/S2} est un paramètre que nous avons ajouté et n'existe pas dans la méthodologie décrite par Lafargue *et al.* (1998)

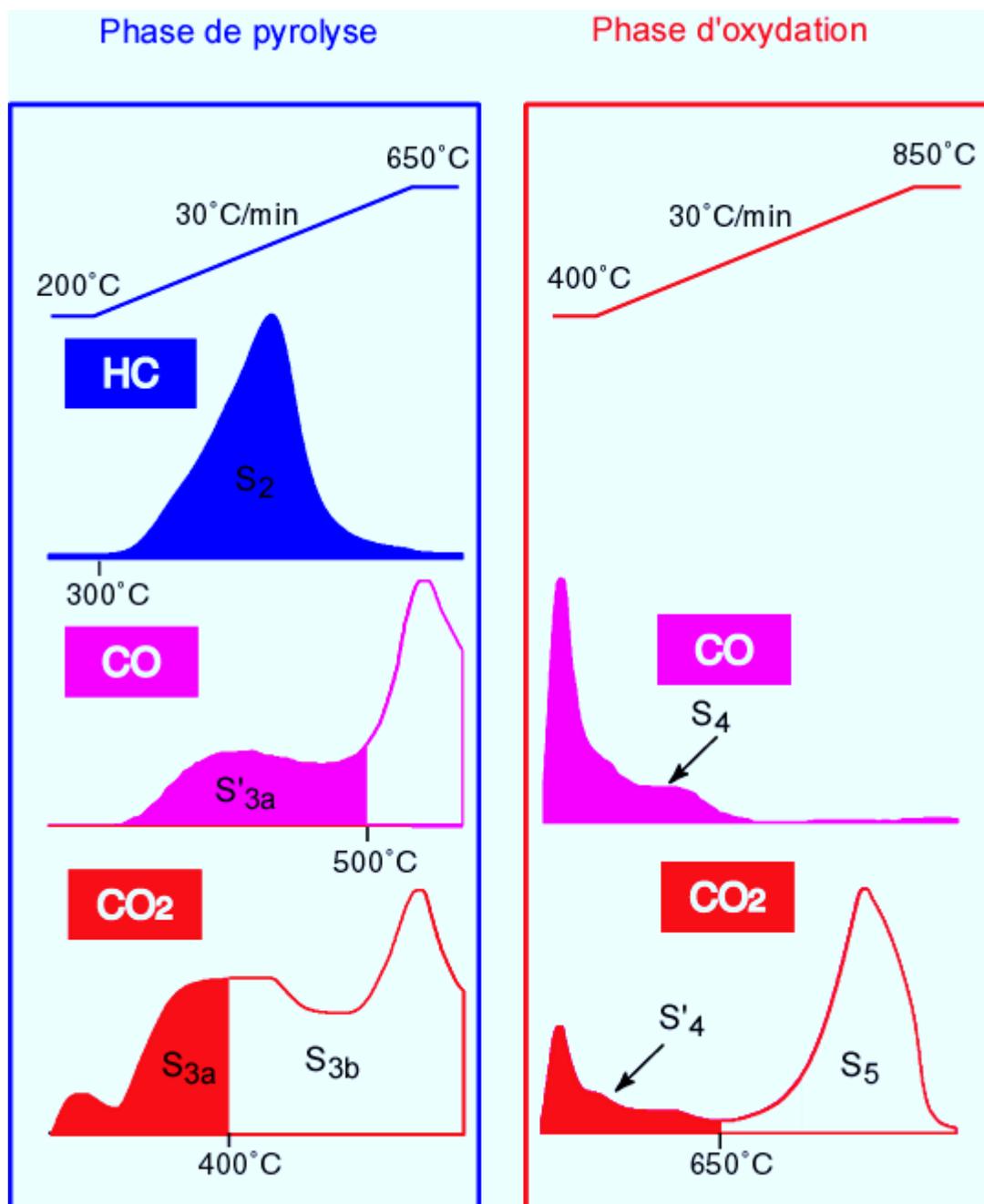


Fig.5 : Thermogramme des différents effluents mesurés par le RE6. L'échantillon analysé provient des sédiments du Petit Lac d'Annecy.

I-2-2 Validité des mesures obtenus avec le RE6, comparaison avec le RE2

a) Influence du poids et du volume d'échantillon analysé

Espitalié et al. (1985) montre quelle peut être l'influence du poids de l'échantillon analysé sur les résultats obtenus avec le RE2. Il souligne en particulier la diminution des HC compris dans le S_2 pour des prises de roches brutes inférieures à 20 mg. Ces différences sont expliquées par des phénomènes de rétention et de cokéfaction d'hydrocarbures sur les parois internes du four, qui sont d'autant plus remarquables que la quantité d'HC de l'échantillon est faible. Dans le cas du RE6, nous avons reproduit l'expérience qui consiste à mesurer la quantité d'HC libérée en phase de pyrolyse à poids croissant (Fig.6), pour un échantillon de référence bien défini (55000, Tab.4).

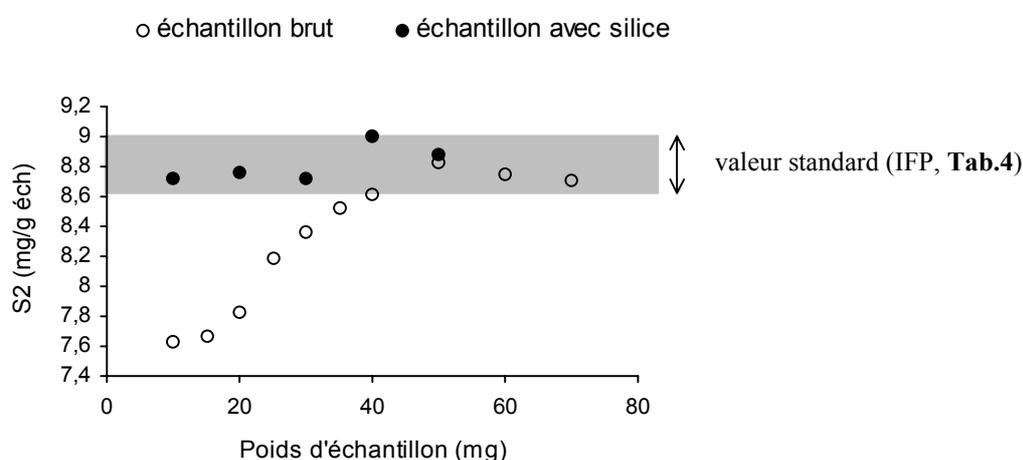


Fig.6 : Quantité d'HC craquée en phase de pyrolyse (pic S_2) en fonction du poids de l'échantillon de référence 55000 : rond vide, échantillon seul; rond plein, échantillon + silice amorphe non réactive chimiquement

De façon identique au RE2, on observe (Fig.5) une perte des HC pour les poids d'échantillon les plus bas. Pour un échantillon de 10 mg, la perte en HC est importante et représente plus de 10% de la quantité normale théorique. La valeur standard de l'échantillon est atteinte pour les poids supérieurs à 40 mg. La même expérience a été réalisée en mélangeant les différents échantillons avec 80 mg de silice amorphe non réactive chimiquement. Bien que les mesures n'aient pas été reproduites plusieurs fois, la Fig.6 montre clairement qu'il n'existe plus de perte d'HC quel que soit le poids de l'échantillon standard analysé. Au vu de ces résultats, il semblerait que les problèmes de perte en HC du S_2 avec le RE6 soient liés à des phénomènes se passant à l'intérieur de la nacelle porte échantillons. De plus, le facteur prédominant apparaît être le volume¹² de l'échantillon et non son poids. L'étude n'ayant pas été approfondie, nous ne donnerons pas d'explication arrêtée à ce phénomène. Toute-fois, nous pouvons invoquer des phénomènes de rétention et/ou de cokéfaction des HC directement contre les parois des

nacelles qui peuvent être de propriétés inégales. Ainsi, la présence de silice limiterait les surfaces d'échange des HC avec la paroi de la nacelle et éliminerait leurs interactions.

Quelle qu'en soit l'explication, l'enseignement fondamental apporté par ces résultats et qu'il est indispensable d'analyser des volumes suffisants d'échantillon quand celui-ci produit peu d'HC durant la pyrolyse (S_2). Les échantillons sédimentaires étudiés dans cette étude ont des S_2 deux à trois fois moins importants que l'échantillon de référence utilisé dans cette expérience. De ce fait, l'ensemble des analyses a été réalisé avec au minimum 60 mg de matière ce qui représente en moyenne un remplissage de la nacelle supérieur à 2/3 du volume total.

b) Incertitude de la mesure

Au niveau de l'utilisateur, l'étalonnage de l'appareil est réalisé uniquement sur le FID et sur la détermination de la ligne de base. L'étalonnage du FID consiste à passer un échantillon de référence dont les valeurs de S_2 et T_{max} sont connues et intégrées à la machine comme valeurs étalons. La ligne de base est construite en passant une nacelle vide dans un cycle préprogrammé. Au contraire, l'étalonnage des cellules IR est réalisé par le fabricant et n'est pas modifiable par l'utilisateur. Les cellules sont calibrées avec un gaz étalon et un test électrique vérifie et corrige à chaque analyse la bonne échelle des cellules (Marquis, com. personnel).

En phase d'analyse, un échantillon de référence est passé tous les dix échantillons afin de déceler une éventuelle dérive de l'appareil. L'échantillon de référence utilisé dans cette étude a été l'étalon n°55000 (échantillon du Toarcien du Bassin de Paris), commercialisé par l'IFP. Le tableau 4, représente les valeurs moyennes et les écarts types des 63 échantillons de références ayant été passés au cours de l'analyse de la carotte LA 13 objet principal de cette étude. En vis à vis sont indiquées les valeurs annoncées par l'IFP pour ce même échantillon. On remarque que les valeurs du 55000 mesurées lors de cette étude sont aux incertitudes près celles données par l'IFP. De plus, les erreurs relatives pour l'ensemble des paramètres bruts ou calculés sont inférieures à +/-3% ce qui est une bonne précision. Seuls des problèmes existent au niveau des oxydes de carbone libérés au cours de la pyrolyse, en particulier le CO_2 (S_{3a}) ou l'incertitude est de +/-23,3%. Cette incertitude nous semble très importante et se répercute sur les valeurs d' IO_{CO_2} et IO_{RE6} qui sont respectivement de 34 mg CO_2/g COT +/-23,2% et 33 mg O/g COT +/-17,4%. On peut imaginer que ces valeurs fluctuantes du S_{3a} proviennent de l'utilisation de nacelles à échantillon d'inégales propriétés, auquel cas nous devrions constater des écarts anormaux du S_{3a} (CO_2 provenant des impuretés) par rapport aux valeurs de références données par l'IFP établies dans des conditions optimales d'utilisation. Ce n'est pas ce qui est observé, puisque la valeur de référence IFP du S_{3a} même si elle est légèrement supérieure (Tab.4), présente également une incertitude importante de +/-18,6%.

Au vu de ces derniers résultats, nous pourrions penser que les erreurs importantes observées sur le S_{3a} de l'échantillon 55000 viennent du fait que nous approchons de la limite de sensibilité de l'appareil. Cependant, des essais réalisés sur une cinquantaine d'échantillons 55000 dans un intervalle de temps relativement court (moins

¹² Ces observations n'ont pas été réalisées avec le RE1, que ce soit avec ou sans silice, on observe systématiquement une perte

d'une semaine) montrent que les incertitudes sur le S_{3a} sont inférieures à 5% (D. Kéravis, com. personnel) ce qui exclut l'hypothèse de la limite de sensibilité de l'appareil. Dans ces conditions, c'est la reproductibilité des résultats sur des périodes plus longues d'utilisation (2 à 3 mois dans notre étude) qui serait en cause. Si cette hypothèse est la bonne, comment expliquer que les incertitudes obtenues par D. Keravis (ISTO) sur les autres paramètres que le S_{3a} ne soient pas inférieures à celles obtenues dans nos analyses.

L'énoncé de ces résultats illustre bien les difficultés à expliquer les incertitudes importantes observées sur le S_{3a} de l'échantillon 55000. Quoiqu'il en soit, si l'on veut donner une rigueur scientifique aux résultats d'IO obtenus avec ce type d'appareil, il apparaît important de pouvoir résoudre ce problème à l'avenir.

La détermination des incertitudes sur un échantillon ne peut être évaluée qu'en multipliant son analyse. Pour cette raison, il n'est pas question de prendre les écarts types déterminés sur l'échantillon 55000 comme référence sur l'ensemble des sédiments et sols analysés dans cette étude. Cependant, les sédiments étudiés ici ont une gamme de COT et C Min comparables à l'échantillon 55000. Pour cette raison, nous devons garder à l'esprit que les erreurs relatives du 55000 sont inférieures à 3%, exception faite de tous les paramètres qui découlent de la libération des oxydes de carbone en pyrolyse qui présentent des incertitudes plus importantes comprises entre +/-7 et 20%.

des HC quand le poids de l'échantillon est trop faible (P. Albéric comm. personnelle)

4a Paramètre brut	Valeurs et incertitudes de l'échantillon de référence 55000 analysé durant cette étude			Valeurs et incertitudes de l'échantillon de référence 55000 donné par l'IFP		
	valeur	σ absolu	σ relatif (%)	valeur	σ absolu	σ relatif (%)
Tmax (°C)	419	1	0,3	419	2	0,5
S ₂ (mg/g éch)	8,51	0,22	2,6	8,60	0,30	3,5
S' _{3a} (mg/g éch)	0,42	0,03	7,4			
S _{3a} (mg/g éch)	0,96	0,22	23,3	1,18	0,22	18,6
S _{3b} (mg/g éch)	3,76	0,40	10,6			
S' ₄ (mg/g éch)	9,69	0,16	1,6			
S ₄ (mg/g éch)	60,46	1,59	2,6			
S ₅ (mg/g éch)	145,60	1,36	0,9			

4b Paramètre calculé	Valeurs et incertitudes de l'échantillon de référence analysé durant cette étude			Valeurs et incertitudes de l'échantillon de référence donné par l'IFP		
	valeur	σ absolu	σ relatif (%)	valeur	σ absolu	σ relatif (%)
CP (%)	0,77	0,02	3,0			
CR (%)	2,06	0,04	2,0	2,07	0,06	2,9
COT (%)	2,83	0,05	1,7	2,86	0,07	2,4
C min (%)	4,07	0,04	1,0	4,25	0,11	2,6
IH (mg HC/g COT)	300	6,9	2,3	302	11,0	3,6
IO _{CO} (mg CO/g COT)	15	1,2	7,8	17	2,0	11,8
IO _{CO2} (mg CO ₂ /g COT)	34	7,9	23,2	42	8,0	19,0
IO _{RE6} (mg O/g COT)	33	5,8	17,4			

Tab. 4 : Détermination, avec le RE6, des valeurs et incertitudes des paramètres bruts (4a) et calculés (4b), de l'échantillon de référence 55000 analysés durant le passage des sédiments de la carotte LA13 durant un laps de temps de trois mois (68 analyses). Comparaison avec les valeurs et incertitudes proposées par l'IFP.

c) Quelques différences dans l'acquisition et le calcul des paramètres entre la RE2 et 6

Les avancées technologiques proposées par le RE6 par rapport aux anciennes versions de RE procurent un gain de précision indéniable sur la mesure et la caractérisation de la MO sédimentaire, l'ensemble de ces évolutions étant clairement explicité par Lafargue *et al.* (1998). On peut citer par exemple, la détermination du CO de pyrolyse qui n'existait pas sur le RE2 (Tab.2), l'acquisition des oxydes de carbone en continu durant l'analyse, un meilleur contrôle et une température d'analyse plus exacte etc... Toutefois il existe également des différences liées aux calculs des paramètres et on peut se poser la question de savoir s'il est possible de comparer les résultats acquis avec le RE6 avec ceux obtenus avec le RE2.

En ce qui concerne le calcul du COT, des différences existent sur l'intégration des oxydes de carbone mesurés en pyrolyse (Tab.3). Avec le RE6, le CO₂ du S_{3a} et le CO du S'_{3a} sont ajoutés au calcul du COT. Avec le RE2, le CO de pyrolyse n'était pas mesuré et le CO₂ du S_{3a} n'était pas pris en compte pour éviter une éventuelle pollution provenant du craquage primaire de certains carbonates comme la sidérite (Espitalié *et al.*, 1985). Théoriquement, si l'on tient compte de cette différence, le COT d'un échantillon déterminé avec le RE6 devrait être supérieur à celui obtenu avec le RE2. De façon inverse, les IO et IH, qui dépendent du COT (Tab.3), devraient être plus élevés avec le RE2. En pratique, le carbone organique des échantillons naturels ne provient qu'en minorité du CO et du CO₂ de pyrolyse compris dans le S_{3a} et S'_{3a} du RE6. De ce fait, les écarts de COT, IO et IH entre les deux appareils ne devraient pas être très importants. A titre d'exemple, si l'on compare les valeurs de COT, IO et IH de l'échantillon de référence 55000 en intégrant ou non le CO₂ du S₃ et le CO du S'_{3a}, on s'aperçoit (Tab.5) que les différences sont inférieures aux barres d'incertitudes déterminées pour cet échantillon.

	COT %	IH mg HC/g COT	IO _{CO2} mg CO ₂ /g COT
méthode RE6	2,83 +/-0,05	300 +/-6,9	34 +/-7,9
méthode RE2	2,79 +/-0,05	305 +/-6,9	34,5 +/-8,1

Tab.5 : COT, IH et IO de l'échantillon de référence 55000, calculés à partir des paramètres bruts du RE6. Comparaison entre la méthode de calcul adoptée avec le RE6 (Lafargue *et al.*, 1998) et celle utilisée avec le RE2 (Espitalié *et al.*, 1985)

Une autre différence est liée à la gamme de température d'intégration du S_{3a} (S₃ avec le RE2). Sur le RE2, le CO₂ libéré durant le palier de température en début de pyrolyse n'est pas mesuré, au contraire avec le RE6 il est mesuré et intégré au S_{3a} (**Tab.2**). Le problème est que le CO₂ libéré durant le palier de température pour l'échantillon 55000 représente 40 à 50% du CO₂ total du S_{3a} avec le RE6, cet écart se répercutant dans les mêmes proportions sur l'IO_{CO2}. Par conséquent, pour ce type d'échantillon, il apparaît difficile de pouvoir comparer directement les valeurs d'IO_{CO2} déterminé avec le RE6 avec celles obtenus avec le RE2 (IO).

I-2-3- Problèmes liés aux sédiments étudiés

Les sédiments étudiés ici sont non indurés, essentiellement carbonatés et présentent en moyenne de faibles teneurs en COT autour de 1,5% (Chap. III). Pour ce type de matériel se pose la question de savoir si le CO₂ craqué en phase pyrolyse provient de la MO et/ou des carbonates. Par conséquent, il convient d'estimer l'influence des carbonates sur le calcul du COT et surtout sur l'IO_{CO2}.

Par ailleurs, nous verrons dans le Chap.III que l'on utilise les teneurs en hydrocarbures de la MO comme base pour la détermination du pourcentage relatif en MO issue de la production aquatique par rapport à celle provenant de la MO terrestre. Les teneurs en COT et HC étant relativement faibles, il est important de vérifier que les variations de quantité en HC sont conséquentes aux changements de MO et non à d'éventuel problèmes de rétention d'HC sur la matrice minérale des sédiments.

Pour répondre à ces questions, 9 échantillons de la carotte étudiée ont été analysés (Tab.6). Ces échantillons sont représentatifs des sédiments et ont été sélectionnés en fonction de leurs teneurs en COT, Cmin et l'IH. Globalement, à COT croissant, on observe une diminution du Cmin qui est corrélé avec l'IH (Fig.7).

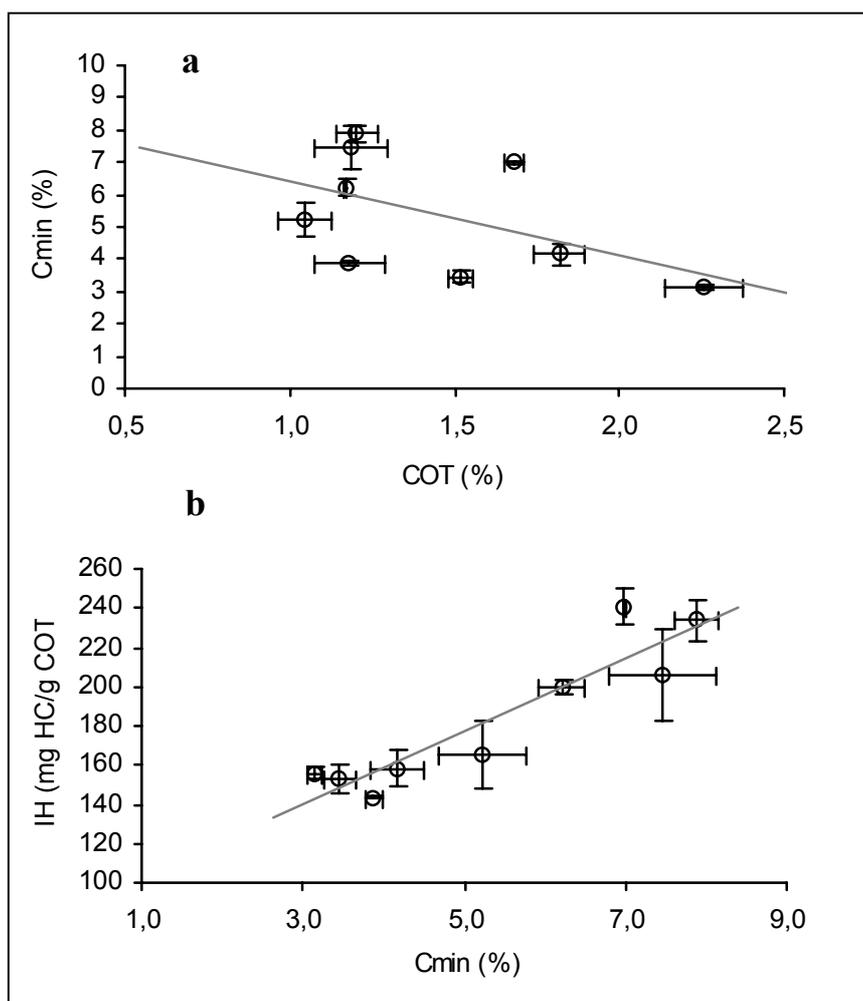


Fig.7 : Relation entre le COT-Cmin (a) et le Cmin-IH (b) des neuf échantillons de références extraits des sédiments de la carotte LA 13.

Echantillons bruts

n° échantillon	Tmax (°C)	σ absolu	COT (%)	σ absolu	Cmin (%)	σ absolu	IH (mg HC/gCOT)	σ absolu	IO _{CO2} (mg CO ₂ /gCOT)	σ absolu	IO _{CO} (mg CO/g COT)	σ absolu
1	424	1	1,7	0,0	7,0	0,0	241	9	302	6	69	9
2	425	1	1,0	0,1	5,2	0,5	165	17	346	25	69	1
3	420	4	1,2	0,1	3,9	0,1	143	0	377	30	55	5
4	418	4	1,5	0,0	3,5	0,2	153	7	331	1	66	0
5	421	1	2,3	0,1	3,1	0,1	156	3	339	12	60	1
6	421	0	1,2	0,0	6,2	0,3	200	3	393	1	65	2
7	427	1	1,8	0,1	4,2	0,3	158	9	275	16	58	3
8	425	1	1,2	0,1	7,9	0,3	234	11	414	14	62	6
9	427	1	1,2	0,1	7,5	0,7	206	23	390	37	60	2

Echantillons décarbonatés (attaque HCl)

n° échantillon	Tmax (°C)	σ absolu	COT (%)	σ absolu	Cmin (%)	σ absolu	IH (mg HC/gCOT)	σ absolu	IO _{CO2} (mg CO ₂ /gCOT)	σ absolu	IO _{CO} (mg CO/g COT)	σ absolu
1	417	0	2,8	0,2	0,3	0,0	290	27	150	8	78	13
2	420	0	1,7	0,1	0,3	0,1	191	11	159	15	87	15
3	423	1	1,4	0,0	0,3	0,1	180	28	166	13	73	1
4	408	3	2,1	0,1	0,3	0,1	157	9	168	12	81	6
5	420	3	3,0	0,3	0,3	0,1	162	17	184	21	78	13
6	419	1	2,8	0,0	0,3	0,1	157	0	167	4	76	4
7	418	2	2,6	0,1	0,3	0,0	214	1	161	15	80	3
8	423	1	3,9	0,2	0,4	0,1	258	9	144	6	67	3
9	423	0	3,5	0,4	0,6	0,1	231	46	147	13	74	3

Tab.6 : Analyse des échantillons bruts et décarbonatés pris comme référence dans la carotte LA 13

a) Influence des carbonates sur le COT et l' IO_{CO_2}

L'intégration du pic S_{3a} (anciennement S_3 , Tab.3) avant 400°C est motivée par le fait que, selon les auteurs, les carbonates ne craquent pas avant cette limite (Espitalié *et al.*, 1977a). Cependant, Espitalié *et al.* (1985) reconnaissent que pour des roches carbonatées pauvres en MO (COT < 0,5%), la quantité de CO_2 qui provient de la décomposition des carbonates avant 400°C , même peu importante, suffit pour perturber les faibles valeurs de S_3 (S_{3a} avec le RE6) et augmenter IO (IO_{CO_2} avec le RE6) de façon importante ($IO > 200$ mg de CO_2/g COT). Ces mêmes auteurs présentent un graphique COT *versus* IO (Fig.8) d'une sélection de 3000 échantillons où l'on voit nettement que les 200 mg HC/g COT peuvent être atteints et largement dépassés en dessous de 1,5% de COT. Des conclusions similaires ont été faites par Katz *et al.* (1983) en étudiant 19 échantillons fortement carbonatés (calcite et/ou dolomite > 70%) et pauvres en MO (entre 0,4 et 1,5% de COT). Cette étude montre en outre, que l'on observe un rapport allant de 6 à 10 entre l'IO de l'échantillon brut et celui décarbonaté, et cela, même pour les échantillons bruts présentant des IO inférieurs à 150 mg de CO_2/g COT.

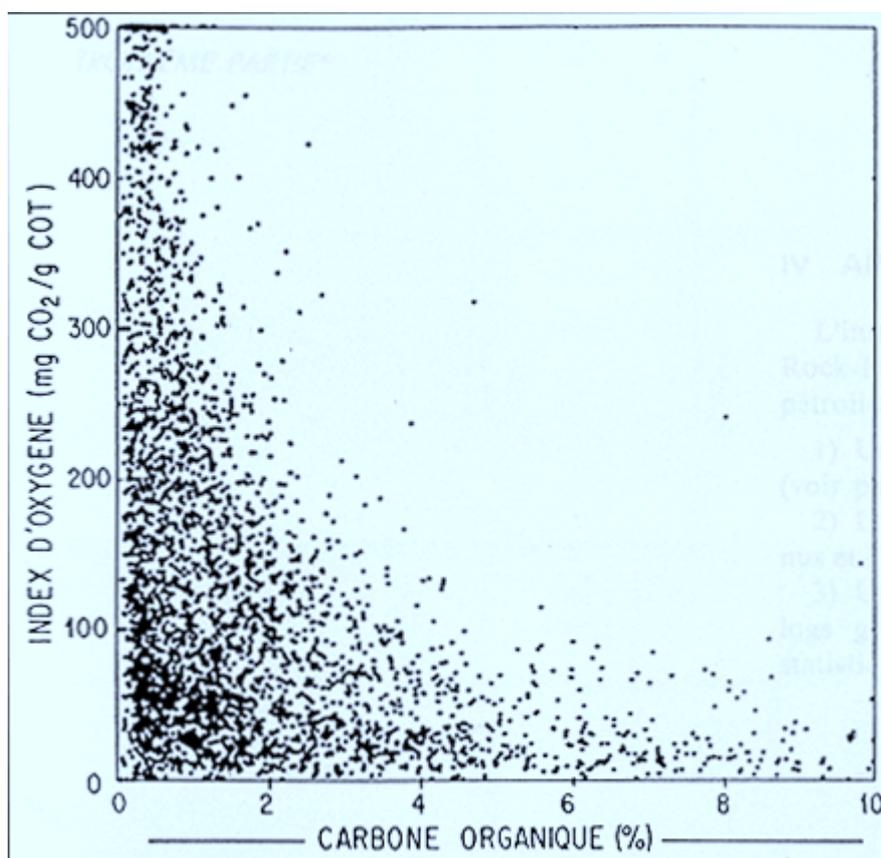


Fig.8 : Indice d'Oxygène en fonction de la teneur en carbone organique de 3000 échantillons sédimentaires. Cette figure illustre l'augmentation de l'IO de la MO des échantillons possédant des faibles teneurs en COT (d'après, Espitalié *et al.*, 1985)

b) Etude des sédiments avant et après décarbonatation

- Mise en évidence de l'influence des carbonates sur l' IO_{CO_2}

Un moyen de vérifier si le S_{3a} intègre du CO_2 provenant de la décomposition précoce des carbonates, est de comparer les paramètres RE obtenus entre les sédiments avant et après décarbonatation (Tab.6).

La Fig. 9 montre sans ambiguïté qu'il existe une pollution des carbonates dans le CO_2 du S_{3a} des sédiments bruts. Elle s'exprime par une diminution en moyenne de 50% de l' IO_{CO_2} entre les sédiments bruts et décarbonatés (Tab.6). De plus, la dispersion des valeurs d' IO_{CO_2} est beaucoup moins importante après décarbonatation, ce qui souligne une relative stabilité de l' IO_{CO_2} , autour de 170 mg CO_2/g COT de l'ensemble des échantillons. On remarquera sur les Fig.9a et 9b une relative stabilité ou une légère augmentation de l'IH entre les échantillons bruts et décarbonatés. Au vu de la Fig.9b, nous pouvons également affirmer que le CO de pyrolyse craqué avant 550°C (S'_{3a}) provient exclusivement de la MO. En effet, si le CO du S'_{3a} provenait en partie de la matrice carbonatée du sédiment, nous devrions observer une diminution de l' IO_{CO} entre les sédiments bruts et décarbonatés. Au contraire, les valeurs d' IO_{CO} restent stables ou augmentent de 10 à 20% (Tab.6).

L'intégration du carbone issu du craquage des carbonates dans le pic S_{3a} , et par conséquent dans le calcul du COT ($IO_{CO_2} = S_{3a} / COT$, Tab.3), peut être responsable la légère augmentation de l'IH et de l' IO_{CO} entre les échantillons bruts et décarbonatés. Cependant la surestimation du COT ne suffit pas à expliquer la totalité de cette augmentation. Il est probable que cette augmentation soit liée à des problèmes de dissolution préférentielle des composés carbonés organiques autres que les hydrocarbures et/ou de rétention d'HC sur la matrice carbonatée (cf. partie suivante).

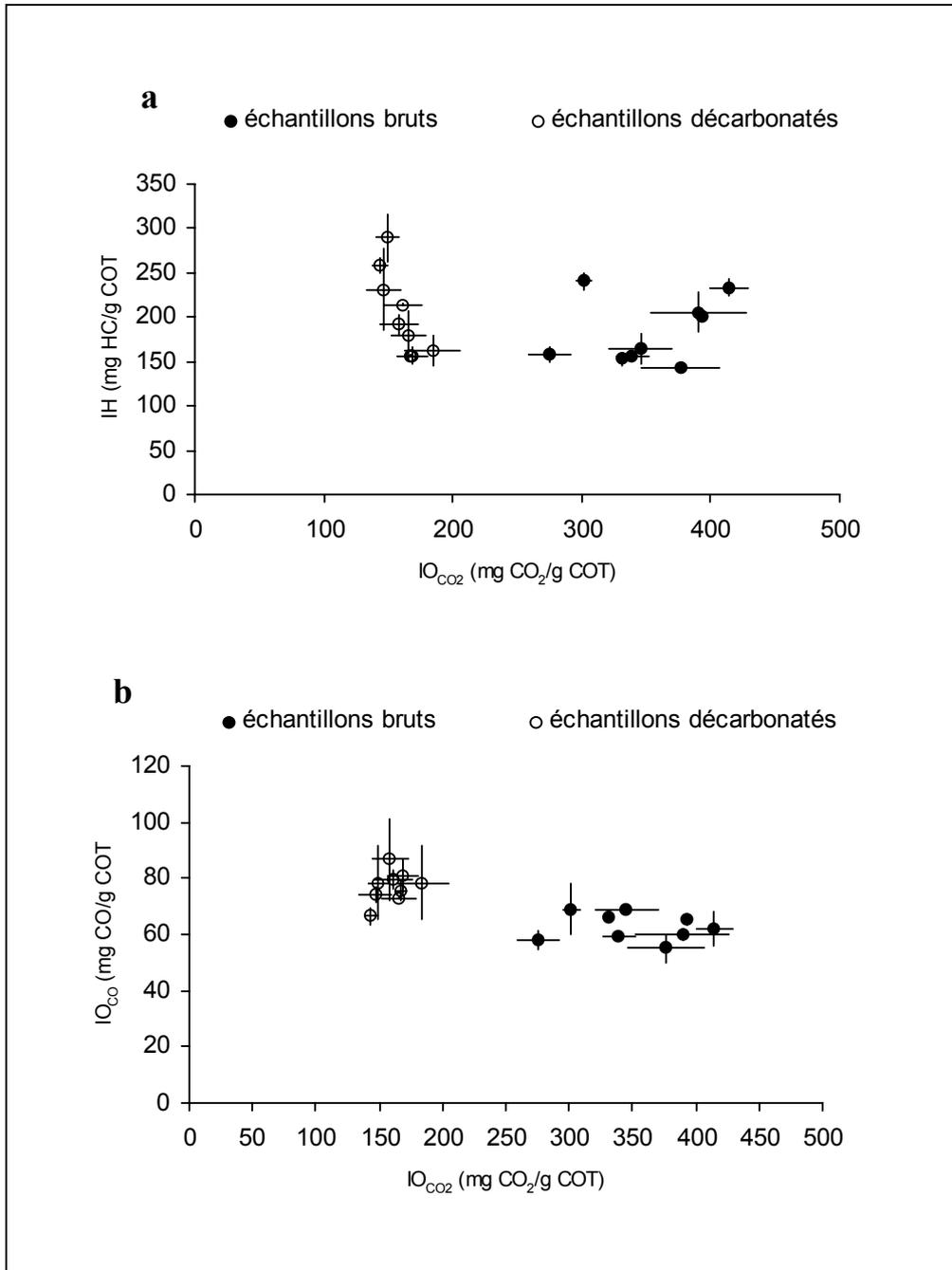


Fig.9 : Comparaison des IO_{CO2}-IH (b) et IO_{CO2}-IO_{CO} (a) de neuf échantillons de référence avant et après décarbonation. Les échantillons sont représentatifs des sédiments du Lac d'Annecy.

- Influence des carbonates dans le COT

Compte tenu des résultats que nous venons d'énoncer, il est légitime de s'interroger sur la part de carbone provenant des carbonates et celle issue de la MO dans les effluents des différents pics de la pyrolyse RE.

Nous avons vu, que l'on pouvait considérer le carbone des pics S_1+S_2 (HC) et du pic S'_{3a} (CO) comme provenant entièrement de la MO. De plus, le CO et le CO_2 brûlés entre 450 et 650°C en phase d'oxydation (S'_4 et S_4) proviennent obligatoirement de la MO. En effet, l'échantillon entrant en phase d'oxydation a déjà subi une gamme de température allant jusqu'à 650°C en phase de pyrolyse. Durant cette phase, les carbonates les plus thermolabiles ont préalablement été craqués. Par conséquent, quelle que soit la nature, brute ou décarbonatée de l'échantillon, la somme du carbone des pics S_1, S_2, S'_{3a}, S_4 et S'_4 provient uniquement de la MO, et représente la part minimum du carbone organique d'un échantillon (COTmin). Dans ces conditions, la proportion de carbone des pics S_1, S_2, S'_3, S'_4 et S_4 par rapport au COTmin doit être invariante entre un échantillon brut et son homologue décarbonaté. La même opération peut être réalisée en ce qui concerne le carbone des pics S'_{3b}, S_{3a}, S_{3b} et S_5 . Cette fois, le carbone des pics est divisé par la somme du COTmin avec le carbone du pic considéré (Tab.7). Dans les échantillons décarbonatés, nous supposons que le carbone mesuré provient uniquement de la MO¹³ et la normalisation au COTmin du carbone des différents pics (Tab.7) est représentative de ce que l'on devrait observer dans les échantillons bruts.

Par exemple :

Le $CP_{S_{3a}}$, exprimé en $\%_{(COTmin + S_{3a})}$, est en moyenne de 10% dans les échantillons bruts alors qu'il n'est que de 4% dans les échantillons décarbonatés (Tab. 7). Si le carbone du $CP_{S_{3a}}$ de l'échantillon brut était exclusivement organique, il devrait être de 4%, on enregistre donc une perte de 60% $((10-4)/10)*100$ entre les échantillons carbonatés et décarbonatés. Nous pouvons considérer que cette perte de 60% correspond au pourcentage moyen du carbone issu du craquage des carbonates du pic S'_{3a} dans l'échantillon brut (Tab. 8).

Les teneurs moyennes du carbone issu des carbonates dans les différents pics¹³ sont représentées sur la Fig. 10. Cette figure met en évidence une augmentation croissante du craquage des carbonates dès 300°C en phase de pyrolyse. Le pic S_{3a} comprend en moyenne 54% de carbone issu des carbonates ce qui correspond à peu de chose près à la chute d' IO_{CO_2} (S_{3a}/COT , Tab.6) entre les échantillons bruts et décarbonatés (Fig.9). Dans les Tab.7 nous avons également intégré le carbone du CO mesuré entre 550 et 650°C en phase de pyrolyse¹⁴ (pic S'_{3b} , Fig.10) dont la fraction minérale représente, en poids de carbone, 53% en moyenne.

¹³ Le carbone organique contenu dans le pic S_5 ne sera pas pris en compte. Etant donné la nature très carbonatée de nos échantillons, nous pensons que les ~6%, en moyenne, de C. org. calculés pour le pic S_5 provient en réalité d'un fond carbonaté non dissous par l'attaque HCl.

¹⁴ Le CO du S'_{3b} n'est pas pris en compte par **Lafargue et al. (1998)** parce qu'à partir de 500 °C, il provient en partie de la réaction de Boudouard entre le carbone organique résiduel avec le CO_2 de pyrolyse : $CO_2 + C \rightarrow 2CO$

Nous pouvons également remarquer que les pourcentages de carbone provenant des pics S_1 , S_2 , S'_{3a} , et $S'_4 + S_4$ sont quasi invariants entre les échantillons bruts et décarbonatés (Tab.7). Ce résultat confirme l'appartenance du carbone de ces pics au carbone organique¹⁵.

A partir du pourcentage de carbone organique contenu dans les pic S_{3a} , S_{3b} et S'_{3b} , nous avons réalisé le calcul du carbone organique "vrai" que nous avons comparé aux valeurs calculées selon Lafargue *et al.* (1998). Les résultats montrent des écarts absolus qui sont au maximum de 0,1% de carbone ce qui est ici négligeable (Tab.9).

Par conséquent, il apparaît que pour nos échantillons, les carbonates n'ont pas d'influence sur les valeurs du COT. Bien qu'ils soient prédominants dans celles de l' IO_{CO_2} où il tend à augmenter de ~50% sa valeur réelle. C'est pourquoi les valeurs d' IO_{CO_2} des sédiments lacustres, ainsi que des sédiments de trappe ne seront pas prises en compte dans cette étude.

Par ailleurs, la Fig.10 montre que l'essentiel des carbonates est craqué entre 650 et 850°C en phase d'oxydation. D'après Lafargue *et al.* (1998), cette température de craquage est issue du $CaCO_3$. Au vu de la courbe du pic S_5 , il apparaît également que le craquage des carbonates n'est pas complètement terminé en fin d'oxydation. Ces observations sont communes à l'ensemble des échantillons analysés dans cette étude. Par conséquent, le C_{min} sera traduit systématiquement en $CaCO_3$, qui est probablement sous-évalué.

¹⁵ En réalité, nous remarquons une légère augmentation du $CP_{(S1+S2)}$ ainsi qu'une faible baisse du $CP_{(S'4+S4)}$ entre l'échantillon brut et décarbonaté. Bien que ces variations soient faibles nous pensons que ces différences proviennent de l'altération de la MO lors de l'attaque à l'acide chlorhydrique.

Echantillons bruts

N° d'échantillon	CP (S ₁ +S ₂) %COT(min)	CP S' _{3a} %COT(min)	CR (S' ₄ +S ₄) %COT(min)	CP S' _{3b} %(COTmin+CPS' _{3b})	CP S _{3a} %COT(min)	CP S _{3b} %(COTmin+CPS _{3b})	CR S ₅ %(COTmin+CRS ₅)
1	22	3	75	6	8	22	81
2	15	3	82	7	9	28	83
3	13	3	84	6	10	29	76
4	14	3	83	7	9	23	68
5	14	3	83	6	9	22	53
6	19	3	78	8	11	29	84
7	14	3	83	6	8	20	68
8	22	3	75	10	11	30	87
9	19	3	78	9	11	28	87
moyenne	17	3	80	7	10	26	76

Echantillons décarbonatés

N° d'échantillon	CP (S ₁ +S ₂) %COT(min)	CP S' _{3a} %COT(min)	CR (S' ₄ +S ₄) %COT(min)	CP S' _{3b} %(COTmin+CPS' _{3b})	CP S _{3a} %COT(min)	CP S _{3b} %(COTmin+CPS _{3b})	CR S ₅ %(COTmin+CRS ₅)
1	25	3	71	3	4	6	5
2	17	4	79	3	4	6	4
3	16	3	81	3	5	7	6
4	14	4	83	3	5	6	5
5	14	4	82	3	5	5	2
6	14	3	83	3	5	5	4
7	19	4	78	3	4	6	5
8	22	3	75	2	4	4	3
9	20	3	77	3	4	7	4
moyenne	18	3	79	3	4	6	4

Tab.7 : Rapport du carbone des différents pics de la pyrolyse RE dans les échantillons des sédiments du lac d'Annecy pris comme références, bruts et décarbonatés, exprimés en fonction de la somme du carbone des pics S₁+S₂+S'₃+S₄+S'₄ provenant uniquement de la MO quelle que soit la nature brute ou décarbonatée de l'échantillon. Le carbone du pic S₅ (Grisé) des échantillons décarbonatés provient probablement d'une fraction résiduelle des carbonates ayant résisté à l'attaque acide.

N° d'échantillon	% de C issus des carbonates dans le CP S' _{3b}	% de C issus des carbonates dans le CP S _{3a}	% de C issus des carbonates dans le CP S _{3b}	% de C issus des carbonates dans le CR S ₅
1	50	51	73	93
2	59	54	78	95
3	43	56	75	92
4	52	49	74	93
5	48	46	77	96
6	62	57	83	96
7	46	41	68	93
8	81	65	87	97
9	64	62	75	95
moyenne	56	54	77	94
Ecart type	12	8	6	2

Tab.8 : Pourcentage du carbone issu des carbonates dans les pics S_{3b}, S_{3a}, S_{3b} et S₅ des échantillons des sédiments du lac d'Annecy pris comme référence.

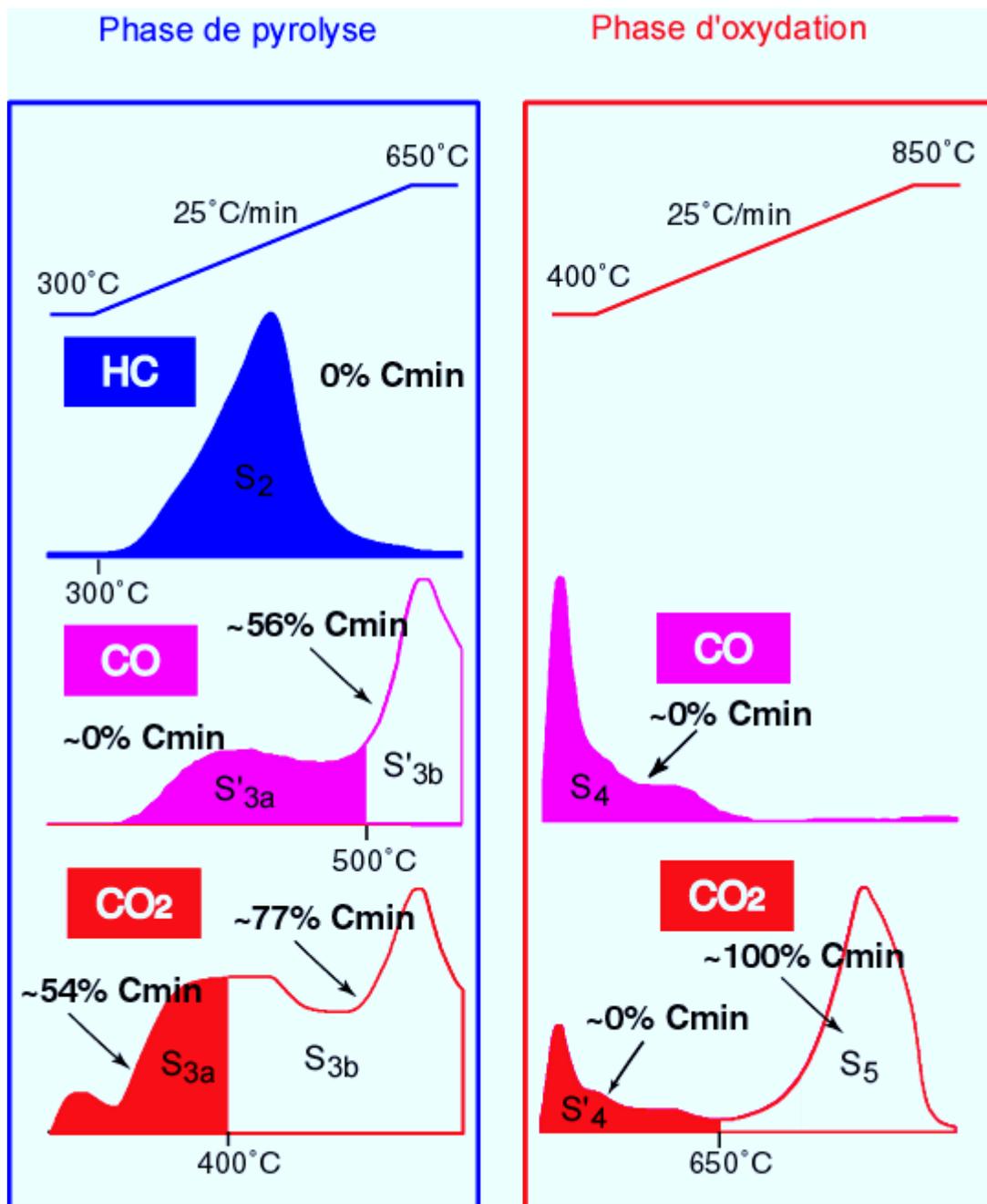


Fig.10 : Evaluation moyenne du C_{min} des sédiments du lac d'Annecy dans les différents effluents de la pyrolyse RE.

N°d'échantillon	COT "vrai"(%)	COT _{RE}	écart (%)
1	1,8	1,7	0,1
2	1,1	1,0	0,1
3	1,3	1,2	0,1
4	1,6	1,5	0,1
5	2,4	2,3	0,1
6	1,2	1,2	0,0
7	2,0	1,8	0,1
8	1,2	1,2	0,0
9	1,3	1,2	0,1

Tab.9 : Comparaison des valeurs de COT_{RE} (Tab.3) avec les valeurs de COT "vrai" calculé en tenant compte des teneurs en carbonates incluses dans les pics S'_{3b}, S_{3a}, et S_{3b} (**Tab.8**) des neuf échantillons sédimentaires du lac d'Annecy pris comme références.

c) Problème lié à la rétention des hydrocarbures sur la matrice minérale en phase de pyrolyse

Il est connu que la matrice minérale peut jouer un rôle de rétention des HC contenus dans le pic S₂ de pyrolyse (Espitalié *et al.*, 1985, 1984; Katz, 1983; Horsfield & Douglas, 1980; Langford & Blanc-Valleron; 1990). Les HC ainsi piégés sont brûlés en phase d'oxydation ce qui a pour effet de sous-estimer l'indice d'hydrogène.

Espitalié *et al.* (1985 et 1984) montrent que la rétention d'HC est plus importante si la matrice minérale est composée d'argiles de type illite. De plus, la rétention dépend également du type de MO, elle est plus importante pour la MO de type II et III que pour la MO de type I. La part d'HC retenue par la matrice minérale diminue avec l'augmentation de quantités d'hydrocarbures présents dans le mélange, ce qui traduit un effet de saturation de la matrice minérale.

En résumé, la rétention des HC est fonction à la fois, de la minéralogie de l'échantillon, du type de MO et de la concentration relative entre les HC et la matrice minérale.

Les échantillons de la carotte LA 13 sont fortement carbonatés (>60% de CaCO₃), les proportions d'argiles sont autour de 20%, relativement constantes et composées essentiellement de smectites et d'interstratifiés (Chap.III-3). La rétention des HC sur les carbonates étant faible, il y a peu de chance que nous observions ce phénomène sur les échantillons étudiés. Toutefois, les variations d'IH et de COT observées ici étant relativement faibles (Chap.III), la quantification d'une éventuelle rétention a été recherchée.

Dans les sédiments anciens, la meilleure façon de savoir si la rétention d'HC sur la matrice minérale existe, est d'analyser la MO après déminéralisation de l'échantillon par attaques acides. Le problème est que la dissolution des minéraux silicatés est réalisée par attaque à l'acide fluorhydrique accompagnée d'une activation thermique à 70°C (Annexe). Il est probable que l'association acide + chaleur transforme de façon prépondérante la qualité géochimique de notre MO relativement "fraîche". Par ailleurs, les quantités de matière importante exigées pour une telle manipulation n'ont pas rendu possible cette opération.

Une autre méthode, proposée par Espitalié *et al.* (1985), consiste à éliminer par pyrolyse les HC de l'échantillon à analyser, et à mélanger la matrice résiduelle avec un échantillon standard dont la composition en hydrocarbure est connue. Ce "cocktail" analysé permet de calculer le décalage, s'il existe, entre la quantité d'HC théorique et celle réellement mesurée. La différence observée correspond à la quantité d'HC, issue du craquage de l'échantillon étalon, retenue sur la matrice minérale de l'échantillon analysé.

Bien que cette méthode soit ingénieuse et permette de construire des abaques de rétentions d'HC, elle présente deux inconvénients majeurs. Le premier est que la rétention d'hydrocarbures dépend du type de MO contenu dans la roche, la MO de l'échantillon standard étant à l'évidence, différente, il nous semble difficile d'adopter cette méthode. Le deuxième, plus important, est que la pyrolyse préalable de l'échantillon modifie

probablement la capacité rétentric de sa matrice minérale. D'autant que, sur nos échantillons, nous observons un craquage précoce de carbonate en phase de pyrolyse.

Compte tenu de ces observations, le problème semble donc insoluble. Pourtant, sur la base de cette étude, nous avons testé une variante de la méthode. Nous avons d'une part, remplacé le standard par l'échantillon à analyser mais décarbonaté, de façon à augmenter sa quantité totale d'HC. D'autre part, nous avons analysé le mélange entre l'échantillon brut non pyrolysé et le même échantillon décarbonaté. Ainsi, l'échantillon décarbonaté joue le rôle du standard, mais possède la même MO que l'échantillon analysé qui n'est plus passé préalablement en pyrolyse. Nous insistons sur le fait qu'il s'agit d'un test et que la méthode présente deux inconvénients importants. Le premier est qu'il aurait été préférable d'utiliser un échantillon complètement déminéralisé pour éviter les interactions entre les HC et l'argile de l'échantillon décarbonaté. La deuxième est que si la quantité d'hydrocarbures de l'échantillon brut suffit à elle seule à saturer la matrice minérale, aucune rétention d'HC supplémentaire ne pourra être visible.

Ce test a été réalisé sur l'ensemble des neuf échantillons sélectionnés, chacun pour deux poids de mélange différents : 15 mg d'échantillon décarbonaté + 60 mg d'échantillon brut et 30 mg d'échantillon décarbonaté + 60 mg d'échantillon brut.

Le Tab.10 indique le pourcentage de pertes en hydrocarbures des neuf échantillons analysés. Ces résultats montrent, que mis à part l'échantillon 3, la perte en hydrocarbures est en moyenne de $-3,6\%$ et cela, quel que soit le poids d'échantillon décarbonaté utilisé pour le mélange. Cette perte moyenne entre quasiment dans la barre d'erreur expérimentale déterminée sur l'échantillon standard 55000 (**Tab.4a**).

Au vu de ces résultats et aux réserves près énoncées sur la méthode, la perte des hydrocarbures du pic S₂ par rétention de la matrice minérale semble négligeable. De plus, étant donné le rôle peu rétenteur des carbonates et les faibles proportions d'argiles des échantillons, nous estimons que la rétention en HC par la matrice minérale n'existe pas, ou tout au moins est négligeable sur l'ensemble des sédiments analysés dans cette étude. Par conséquent nous estimons que les variations d'IH sont directement proportionnelles à la qualité intrinsèque de la MO sédimentaire.

N°d'échantillon	Perte HC (%) pour 15 mg d'échantillon décarbonaté	Perte HC (%) pour 30 mg d'échantillon décarbonaté
1	-6,1	-3,4
2	-3,5	-3,5
3	-10,7	-16,4
4	-2,8	-3,5
5	2,0	1,6
6	-4,1	-2,5
7	-4,4	-4,9
8	-4,6	-3,0
9	1,5	2,3
moyenne	-3,6	-3,7

Tab.10 : Tentative d'évaluation de la rétention d'HC par la matrice minérale des neuf échantillons sédimentaires du lac d'Annecy pris comme références, la méthode est explicitée dans le texte.

- CHAPITRE II -

- Etude du Bassin Versant -

II-1- Présentation du site	40
II-1-1- Situation géographique.....	40
II-1-3-1- Caractères morphométriques et lithologiques du bassin versant	40
II-1-3-2- Le réseau hydrographique.....	43
II-1-3-3- Répartition de la végétation sur le bassin versant.....	43
II-2- Stratégie de prélèvement.....	47
II-2-1- Les formations géologiques	47
II-2-2- Les formations pédologiques	47
II-2-3- Les sédiments de la plaine d'inondation.....	48
II-3- Etude géochimique par pyrolyse Rock-Eval.....	48
II-3-1- Teneur en carbone organique des différents substrats.....	48
II-3-1-1 Substrat pédologique	48
II-3-1-2 Substrat géologique	49
II-3-2 Qualité de la MO dans les différents substrats	52
II-3-2-1 Oxydation de la MO dans les sols	52
II-3-2-1 Qualité de la MO dans les substrats géologiques	58
II-3-3- Choix des diagrammes discriminants.....	61
II-4- Etude pétrographique de la MO	65
II-4-1- Classification des constituants organiques particuliers	65
II-4-1-1- Classification en lumière naturelle transmise (étude des palynofaciès).....	65
II-4-1-1- Classification en lumière naturelle réfléchie (étude des sections polies).....	70
II-4-2- Evolution de la MO avec la profondeur dans les sols.....	84
II-4-3- Relation entre la MO des roches sédimentaires et la MO des sols.....	86
II-4-3-1- Variation morphométrique des MO réfléchissantes.....	86
II-4-3-2- Variation du pouvoir réflecteur de la MO.....	92
II-5- Conclusion	97

II-1- Présentation du site

II-1-1- Situation géographique

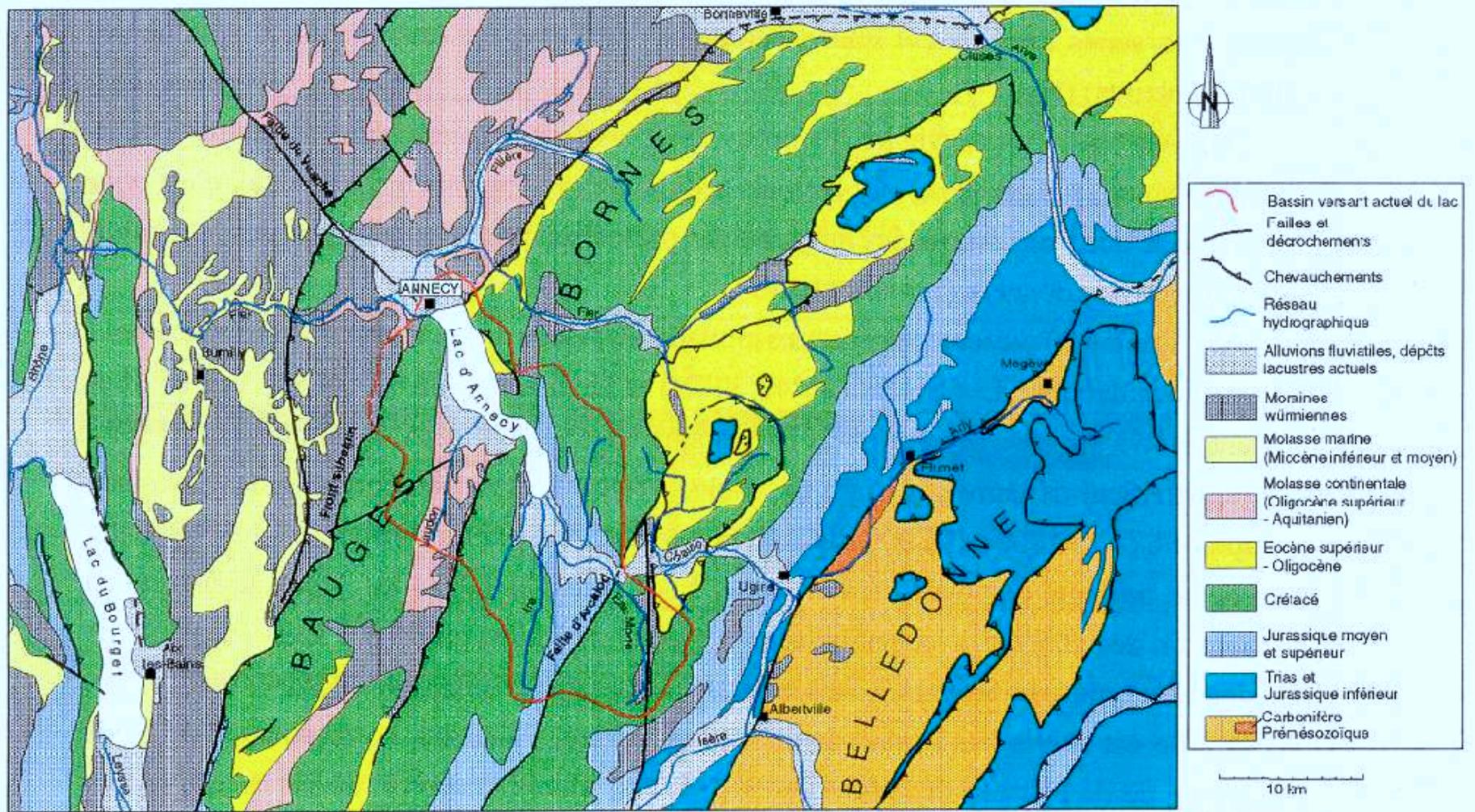
Le lac d'Annecy est un lac des Alpes françaises situé dans le département de Haute Savoie. Il est localisé dans la partie la plus externe des Alpes occidentales et est encadré par le lac Léman au nord et le lac du Bourget au sud. Il s'étend de 45° 54' à 45° 47' de latitude Nord et de 6° 7' à 6°15' de longitude Est. C'est un lac de moyenne montagne (alt. 446m) situé dans la gorge transversale de l'anticlinal (cluse) qui sépare les massifs subalpins des Bornes et des Bauges (Fig.1). Le lac présente une forme allongée de direction NO-SE. Sa largeur moyenne est de 2 km et on observe un étranglement à 0,8 km au niveau de Talloires; ce qui permet de faire la distinction entre le Petit Lac au sud et le Grand Lac au nord.

II-1-3-1- Caractères morphométriques et lithologiques du bassin versant

La superficie totale du lac est de 26,5 km². Elle est répartie entre le Grand Lac (20,25 km²) et le Petit Lac (6,25 km²). La superficie du bassin versant est de 251 km², soit 80 km² pour le Grand Lac et 171 km² pour le Petit Lac; ce qui représente respectivement un rapport surface du BV / surface du lac de ~4 et ~27. L'altitude moyenne du BV est de 900 m avec un maximum de 2254 m au lieu dit "la Tournette" (Fig.2). Quarante-six pourcents de la surface est exprimée entre 500 et 1100 m d'altitude et la pente moyenne est relativement faible (6%). Le lac occupe la partie la plus septentrionale de son bassin versant et la cote du plan d'eau est de 446m.

Le substrat géologique du bassin versant comprend essentiellement des formations sédimentaires anciennes, d'âge jurassique à miocène inférieur et récentes d'âge quaternaire (Doudoux, 1992, Fig.3-4) :

- les formations jurassiques présentent des faciès de marnes noires riches en MO du Lias aux marnes calcaires du Malm,
- les formations crétacées sont très carbonatées à l'image de la barre calcaire urgonienne, reconnaissable aux falaises massives qu'elle dessine dans le paysage.
- le Tertiaire est dominé par le Paléogène, constitué de marnes gréseuses, et dans une moindre mesure de molasse aquitaniennes.
- les formations quaternaires sont constituées (Nicoud, 1987; Monjuvant & Nicoud, 1992): 1) de dépôts lacustres de l'Interglaciaire Riss-Würm; 2) de tills morainiques de la période glaciaire würmienne; 3) de dépôts lacustres et d'alluvions modernes mis en place lors de la dernière déglaciation (post-würmienne).



D'après cartes BRGM 1/250 000, Tardy (inédit), Doudoux *et al.*, 1992b.

Fig.1 : Carte géologique simplifiée des Alpes nord-occidentales

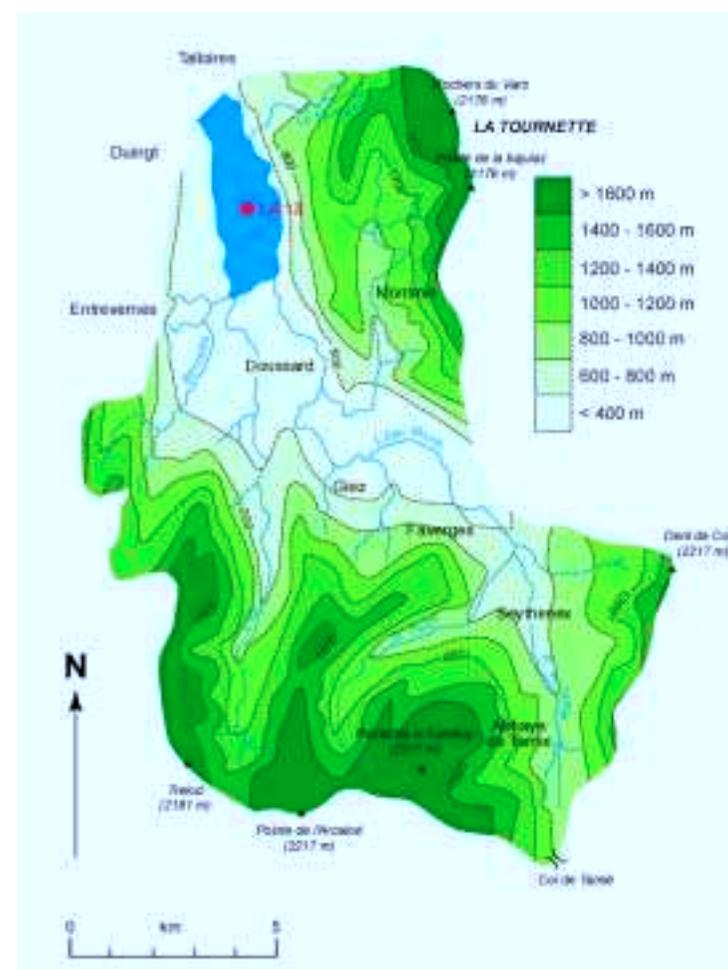
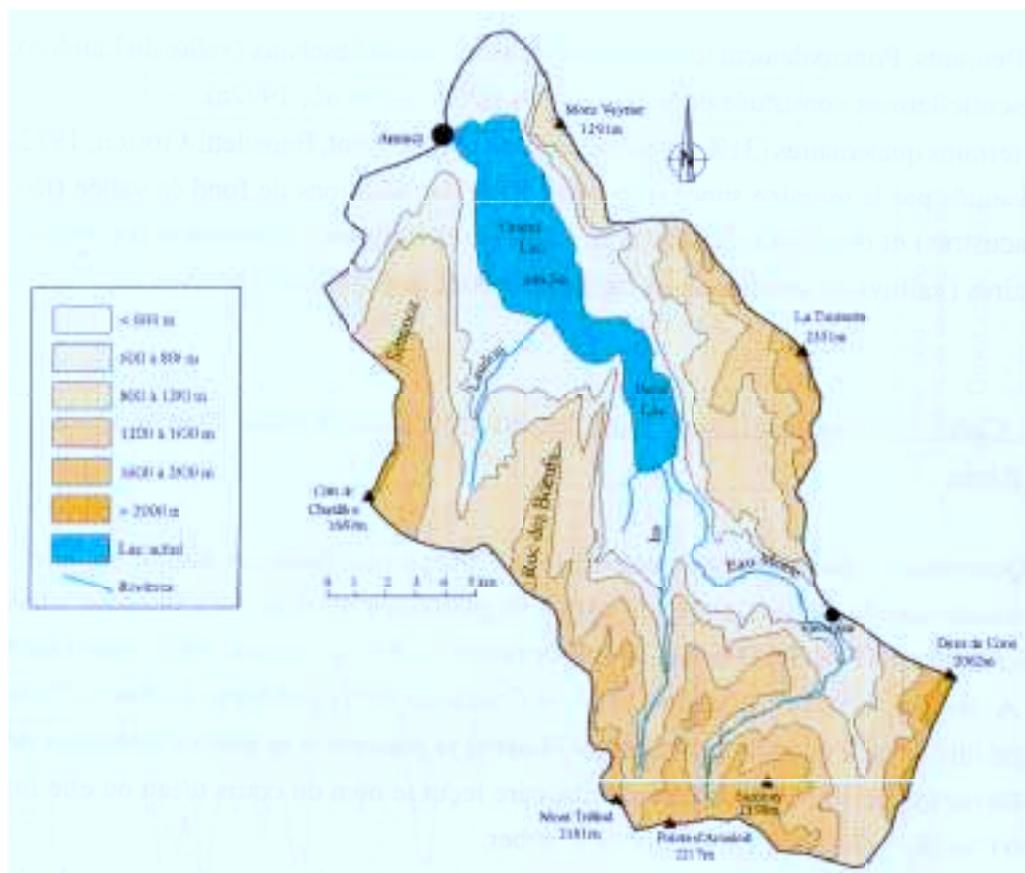


Fig.2 : Topographie et hydrographie du bassin versant du lac d'Annecy.

Les faciès carbonatés et marneux sont dominants et représentent à part égale plus de 60% de la superficie totale (Fig.3). Viennent ensuite les dépôts quaternaires (31%) et les dépôts gréseux molassiques (6%) qui sont rencontrés essentiellement dans la vallée du Laudon où ils représentent 28% des surfaces à l'affleurement.

II-1-3-2- Le réseau hydrographique

Le régime des affluents est de type nivo-pluvial, avec un maximum principal de mars à mai, correspondant à la fonte des neiges, et un maximum secondaire de décembre à février (Benedetti-Crouzet, 1972).

Le lac est alimenté essentiellement par sept affluents dont le plus important est "l'Eau Morte"(Fig.2), qui débouche au sud du Petit Lac et représente à lui seul 40% des apports liquides. Viennent ensuite l'Ire (15%) et le Laudon (12%).

Ces affluents assurent les apports dissous et particuliers au lac. Plus de 95% de la silice est apportée sous forme détritique alors que 80% des carbonates pour l'eau morte proviennent de la dissolution des calcaires (Benedetti-Crouzet, 1971). L'érosion détritique est très variable en fonction des sous-bassins versants mais Benedetti-Crouzet (1971) a montré que l'on pouvait l'estimer, sur les années 1969-1970, en moyenne à 800 t/km²/an; valeurs proches de l'érosion détritique moyenne des Alpes du Nord.

II-1-3-3- Répartition de la végétation sur le bassin versant

La végétation du BV apparaît fortement influencée par l'exploitation agricole et sylvicole mais les étages écologiques alpins sont encore visibles (Fig.5). Les basses vallées sont dominées par les terrains agricoles et les abords du lac par des terrains marécageux où les essences hydrophiles arbustives, telles que l'Aulne, sont dominantes. L'étage collinéen (~700 à ~1000 m) est dominé par des arbres à feuilles caduques, tandis que les étages montagnards et sub-alpins sont constitués par des forêts mixtes et des forêts de conifères. Au dessus de 2000 m, la végétation est dominée par des prairies d'altitude.

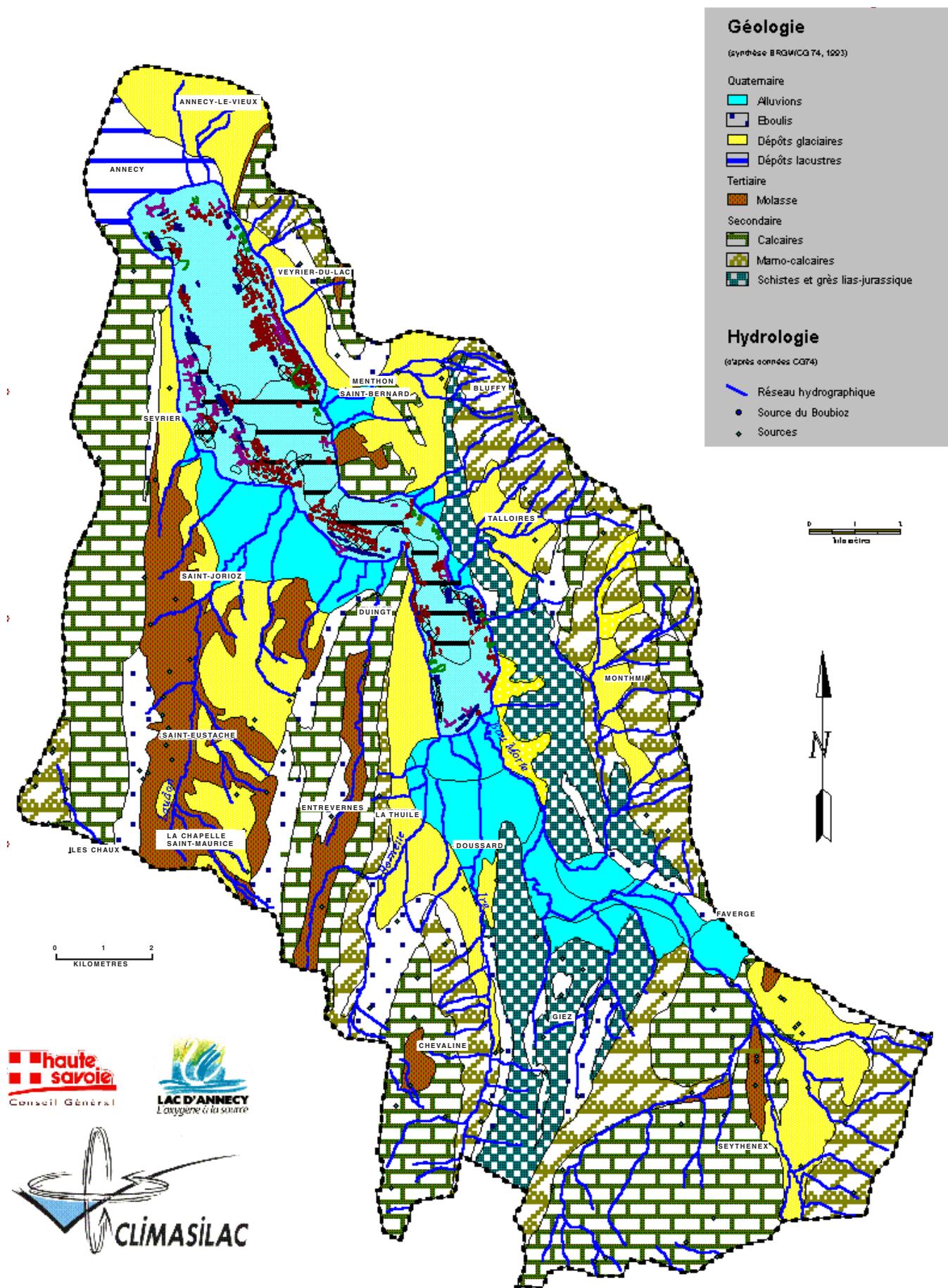


Fig. 3 : Lithologie du bassin versant (document BRGM)

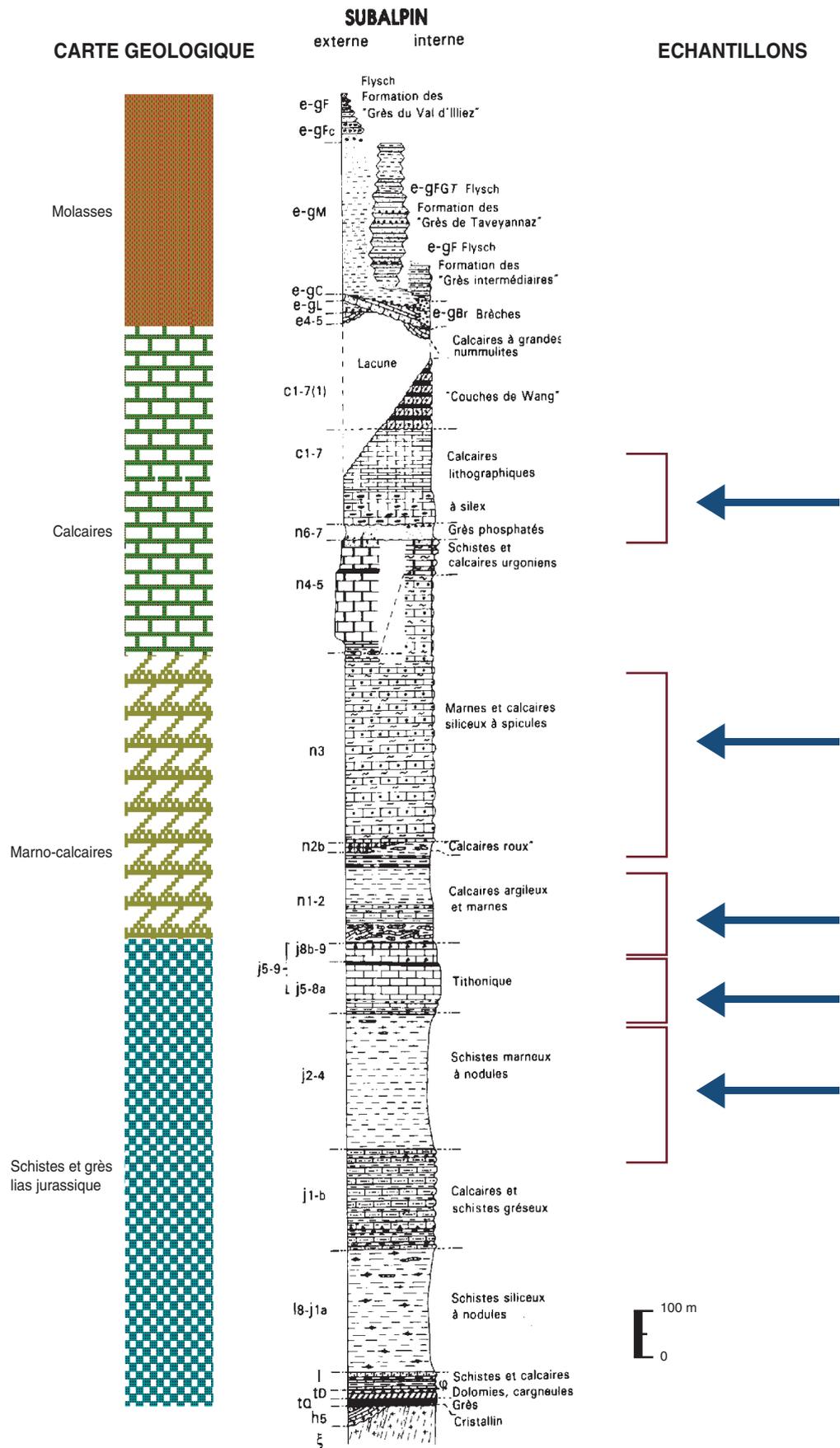


Fig. 4 : Colonne sédimentaire (d'après Doudoux et al., 1992) et équivalent lithologique (Fig.2) des formations rencontrés dans sur le bassin versant du lac d'Annecy. Les flèches correspondent aux faciès géologique étudiés dans cette étude.

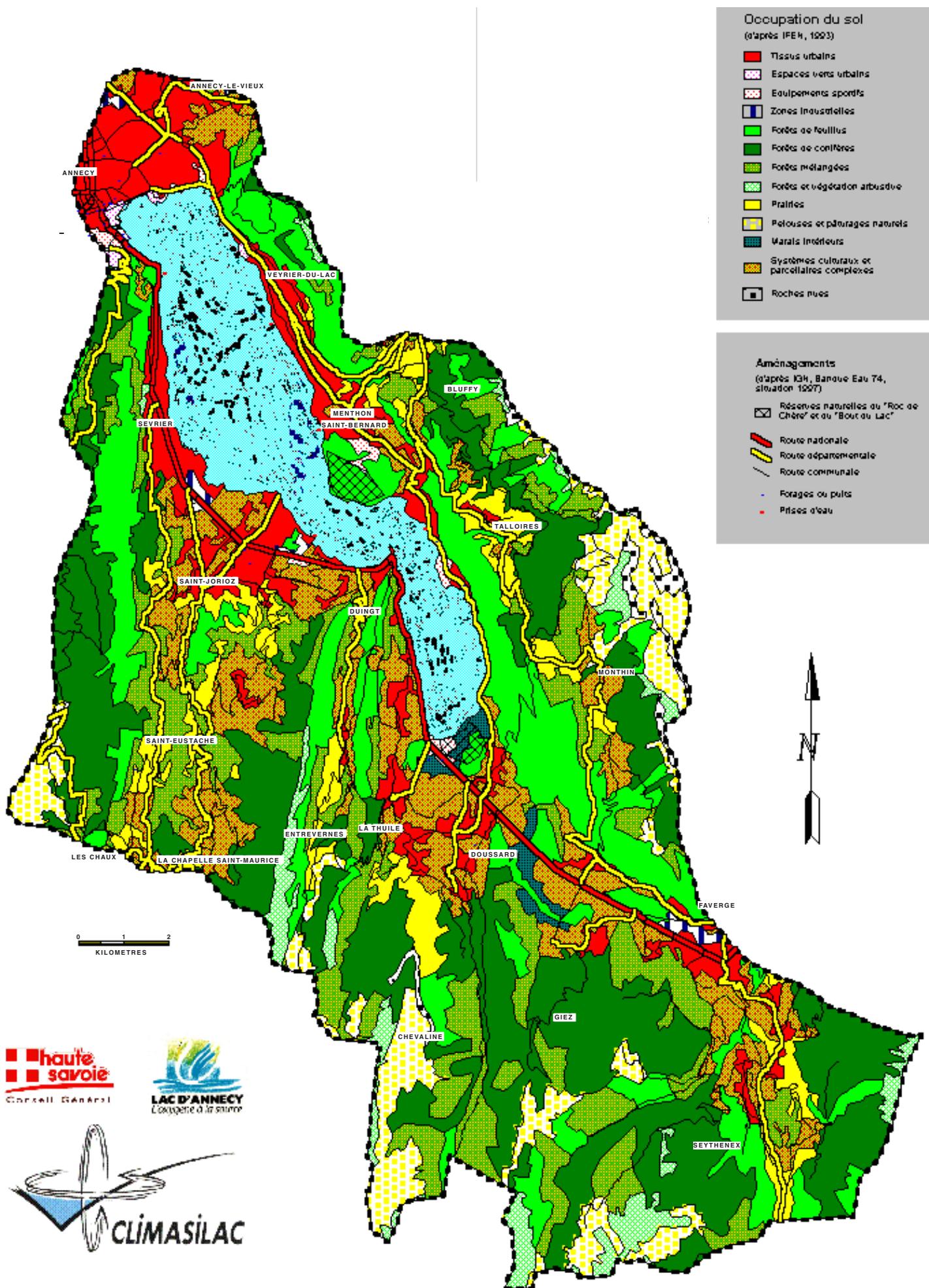


Fig. 5 : Couverture végétale du bassin versant (document BRGM)

II-2- Stratégie de prélèvement

L'objectif fondamental de l'étude du bassin versant est de caractériser d'un point de vue géochimique et pétrographique la MO des différents substratums susceptibles de pouvoir être érodés, transportés et stockés dans les sédiments lacustres. Pour cela trois ensembles bien distincts ont été prélevés (le substrat géologique, le substrat pédologique et les sédiments de plaine d'inondation. L'échantillonnage et l'étude des MO du bassin versant, en particulier des sédiments de plaine d'inondation n'ont pas été réalisés de façon exhaustive, mais cette première approche a pour objectif de servir de base à une étude à venir plus complète.

II-2-1- Les formations géologiques

Les substrats géologiques, quand ils sont sédimentaires, peuvent être riches en MO particulières (Di-Giovanni *et al.* 1999a, Combaz 1980, Kübler *et al.* 1979). Ces MO *via* l'érosion sont potentiellement exportables vers les sédiments lacustres où elles peuvent représenter des quantités non négligeables de MO (Di-Giovanni *et al.* 1999b, Clark 1988; Di-Giovanni, 1994). Les MO d'origine géologique ne sont donc pas représentatives de la biomasse terrestre existante au moment de la sédimentation. En revanche, elles peuvent être des marqueurs de l'érosion des substrats géologiques. A titre d'exemple Di-Giovanni (1997, 1994) montre que dans des sédiments tardi et post glaciaires du lac de Chaillexon (Doubs, France), plus de 30% des particules organiques proviennent du substratum méso-cénozoïque du BV. Il est donc important de caractériser la MO des différents substrats géologiques sédimentaires affleurant sur le bassin versant du lac d'Annecy afin d'en déterminer l'existence dans les sédiments. L'échantillonnage a été réalisé sur les formations géologiques représentant les surfaces cartographiées les plus étendues. Ces formations couvrent une période qui va du Jurassique au Crétacé et l'échantillonnage a été réalisé sur les faciès marneux, marno-calcaires et carbonatés, les plus susceptibles de contenir des MO particulières (Fig.4, Tab.1). Les prélèvements sont de l'ordre de un à dix-sept par formation sédimentaire (Tab.1). A ces roches marno-calcaires a été ajouté un prélèvement de charbon tertiaire encore exploité au XVI siècle (Doudoux *et al.* 1992) et situé au-dessus de Lathuile (Fig.3).

II-2-2- Les formations pédologiques

La logique adoptée pour le prélèvement et la caractérisation de la MO des sols a été réalisée suivant la nature du couvert végétal. Schématiquement, une distinction a été faite en fonction du couvert végétal des sols : les feuillus, les conifères, les herbacées.

De plus, cette classification biologique correspond également sous climat montagnard alpin à un étagement topographique allant des altitudes les plus basses (feuillus) aux plus hautes (prairies d'altitudes).

Les prélèvements ont été réalisés sur les horizons pédologiques superficiels (horizons A, Duchaufour, 1977) qui sont immédiatement soumis au ruissellement et à une érosion préférentielle. Cet horizon a été subdivisé en deux sous parties, les horizons A₀₀ et A₀ qui n'ont pas été différenciés et sont essentiellement constitués de MO (>30%, Duchaufour, 1977), et l'horizon A₁ organo-minéral qui est immédiatement sous-jacent.

Deux prélèvements supplémentaires ont été réalisés dans des sols hydromorphes situés dans les marais de l'extrémité sud du lac, l'un sous couvert d'aulne et l'autre dans la zone des roselières (Fig.5). Il n'a pas été réalisé de prélèvement de sols cultivés, nombreux dans la plaine d'inondation, en dépit du fait qu'ils peuvent potentiellement représenter une part importante du matériel mobilisé vers la cuvette lacustre.

II-2-3- Les sédiments de la plaine d'inondation

L'étude des sédiments de la plaine d'inondation est très incomplète, seuls deux échantillons ont été analysés et proviennent d'une carotte extraite à proximité de l'embouchure de l'eau morte (Fig.3) par l'équipe de Liverpool (J. Dearing). Deux niveaux de lignites quaternaires intercalés entre les dépôts latéraux des chenaux méandriformes de la plaine d'inondation ont également été prélevés. A titre d'exemple nous avons également analysé des cendres d'un feu de bois de traverses de chemin de fer, prélevées à l'extrémité sud du Petit Lac.

II-3- Etude géochimique par pyrolyse Rock-Eval

L'objectif de l'étude géochimique est d'établir des diagrammes discriminants de la MO contenue dans les différents substrats du BV à l'aide des paramètres qualitatifs de la pyrolyse RE (IH, IO et Tmax). La signature géochimique des différentes MO du bassin versant doit nous servir référence pour l'étude des MO d'origine terrestre présentes dans les sédiments lacustres.

II-3-1- Teneur en carbone organique des différents substrats

II-3-1-1 Substrat pédologique

En moyenne les teneurs de COT sont de 15,4% dans les horizons A0 et de 3,7% pour les horizons A1 (Tab.1, Fig.6). Classiquement, cette diminution du COT avec la profondeur s'explique à la fois par, 1) une contribution de plus en plus importante de la fraction minérale du substrat géologique sous-jacent et 2) la dégradation et minéralisation progressive de la MO.

Les teneurs en COT des horizons A0 peuvent apparaître faibles au regard de ce qui a déjà été présenté dans la littérature (Di-Giovanni *et al.* 1994). Cela peut s'expliquer par le fait que les prélèvements réalisés ne font pas de distinction entre les sous-divisions des horizons A0 (L, O, A0 F et A0 H). Or, les litières sont composées uniquement de MO tandis que les horizons O, A0 F et A0 H contiennent au minimum 30% de MO (Duchaufour, 1977). Pour des MO "fraîches", la MO totale est égale approximativement à deux fois le COT (Duchaufour, 1977, 1988), ce qui correspond à 30% en moyenne dans les horizons A0 analysés dans cette étude (COT A0 moyen x 2, Tab.1). Les teneurs exceptionnellement faibles en COT des horizons A0 des sols sous végétation herbacée (8,9% +/-4,9) s'expliquent par une faible participation des litières (horizons L) dont l'épaisseur n'excède généralement pas un centimètre. Par ailleurs, Disnar *et al.* (2000) soulignent qu'il n'est pas rare d'observer une perte de carbone organique sur les échantillons de sols contenant plus de 12% de COT; lorsqu'ils sont déterminés avec le RE6, cependant les auteurs précisent que la reproductibilité des mesures n'en demeure pas moins très bonne.

II-3-1-2 Substrat géologique

Hormis les teneurs importantes de COT (>20%) des niveaux de charbons, les marnes du bassin versant sont peu riches en carbone organique qui est compris entre 0,1% et 0,6% (Tab.1). Espitalié *et al.* 1977 estiment, en utilisant les anciennes générations de RE, que les paramètres sont ininterprétables pour des valeurs de COT inférieures à 0,5%, ce qui est particulièrement vrai pour les valeurs d' IO_{CO_2} quand les roches sont carbonatées (Chap.I). En pratique, on considère sur les roches sédimentaires carbonatées que l' IO_{CO_2} ne doit pas excéder 200 mg CO_2/g COT, auquel cas une partie importante du CO_2 en phase de pyrolyse ne provient pas de la MO mais du craquage précoce des carbonates (Espitalié *et al.* 1977; Katz 1983; Chap.I). C'est ce que nous observons dans les roches de l'Oxfordien moyen (j5-9), du Tithonique (j5-8) et du Cénomaniens-Maastrichien (C1-7) où les valeurs IO_{CO_2} sont supérieures à 300 mg CO_2/g COT. De plus les teneurs en COT de ces roches sont du même ordre de grandeur que les incertitudes déterminées sur un échantillon de référence (+/-0,1%, Chap.I). Tenant compte de ces observations, seules des roches du Berriasien-Valanginien (n1-2), Hauterivien (n3) et du Bathonien-Oxfordien (j2-4) présentent des teneurs en COT significatives (0,5% en moyenne) permettant une interprétation des paramètres RE.

Horizon ou Formation	végétation/ nb échantillons	Moyennes/ erreurs absolues	Tmax (°C)	COT (%)	CaCO ₃ (%)	IH (mg HC/g COT)	IO _{CO} (mg CO/g COT)	IO _{CO2} (mg CO ₂ /g COT)	IORE6 (mg O/g COT)	CP (S ³ /S ²)
A0	conifères 3	moyenne	335	17,4	2	275	77	215	198	0,14
		σ absolu	2	13,4	3	16	4	17	13	0,02
A0	feuillus 6	moyenne	340	19,9	11	351	72	233	208	0,11
		σ absolu	21	6,7	8	102	12	17	12	0,04
A0	herbacés 5	moyenne	347	8,9	20	296	68	250	218	0,12
		σ absolu	41	4,9	18	39	7	20	17	0,03
		moyenne totale	341	15,4	11	307	72	233	208	0,13
		moyenne des σ	21	8,3	10	52	8	18	14	0,03
A1	conifères 8	moyenne	406	3,3	7	178	81	334	285	0,24
		σ absolu	29	4,2	13	22	32	115	97	0,11
A1	feuillus 7	moyenne	406	5,2	26	202	56	303	250	0,16
		σ absolu	50	4,2	15	84	14	67	47	0,07
A1	herbacés 6	moyenne	411	2,7	30	225	77	321	273	0,18
		σ absolu	6	1,1	2	49	8	39	32	0,05
		moyenne totale	408	3,7	21	202	71	319	269	0,20
		moyenne des σ	28	3,2	9,7	52	18	74	59	0,08
Cénomaniens- Maastrichien (c1-7)	1		463	0,1	36	958	479	2274	1758	0,26
Tithonique (j5-8)	4	moyenne	442	0,2	50	93	40	300	239	0,26
		σ absolu	31	0,1	15	56	14	90	70	0,13
Oxfordien (j5-9)	2	moyenne	459	0,2	47	210	82	934	716	0,25
		σ absolu	18	0,1	4	91	38	622	428	0,20
Hauterivien (n3)	1		512	0,3	35	46	21	165	132	0,23
Beriasien-Valanginien (n1-2)	17	moyenne	460	0,5	43	112	18	162	127	0,09
		σ absolu	5	0,1	11	25	8	110	81	0,06
Bhatonien-Oxfordien (j2-4)	2	moyenne	544	0,6	44	27	11	96	76	0,21
		σ absolu	13	0,0	16	2	5	20	12	0,11
		moyenne totale	505	0,5	41	62	16	141	111	0,18
		moyenne des σ	9	0,1	14	13	7	65	47	0,08
Charbons tertiaires	4	moyenne	415	49,6	22	333	9	8	11	0,02
		σ absolu	5	18,7	22	80	5	10	10	0,01

Tab. 1: Paramètres géochimiques déterminés par pyrolyse RE des différents substrats du BV. Les zones grisées ne sont pas prises en compte dans le calcul des moyennes en raison d'une trop faible teneur en COT. Les "moyennes totales" et les "moyennes des σ" sont les moyennes des différents substrats, pédologiques (feuillus, herbacées, conifères) et géologiques (n3, n1-2, n3). L'essentiel du Carbone minéral (Cmin) correspond à du CaCO₃ (**Chap.I**), il est donc indiqué sous cette forme.

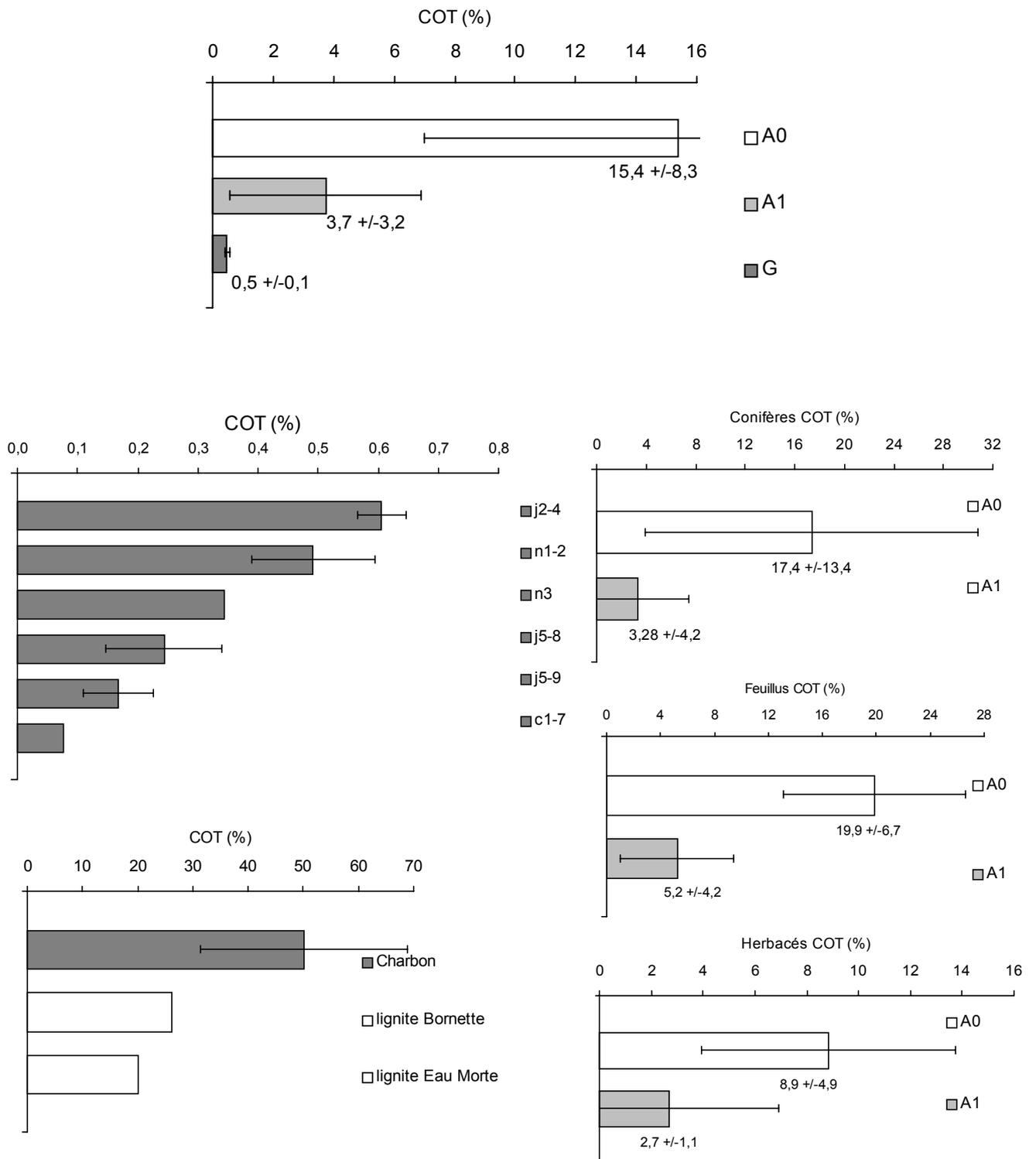


Fig. 6: Teneurs moyennes en COT des différents substrats du BV

II-3-2 Qualité de la MO dans les différents substrats

II-3-2-1 Oxydation de la MO dans les sols

a) Evolution de l'IH et du Tmax

Classiquement, l'effet de la dégradation de la MO avec la profondeur des sols s'exprime par une diminution de l'IH et l'augmentation du Tmax (Disnar *et al.* 2000, Di-Giovanni 1994, Di-Giovanni *et al.* 1999a). C'est ce que nous observons sur l'ensemble de nos échantillons (Tab.1), l'IH des horizons A0 est en moyenne de 307 mg HC/g COT tandis qu'il diminue dans les horizons A1 et se situe autour de 202 mg HC/g COT. On voit sur le Tab.1 que les horizons A0 des sols sous couvert végétal constitué de feuillus présentent en moyenne des valeurs d'IH plus importantes autour de 351 mg HC/g COT +/-102. Nous pensons, comme pour le COT, que ces valeurs d'IH plus élevées sont liées à une participation plus importante des litières dans l'horizon A0, généralement plus épaisses sous ce type de couvert végétal. L'oxydation limitée de la MO des litières par rapport aux MO des horizons sous-jacents explique leur teneur importante en hydrogène.

La diminution d'IH a un lien direct avec l'augmentation des Tmax observés entre les horizons A0 et A1. Que ce soit pour l'un ou l'autre des horizons pédologiques, la courbe de craquage de la MO en hydrocarbures (pic S2) n'est pas simple; elle est formée par la superposition de plusieurs pics qui correspondent au craquage de composés organiques différents. Cependant deux températures de craquage de la MO prédominent (Tab.1, Fig.7), la première est centrée sur 341°C +/- 21 (Tmax A0) et la deuxième sur 408°C +/-21 (Tmax A1). Ces températures de craquage peuvent être nommées respectivement "Tmax_(min)" et "Tmax_(max)." (Fig.7). Entre les horizons A0 et A1, on observe une diminution préférentielle des hydrocarbures centrés sur les "Tmax_(min)" par rapport à ceux centrés sur les "Tmax_(max)". Les composés plus thermolabiles craquant autour de 340°C correspondent probablement à des polysaccharides de type cellulose ainsi que des molécules plus complexes comme la lignine (Georgakopoulos, 1984; Keravis com. personnel), ces deux composés étant très abondants dans les végétaux supérieurs (Huc, 1980). Ces observations montrent que la perte en hydrogène de la MO entre les horizons A0 et A1 est liée essentiellement à la dégradation préférentielle de ces composés primaires des végétaux que sont la cellulose et la lignine. Toutefois, il est important de remarquer que les quantités d'HC des deux composantes centrées sur 341°C et 408°C du pic S2 peuvent être très proches comme c'est le cas sur la Fig.7. La conséquence est que même un faible enrichissement en HC de l'une ou l'autre des composantes va provoquer un écart de Tmax d'au moins 100°C. Cela ne veut pas dire que les variations du Tmax ne renseignent pas sur la qualité de la MO. Nous soulignons simplement le fait que les variations drastiques du Tmax entre les deux profondeurs, ne sont pas forcément associées à des variations qualitatives fondamentales de la MO.

De plus, si l'oxydation entraîne la minéralisation partielle de la MO, elle produit également des résidus carbonés résistants dont la température de craquage est plus élevée. Récemment une étude comparative de charbons humiques¹, prélevés en surface d'affleurement et en profondeur à l'abri du milieu aérien, a montré que l'oxydation

¹ Les charbons humiques, proviennent de la maturation thermique de MO provenant des végétaux supérieurs, contrairement aux charbons d'algues

des charbons situés à l'affleurement tend à augmenter sensiblement le T_{max} (Y. Copard, travaux en cours). Entre les horizons A0 et A1 des échantillons étudiés, une augmentation des $^2T_{max(max)}$ est rarement observée; Quand elle existe, cela n'excède pas 10°C et il est possible que cette augmentation soit uniquement liée à des problèmes de rétention des HC par la matrice minérale plus importante dans les horizons A1 que A0. Cependant, bien qu'il soit difficile de faire une comparaison directe entre les charbons et la MO de sols actuels, on peut s'attendre qu'entre l'érosion, le transport et la sédimentation, le T_{max} des MO d'origine pédologique ($T_{max(max)}$) augmente de façon plus ou moins importante.

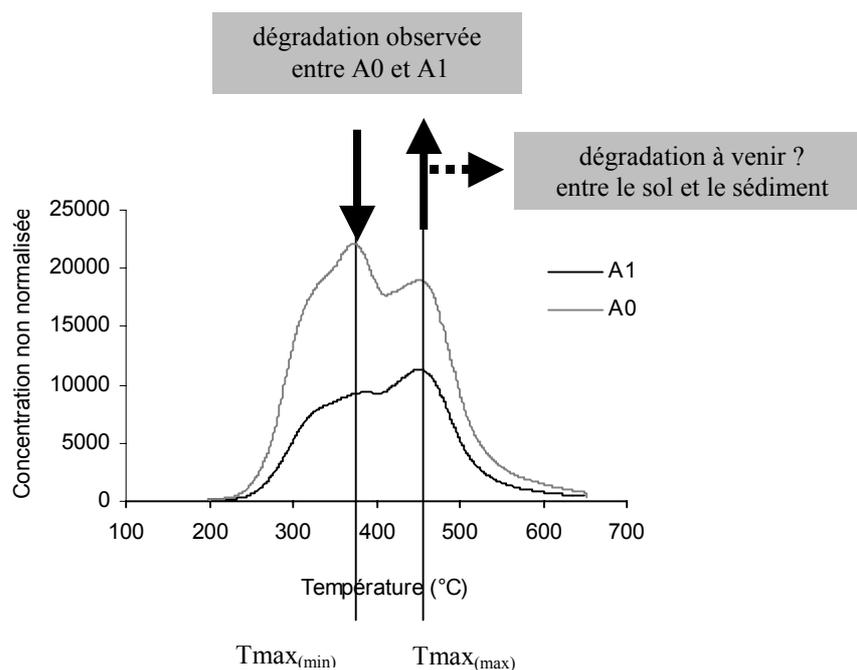


Fig. 7 : Comparaison des pics S2 d'HC entre un horizon A0 et A1 de sol (exemple sous conifère). Les deux flèches verticales indiquent l'effet observé de la dégradation entre les horizons A1 et A0. La flèche horizontale indique l'effet supposé de la dégradation entre le sol et les sédiments lacustre

En résumé, l'oxydation de la MO entre les horizons pédologiques A0 et A1 se signent par 1) une diminution de l'IH en moyenne de 300 à 200 mg HC/g COT et 2) une augmentation du T_{max} en moyenne de 340 à 400°C liée à la dégradation préférentielle de composés tels que la cellulose et/ou la lignine. Dans le même temps, le T_{max} du deuxième pic S2 ($T_{max(max)}$) reste stable ou augmente au maximum d'une dizaine de degrés.

² Dans les charbons, les composés primaires comme la cellulose ou la lignine ont disparu, ou bien se sont transformés en des molécules plus résistantes - de ce fait, l'évolution du T_{max} des charbons étudiés par Y. Copard correspond aux variations du $T_{max(max)}$ de nos MO pédologiques.

b) Evolution des oxydes de carbone (IO_{CO} , IO_{CO_2} et CP_{S_3/S_2})

De la même façon que l'IH, IO_{CO_2} semble être un bon marqueur de l'oxydation de la MO entre les horizons A0 et A1. La valeur moyenne des horizons A0 de 233 mg CO_2/g COT augmente dans les horizons A1 pour atteindre une valeur de 319 mg CO_2/g COT (Tab.1, Fig.8). Ces résultats semblent cohérents, l'oxydation de la MO entre les horizons A0 et A1 se traduirait par une augmentation du CO_2 de la MO et par conséquent de IO_{CO_2} . On pourrait s'attendre à observer le même phénomène quand on regarde l'évolution de IO_{CO} ce qui n'est visiblement pas le cas (Tab.1, Fig.8). En effet, nous pouvons remarquer que IO_{CO} présente un écart-type plus important dans les horizons A1 mais n'augmente pas en moyenne des horizons A0 (72 mg CO/g COT +/- 8) à A1 (71 mg CO/g COT +/-18) et cela quel que soit le couvert végétal concerné.

Nous sommes certains que le CO de pyrolyse (compris entre 200 et 550°C) provient quasi-exclusivement de la MO et de ce fait reflète correctement la qualité de la MO (Chap.I). Au contraire IO_{CO_2} dans les sédiments de la carotte LA13 peut être fortement augmenté (autour de 50%), par l'incorporation de CO_2 provenant du craquage précoce des carbonates en phase de pyrolyse. Les sols que nous avons étudiés se sont développés sur des substrats géologiques fortement carbonatés (Tab.1), il est donc possible que ce même phénomène se reproduise.

Il apparaît, au vu de ces dernières remarques, que l'augmentation de IO_{CO_2} entre les horizons A₀ et A1 peut être liée à :

2) l'oxydation de la MO, auquel cas on peut se poser la question de savoir pourquoi aucune augmentation de IO_{CO} entre les horizons A0 et A1 n'est observée,

ou

1) l'incorporation anormale du CO_2 provenant du craquage précoce de carbonates en phase de pyrolyse dans les horizons A1, auquel cas on peut se poser la question de savoir pourquoi l'oxydation de la MO entre les deux horizons n'est visible que par la diminution de l'IH.

Si l'augmentation de IO_{CO_2} provient uniquement d'une "pollution" des carbonates dans l'incorporation du CO_2 dans le calcul des paramètres RE de la MO, on peut supposer qu'en réalité, IO_{CO_2} n'augmente pas entre les horizons A0 et A1 et ainsi mime le comportement de IO_{CO} . La dégradation précoce de la MO entre ces deux profondeurs se traduirait uniquement par une perte d'hydrogène (baisse d'IH) et l'augmentation du Tmax qui lui est associé. A notre connaissance, aucune étude expérimentale d'oxydation de MO aussi "fraîche" n'a été réalisée. Cependant on peut citer les travaux de Joseph & Oberlin (1983) qui montrent sur des matériaux proches de ceux étudiés ici, des lignites, que les premiers stades de l'oxydation se traduisent quasi-exclusivement par une diminution du rapport H/C et une relative stabilité du rapport O/C. Toutefois, il convient de rester prudent face à ces résultats,

l'oxydation des lignites étant obtenue en chauffant les échantillons entre 150 et 280°C durant un temps plus ou moins long ce qui ne ressemble pas aux conditions d'oxydation naturelle de la MO des sols.

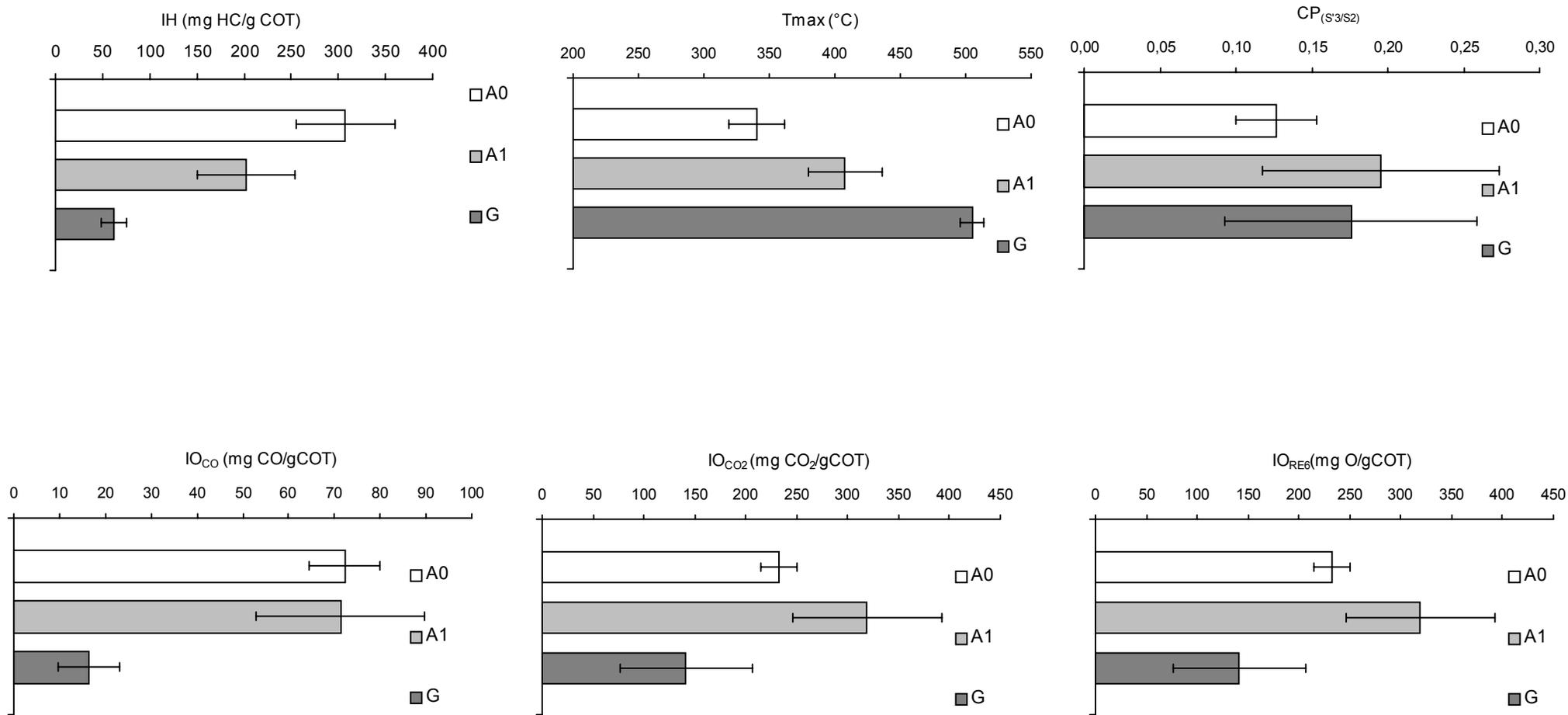


Fig. 8 : Valeurs moyennes des différents paramètres qualitatifs (IH, IO, Tmax, CP_{S3/S2}) des horizons A0 et A1 des sols ainsi que des roches marno-carbonatés du BV.

Dans le cas où l'augmentation de l' $I'IO_{CO_2}$ est réelle, la stabilité de l' $I'IO_{CO}$ s'expliquerait par la quasi-exclusive incorporation de CO_2 dans la MO à ce stade précoce de la dégradation. Les auteurs (Ingram & Rimstid, 1984; Painter *et al*, 1980) s'accordent à dire que l'oxydation de la MO produit surtout des fonctions carboxyles ($COOH$) qui sont génératrices de CO_2 lors du craquage de la MO. Cela ne signifie pas que l'oxydation de la MO ne produit pas de composés susceptibles de produire par craquage thermique du CO en phase de pyrolyse. Dans cette étude, les limites d'intégration du CO et du CO_2 en phase de pyrolyse sont respectivement de $550^\circ C$ et $430^\circ C$ (Chap.I). Cependant nous avons souligné qu'une partie des oxydes de carbone libérés après ces limites d'intégration provenait de la MO (Chap.I). Sur la Fig.9, nous observons clairement que la courbe de CO_2 présente un seul pic avec un maximum de craquage aux environs de $350^\circ C$ ce qui n'est pas le cas de la courbe du CO puisqu'elle présente essentiellement deux pics, l'un centré sur $350^\circ C$ et l'autre au-delà de $650^\circ C$. Georgakopoulos (1984) montre que sur des charbons peu matures, on observe une part importante de CO craqué en phase de pyrolyse après $590^\circ C$ tandis que l'essentiel du CO_2 est libéré avant $400^\circ C$. Cet auteur souligne que le CO craqué après $590^\circ C$ peut correspondre à des composés thermo-résistants provenant de poly-condensats issus de la dégradation de la lignine. Nous ne pouvons pas prendre en compte le CO mesuré après $550^\circ C$ parce qu'il est issu en partie de la réaction de Boudouard (chap.I). Par conséquent, si cette hypothèse est vraie, l'éventuelle augmentation du CO après $550^\circ C$, liée à l'oxydation de la MO, n'est pas prise en compte dans le calcul de l' $I'IO_{CO}$. Au contraire, le CO_2 est intégré au calcul de l' $I'IO_{CO_2}$ puisque sa température de craquage est systématiquement inférieure à $400^\circ C$. Autrement dit, si l'oxydation entre les horizons A0 et A1 provoque à la fois une augmentation du CO et du CO_2 de la MO, l' $I'IO_{CO_2}$ augmente ce qui n'est pas forcément le cas de l' $I'IO_{CO}$.

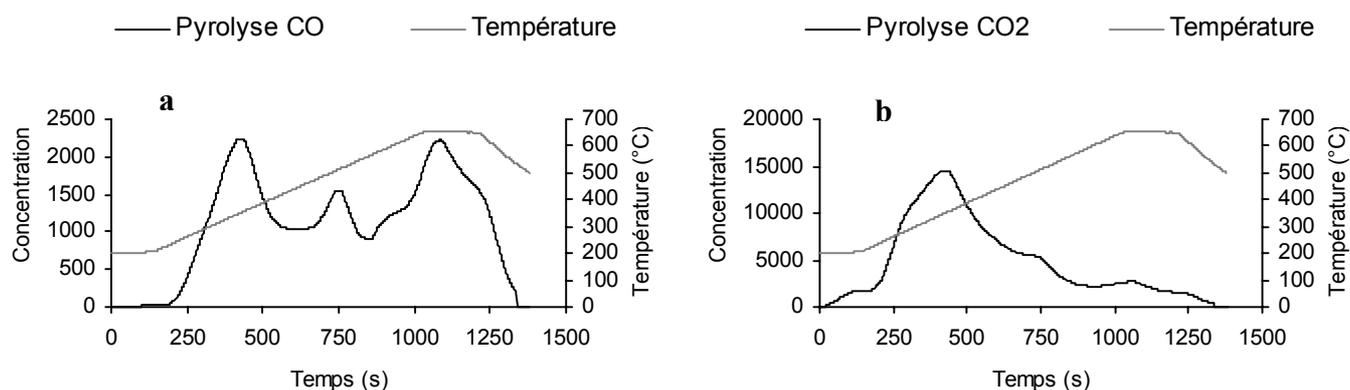


Fig. 9 : Comparaison des pics de CO (a) et de CO_2 (b) libérés au cours de la pyrolyse représentatif de la MO pédologique. On remarque que le CO présente deux pics dominant l'un centré sur $350^\circ C$ et l'autre au-delà de $600^\circ C$. Le pic de CO_2 lui est unique et centré sur $350^\circ C$.

³ Il s'agit ici de la température vraie non corrigée comme c'est le cas des valeurs de T_{max} (Chap méthode)

Le CP_{S_3/S_2} est le rapport du carbone du CO sur celui des HC tous deux issus de la pyrolyse (chap.I). Il est en moyenne de 0,13 +/-0,03 dans les horizons A0 et augmente jusqu'à 0,20 +/-0,08 dans les horizons A1. Cette augmentation est directement liée à la diminution préférentielle de l'hydrogène de la MO entre les deux profondeurs puisque nous avons vu que l'IH diminuait tandis que IO_{CO} restait stable. De ce fait, l'IH et le CP_{S_3/S_2} font double emploi mais comme nous l'avons souligné dans le Chap.I, l'anti-corrélation entre ces deux paramètres est un bon moyen de vérifier leurs validités.

II-3-2-1 Qualité de la MO dans les substrats géologiques

Comme nous l'avons vu précédemment, seuls les paramètres qualitatifs des roches sédimentaires du Berriasien-Valanginien (n1-2), Hauterivien (n3) et du Bathonien-Oxfordien (j2-4) peuvent être pris en compte. De façon générale, les paramètres qualitatifs sont très variables entre les différentes roches, mais on remarque sur le Tab.1 et la Fig.8 qu'ils sont discriminants par rapport aux MO des sols. Seul le CP_{S_3/S_2} ne l'est pas puisqu'il présente des valeurs moyennes (0,18 +/-0,08) qui le situent entre le CP_{S_3/S_2} des horizons A0 et A1 des sols compris entre 0,13 et 0,20.

a) Validité du Tmax

Par rapport aux MO des sols et contrairement aux autres paramètres, le Tmax augmente dans les roches sédimentaires pour atteindre une valeur moyenne de 505 °C avec des écarts-types moyens peu variant de +/-9°C. Il existe cependant de grandes différences entre les trois formations considérées où l'on passe d'un Tmax de 460°C +/-5 pour le Berriasien-Valanginien à des valeurs maximums de 544°C +/-13 pour le Bathonien-Oxfordien. Au regard de l'allure des pics S2 (Fig.10, 11, 12) de ces roches sédimentaires, il peut paraître osé d'entreprendre une interprétation des Tmax entre les différentes roches analysées. En effet, les quantités de COT et en particulier d'HC sont tellement faibles (IH faible) que l'on peut, par exemple, se poser la question de savoir si la forme des pics S2 est représentative des différentes MO. De plus, comme le montre l'exemple de la Fig.10, la forme des pics S2 des sédiments du Berriasien-Valanginien est très variable suivant les échantillons.

Toutefois, ces différences peuvent être associées au fait que l'on analyse des sédiments prélevés dans des lieux géographiques très dispersés, d'autant que sur un même affleurement le faciès du Berriasien-Valanginien peut être variable. Le fait le plus troublant est que malgré les différentes formes des pics S2 qui sont de plus atypiques et la dispersion géographique des 17 échantillons prélevés, le Tmax moyen présente un écart-type très faible de +/-5°C (Tab.1). Il est difficile de valider le Tmax obtenu sur les roches du Hauterivien parce que nous n'avons analysé qu'un seul échantillon. En revanche, les deux prélèvements effectués sur les terres noires (Bathonien-Oxfordien) ont des Tmax très proches de 544°C +/-13 et présentent en plus la même forme de pic S2 (Fig.11). Au vu de ces dernières remarques, il est possible que les valeurs de Tmax, au minimum sur les roches du Berriasien-Valanginien et Bathonien-Oxfordien aient un sens.

Les Tmax indiquent que les roches du Bathonien-Oxfordien se situent entre la fenêtre à huile et la zone à gaz des pétroliers tandis que les sédiments du Berriasien-Valanginien sont beaucoup plus loin dans la fenêtre à gaz (Espitalié *et al.* 1985, Chap.I), probablement dans la zone définie par Tissot & Welte (1984) de la métagenèse (Chap. I). Espitalié *et al.* (1985) estiment que les valeurs de Tmax supérieures à 470°C ne peuvent provenir que de la maturation thermique de MO issues des végétaux terrestres (type III, chap.I). en dessous de cette valeur la MO peut être issue également de MO d'origine algale (type I et II). L'étude pétrographique nous permettra de faire la distinction entre la prédominance des MO de type II et III dans les roches sédimentaires. Toutefois, même si les endroits de prélèvements ne sont pas très dispersés, on peut invoquer également la compression et les chevauchements associés liés à la tectonique alpine (Doudoux *et al.*, 1992) pour expliquer ces différences de degré de maturité. Nous n'avons pas l'intention dans cette étude de développer cette problématique, mais nous pouvons citer à titre d'exemple Kübler *et al.* (1979) qui observent un lien entre la maturité thermique de MO carbonneuse et l'intensité du métamorphisme, mais cette fois à l'échelle des Alpes et du Jura français.

b) l'Indice d'hydrogène et des indices d'oxygènes

La valeur moyenne de l'IH (62 mg HC/g COT) est très inférieure à celle observée dans les sols (Tab.1). C'est le cas également des IO_{CO} et IO_{CO2} qui sont respectivement de 16 mg CO/g COT et 141 mg CO₂/g COT. Globalement, la diminution de ces paramètres est liée au processus de maturité thermique subi par la MO des roches sédimentaires qui se traduit par une perte d'hydrogène et d'oxygène (Chap.I).

En ce sens, on peut remarquer sur le Tab.1 que ces valeurs sont conformes au Tmax puisque les valeurs les plus basses d'IH correspondent aux valeurs les plus hautes du Tmax. Cette observation semble confirmer la validité des valeurs de Tmax observées sur les roches du bassin versant. La même observation n'est pas réalisée en ce qui concerne les IO_{CO} et IO_{CO2} (Tab.1). De plus on peut souligner la grande variabilité de l'IO_{CO2} en particulier sur les roches du Bathonien-Oxfordien où l'on observe une valeur moyenne de 162 mg CO₂/g COT avec un écart-type supérieur à 70% de 110 mg CO₂/g COT. Compte-tenu des faibles teneurs en MO, il est probable, une fois de plus que cette erreur importante soit liée à l'incorporation de carbone minéral dans le calcul de l'IO_{CO2}.

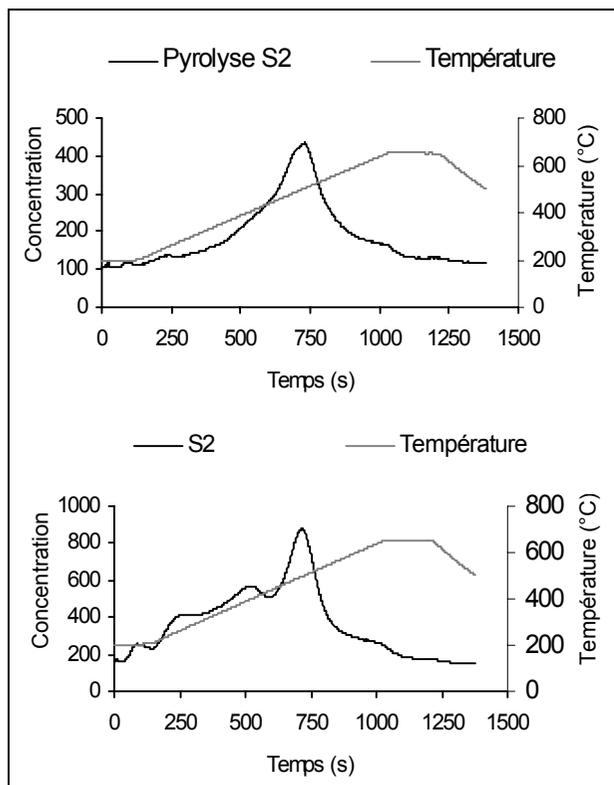


Fig. 10: Exemple de pic S2 des roches du Berriasien-Valanginien (n1-2) prélevées sur des affleurements différents. Quelle que soit la forme des pics et malgré les très faibles teneurs en HC le Tmax reste constant de 460°C+/-5.

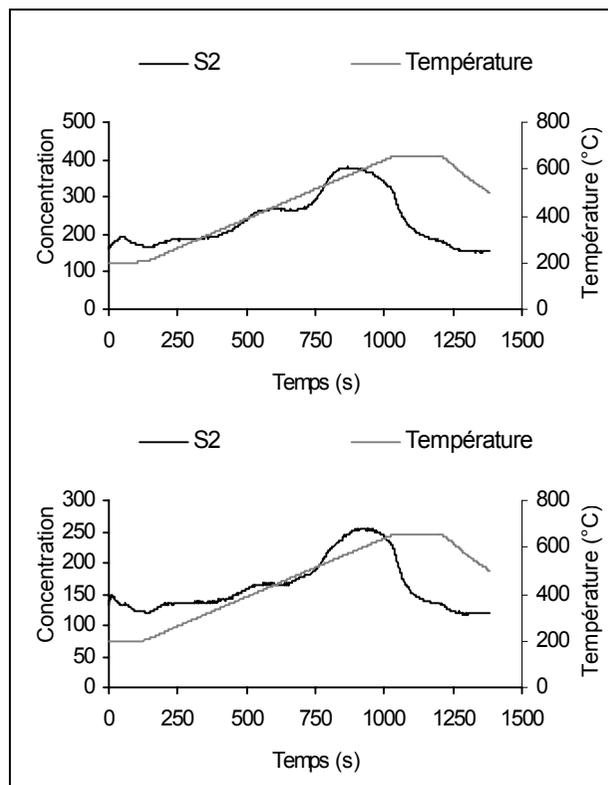


Fig. 11: Pic S2 des deux échantillons de roches du Bathonien-Oxfordien (j2-4) prélevés sur le même affleurement. Malgré les très faibles teneurs en HC, la forme des pics est la même et les Tmax sont très proches (544°C +/-13).

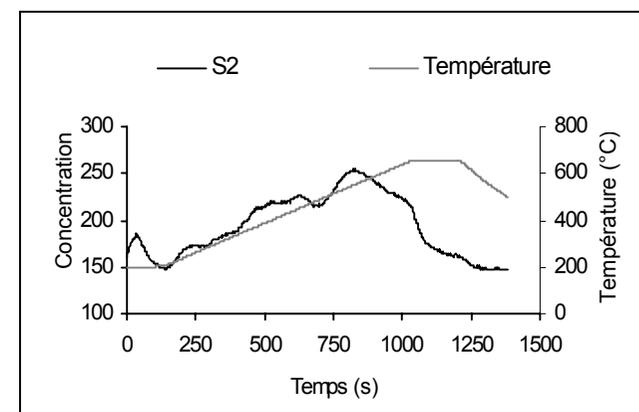


Fig. 12: Pic S2 du seul échantillon de Hauterivien (n3) prélevé sur le bassin versant.

II-3-3- Choix des diagrammes discriminants

Au vu de l'ensemble de ces résultats, il apparaît que seuls les paramètres d'IH et de Tmax permettent de discriminer l'ensemble des différents substrats du BV que sont, les horizons A0 et A1 des sols et les roches sédimentaires possédant de la MO. Le paramètre $CP_{S3/S2}$ permet de faire la différence entre les deux horizons pédologiques, A0 et A1 mais ne varie pas de façon suffisante pour discriminer la MO entre les sols et les roches sédimentaires. A l'inverse, IO_{CO} est différent entre les sols et le substrat géologique mais ne l'est pas quand on considère les horizons A0 et A1 des sols. Enfin, les valeurs d' IO_{CO2} semblent être différentes entre les substrats du BV. Malgré cela, il existe un doute sur l'origine organique du CO_2 ⁴ servant au calcul de IO_{CO2} et par conséquent de IO_{RE6} , (chap.I) c'est pourquoi nous ne prendrons pas en compte ces paramètres dans la suite de l'exposé.

Nous avons vu que les variations importantes du Tmax entre les horizons A0 et A1 des sols pouvaient dépendre d'une perte même très faible en composés craquant aux températures les plus basses ($Tmax_{(min)}$, Fig.7). Par conséquent, nous avons choisi volontairement de construire tous les diagrammes discriminants en prenant comme base les valeurs de l'Indice d'Hydrogène. Les Fig.13 (a,c) et 14 (a,c) représentent l'IH en fonction des autres différents paramètres, auxquels nous avons surimposé les plages caractéristiques des différents substrats du BV analysés dans cette étude.

A titre d'exemple, nous avons reporté les valeurs des différents paramètres des lignites prélevées sur le BV, et des sédiments (Tab.2) prélevés dans la plaine d'inondation. Ces résultats seront discutés à la fin de ce chapitre en tenant compte de l'étude pétrographique, mais on peut d'ores et déjà remarquer la position systématique des sédiments de plaine d'inondation dans la plage des horizons organo-minéraux des sols (A1, Fig.13bd, 14bd). Au contraire les deux niveaux de lignite semblent de nature différente. En effet, "le lignite de Bornette" correspond probablement à une MO peu dégradée comme le montre sa place dans les horizons superficiels des sols (A0), tandis que "le lignite de l'Eau Morte" tombe dans la plage des horizons pédologiques où la MO est plus dégradée (A1). L'échantillon de feux de bois présente de fortes concentrations en COT (Tab.2), et surtout des valeurs d'IH et de Tmax qui le rapprochent des compositions des roches sédimentaires présentant les signes de maturité thermique les plus élevés (Fig.13b). On pourra également remarquer la position des charbons tertiaires qui ne rentre dans aucune des plages distinctives. Cette observation sera discutée dans la partie suivante, en particulier le fait que ces échantillons possèdent des IH relativement hauts et des Tmax assez faibles (Fig.13b) pour des charbons supposés humiques (Espitalié *et al.*, 1985).

⁴ Il existe un doute dans la MO des horizons A1 des sols et du substrat géologique. Dans les horizons A0 des sols le COT et par conséquent le CO_2 provenant de la MO est probablement suffisamment important pour que IO_{CO2} et IO_{RE6} n'en soit pas affecté. Le but final étant de caractériser la MO allochtone des sédiments lacustres (Chap.III), qui sont très carbonatés nous ne pourrions pas cibler la MO provenant des horizons A0 à l'aide des IO_{CO2} et IO_{RE6} . C'est pourquoi, pour alléger l'exposé nous ne prendrons pas en compte ces deux paramètres dans la suite du manuscrit.

référence	Tmax (°C)	COT (%)	CaCO3 (%)	IH (mg HC/g COT)	IO _{CO} (mg CO/g COT)	IO _{CO2} (mg CO2/g COT)	IO _{RE6} (mg O/g COT)	CP _{S3/S2}
PS170	428,00	1,2	41	160	52	300	248	0,17
PS171	429,00	1,6	28	169	49	271	225	0,15
Lignite de Bornette	328	26,1	32	326	78	204	190	0,12
Lignite de Eau morte	426	20,0	19	175	53	189	166	0,16
feux de bois	560 +/-0	83,4 +/-2,0	0	14 +/-1	39 +/-0	24 +/-2	40 +/-2	1,44 +/- 0,08

Tab. 2.: Principaux paramètres de pyrolyse RE des échantillons de la plaine d'inondation.

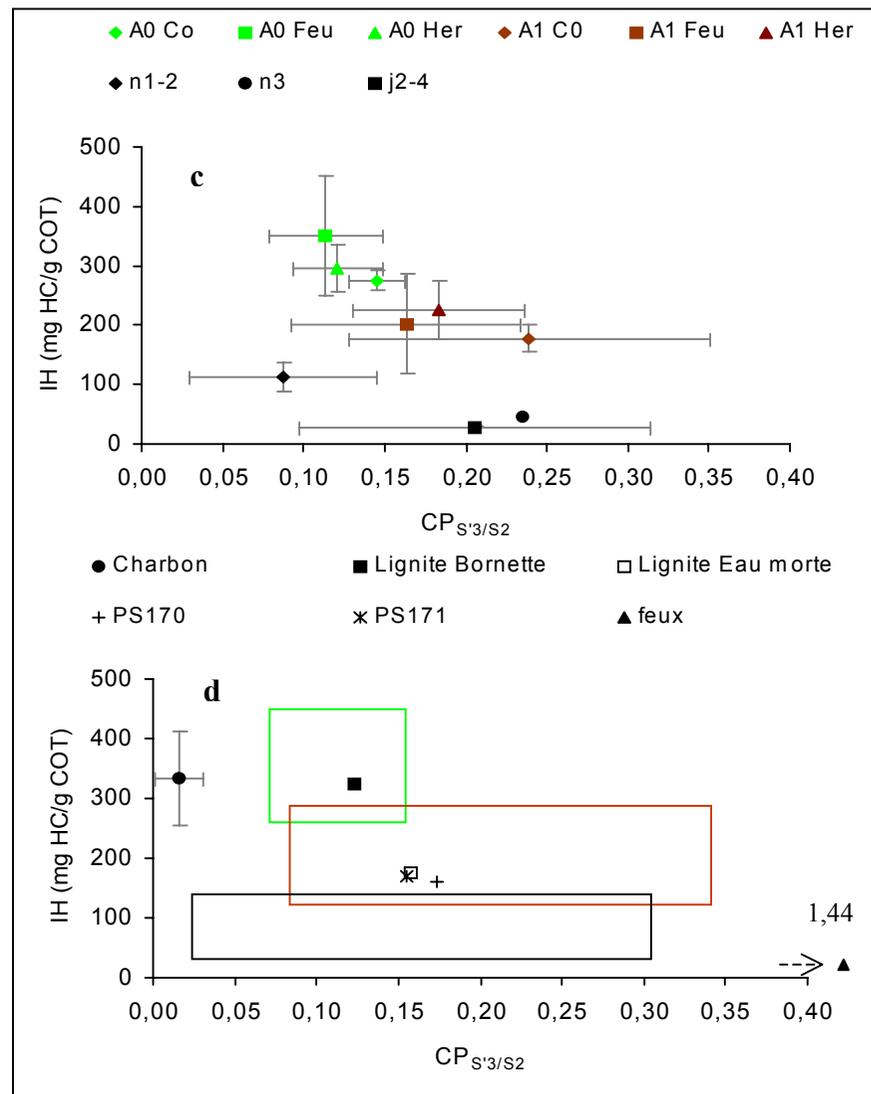
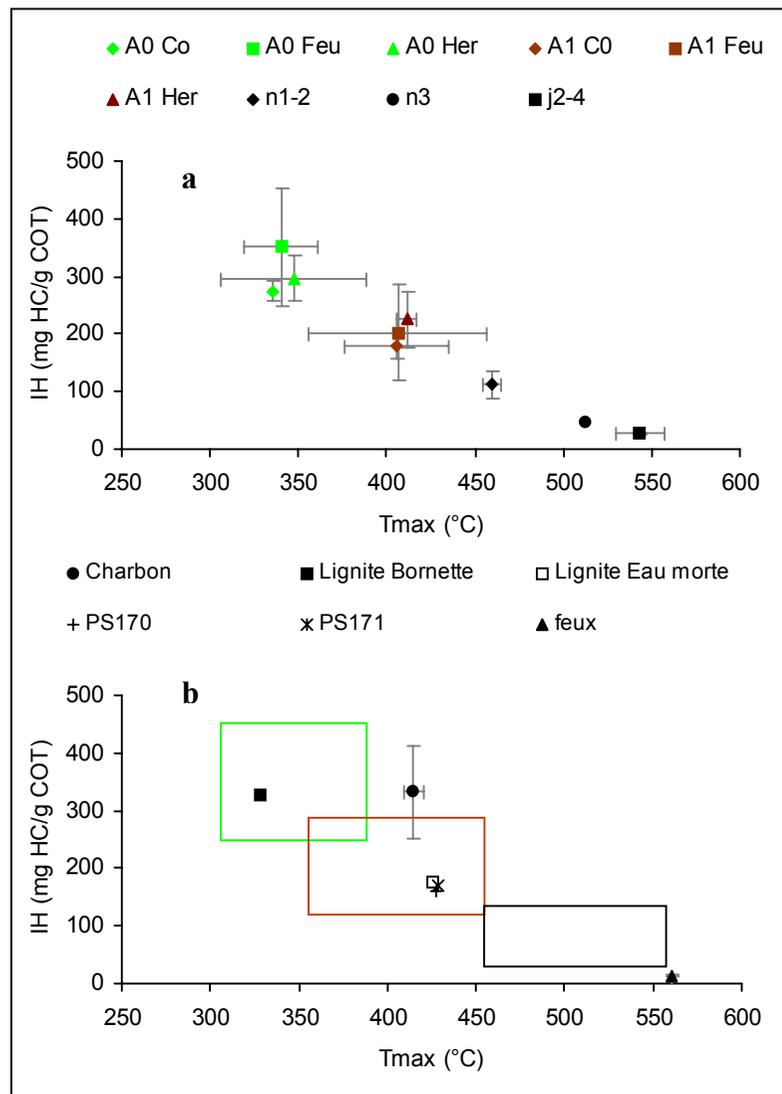


Fig. 13 : Répartition des horizons A0, A1 des sols et des roches marno-calcaires du BV dans les diagrammes IH/Tmax (a) et IH/CP_{S3/S2} (c). Place des charbons, lignites, sédiments de plaine d'inondation et des cendres de feux de bois par rapport aux différents substrats du BV dans les diagrammes IH/Tmax (b) et IH/CP_{S3/S2} (d).
 Co :Conifères; Feu :Feuillus; Her : Herbacés

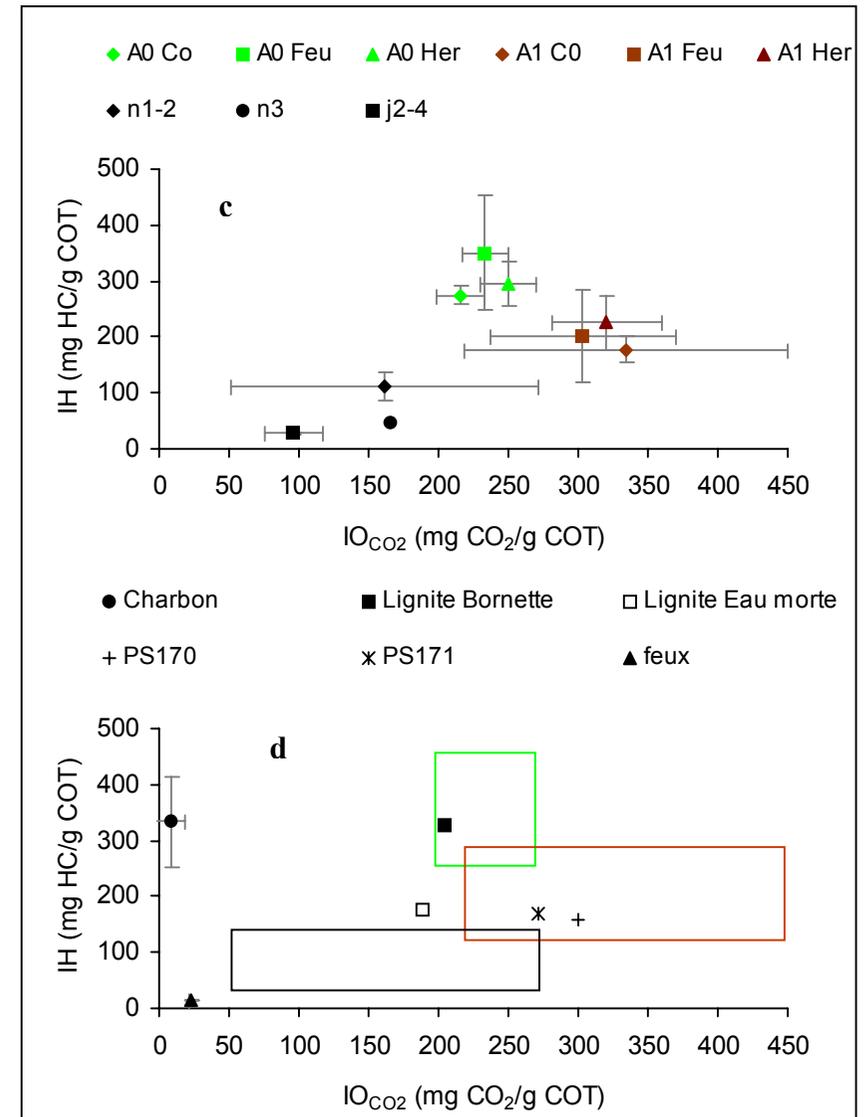
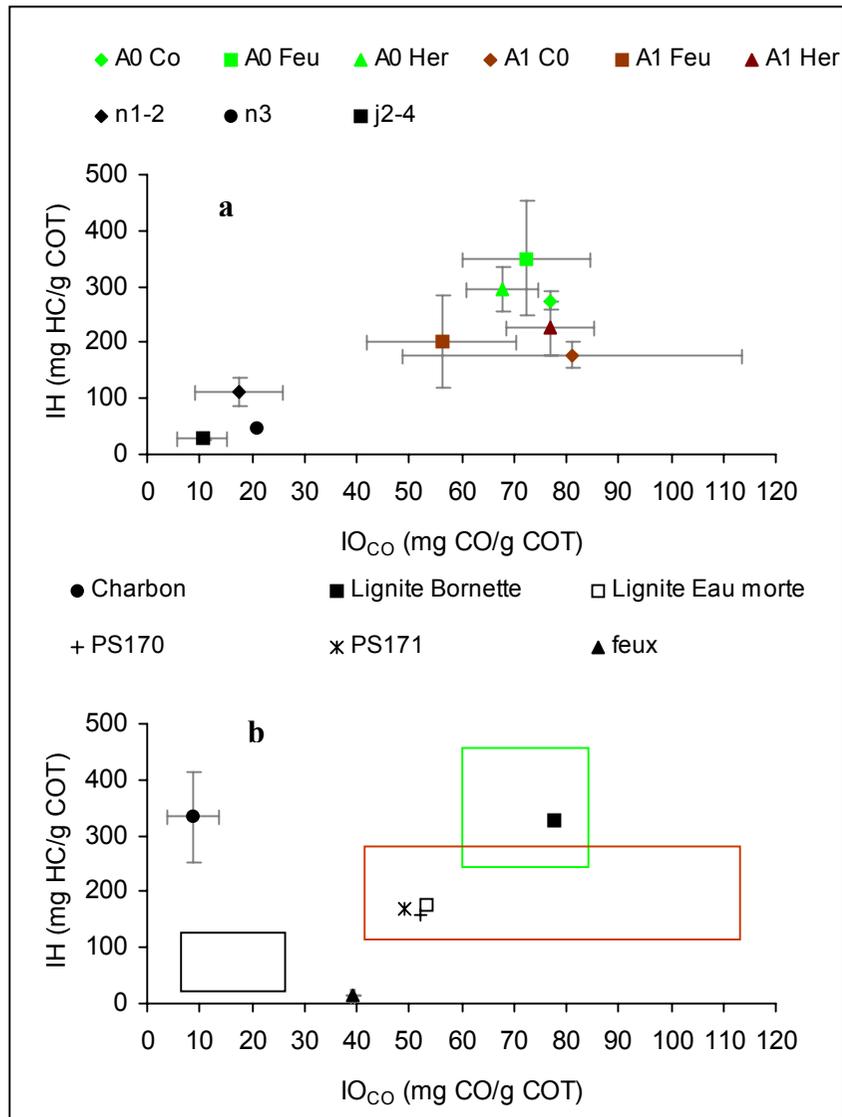


Fig. 14 : Répartition des horizons A0, A1 des sols et des roches marno-calcaires du BV dans les diagrammes IH/IO_{CO} (a) et IH/IO_{CO₂} (c). Place des charbons, lignites, sédiments de plaine d'inondation et des cendres de feux de bois par rapport aux différents substrats du BV dans les diagrammes IH/IO_{CO} (b) et IH/IO_{CO₂} (d).

Co :Conifères; Feu :Feuillus; Her : Herbacés

II-4- Etude pétrographique de la MO

L'étude pétrographique des échantillons récoltés sur les différents substrats du bassin versant a été réalisée sur des préparations, entre lame et lamelle, destinées à l'observation en lumière naturelle transmise. Les observations ont été faites sur la MO particulière résistante aux attaques acides (étude des palynofaciès). Bien que ce type de préparation ne soit pas le mieux adapté, les palynofaciès ont été également observés en lumière réfléchie, naturelle et sous excitation UV. Ces dernières observations ont permis de caractériser grossièrement le caractère réfléchissant et/ou fluorescent des particules préalablement identifiées en lumière naturelle transmise. Ces études ont donné lieu à une quantification relative des surfaces des différents types de particules organiques dans les échantillons les plus représentatifs du substrat pédologique, géologique et des sédiments de plaine d'inondation (Tab.1, 2).

Une dizaine d'échantillons a été étudiée plus spécifiquement à partir de sections polies, ce type de préparation étant mieux adapté à l'étude de la MO en lumière naturelle réfléchie. Ces observations ont permis de différencier des particules qui paraissaient identiques en lumière naturelle transmise (particules opaques). La répartition des tailles, la morphologie ainsi que la réflectance de ces particules sont les critères discriminants sur lesquels ont été réalisées leurs quantifications relatives.

L'étude des palynofaciès a été utilisée pour caractériser l'évolution morphologique de la MO particulière entre les horizons A0 et A1 des sols, tandis que l'étude des sections polies a permis d'identifier l'origine des particules pédologiques, quand elles existent, qui apparaissaient opaques en lumière transmise. Ces particules peuvent provenir des roches sédimentaires et/ou de la combustion de bois durant les incendies de forêt.

II-4-1- Classification des constituants organiques particuliers

II-4-1-1- Classification en lumière naturelle transmise (étude des palynofaciès)

a) MO des sols

Les constituants organiques ont été préalablement classés d'après des critères morphologiques et texturaux. Deux ensembles se distinguent : les particules ayant des formes héritées encore identifiables des organismes sources (particules figurées) et celles issues de la dégradation de la MO dont les structures originelles ne sont plus visibles (particules amorphes).

La fraction amorphe est uniquement constituée par des particules généralement sub-arrondies, d'aspect floconneux, de grande taille et de couleur orange à rouge-brun suivant leurs épaisseurs d'où leur nom de Matière Organique Amorphe Rougeâtre (MOA-R, Photos 1-3). Ces particules ont déjà été observées dans les sols et interprétées comme issues de la dégradation pédologique de la MO (Lallier-Vergès *et al.*, 1993). Dans certains cas,

le fond de la lame est tapissé d'une sorte de mucilage discontinu, très fin et translucide, qui ponctuellement semble être en continuité avec les bordures diffuses des MOA-R. Exceptionnellement ce mucilage peut s'individualiser et apparaître comme une particule à part entière (Photo 2). Nous verrons dans le Chap.III-2 que ce type de MO ressemble à la MOA-G identifiée comme issue de la MO d'origine planctonique lacustre. Cependant, il existe une différence fondamentale entre ces deux types de MO. La MO d'origine lacustre est fluorescente sous excitation UV (chap. III-2) alors que ce n'est pas le cas du mucilage identifié dans les sols. De plus, Bourdon (1999) a montré que ce mucilage, présent dans une tourbière de Tritrivakely (Madagascar), est particulièrement fragile et disparaît en grande partie après attaque à l'acide chlorhydrique. Compte tenu de cette fragilité, il est probable que cette MO disparaisse rapidement durant le transport des MO du BV vers le bassin de sédimentation.

La fraction figurée, à structure originelle reconnaissable, correspond à des débris ligno-cellulosiques (LC), des débris gélifiés (DG), des spores et pollens (SP), des mycéliums de champignon (myc.) et des zooclastes. Les zooclastes n'étant présents que de façon anecdotique ne font pas l'objet d'une classe à part entière, dans cette étude. Tenant compte de leurs aspects texturaux et chromatiques, il est possible de distinguer quatre types de particules d'origine ligno-cellulosique : débris LC, LC-D, DG et LC-O.

Les débris ligno-cellulosiques ou LC présentent des vaisseaux conducteurs encore visibles, ils sont nommés débris ligno-cellulosiques translucides (LC-T) et ligno-cellulosiques dégradés (LC-D) selon leur état de dégradation. La différence entre ces deux particules tient au fait que pour les LC-D se surimposent au système vasculaire bien préservé des granules orangés à rougeâtre, qui sont le signe d'un début de dégradation pédologique (Photos 5a, 7, 8). De plus, le caractère préservé de ces particules est marqué par une fluorescence très vive des parois des vaisseaux conducteurs lorsqu'ils sont observés en lumière incidente ultraviolette (Photos 5b, 6b).

Sur les deux autres types de particule d'origine ligno-cellulosique, la structure interne n'est absolument pas visible en lumière transmise.

Les débris gélifiés (DG) sont constitués d'un gel de couleur orangée à brune, ce qui leur confère un aspect vitreux en lumière naturelle transmise (Photos 9a-11a). Les DG peuvent provenir d'une gélification précoce de l'intérieur des cellules de végétaux supérieurs (Photo 9-11, Bourdon, 1999; Meyers & Lallier-Vergès, 1999; Tyson, 1995). Leur dislocation ultérieure crée par la suite des fragments de texture homogène et de morphologie polygonale (Lallier-Vergès *et al.*, 1998; Perrussel *et al.*, 1996). Une autre possibilité est qu'il s'agisse de résines initialement présentes dans les cellules végétales, auquel cas les DG devraient présenter une fluorescence vive sous lumière UV (Tyson, 1995). Les exemples des Photos 9b-11b montrent que seules les parois des cellules porteuses des DG fluorescent sous excitation UV, ce qui semble privilégier l'hypothèse de la dégradation précoce pour expliquer leur genèse.

Le quatrième type de particules ligno-cellulosiques présente une opacification complète en lumière transmise d'où leur nom: débris ligno-cellulosiques opaques (LC-O, Photo 12). L'aspect opaque des LC-O peut découler de deux processus, 1) une oxydation en milieu aérien, ou 2) une maturation thermique subie antérieurement dans un contexte d'enfouissement de bassin sédimentaire. Le cas extrême de l'oxydation aérienne est la combustion de la

MO par le feu. Dans le meilleur des cas, les particules issues de la combustion, appelées pyrofusinites par les pétrographes des charbons, (Pyro.) présentent des morphologies particulières en lumière transmise. Quand il s'agit de cendres suffisamment fines, la lumière traverse en partie la particule et laisse apparaître les fantômes des cellules originelles qui ont été figées par le feu (Photo 13). Quand elles sont trop épaisses, seule la présence d'un bord dentelé, corrodé par les flammes (Photo 14) permet de les différencier des LC-O. Malheureusement, ces deux critères d'identification n'existent pas systématiquement et il n'est pas rare en lumière réfléchie d'observer des structures plus caractéristiques des pyrofusinites sur des particules présentant en lumière transmise les caractéristiques des LC-O (opacité, contour franc et régulier). La préparation entre lame et lamelle n'étant pas adaptée à l'étude de la réflectance des particules, nous avons réalisé une étude spécifique de la MO préalablement incluse dans de la résine puis polie, et cela, pour tous les sols présentant dans les palynofaciès des LC-O en quantité suffisante (>5%).

A deux reprises, des particules d'aspect remarquable ont été rencontrées et n'appartiennent pas à la nomenclature que nous venons d'établir. Ces MO ne sont présentes que dans le sol des marais et dans le niveau de "lignite de Bornette". Ce sont des particules d'aspect gélifié, épaisses, de couleur brun à noir (Photo 4) et de taille assez grande. Elles peuvent présenter une morphologie extérieure anguleuse ou présenter des bordures diffuses irrégulières. Dans ce cas de figure, la gélification qui les affecte n'est pas seulement intra-cellulaire, mais concerne la totalité de la particule. Ce type de particule complètement gélifié est fréquemment rencontré dans les sols hydromorphes tels que les tourbières et correspondent à une dégradation particulière des MO d'origine ligno-cellulosique⁵ (Bourdon, 1999; Bourdon *et al.*, 1997).

b) MO des roches sédimentaires

Contrairement aux charbons, les roches marno-calcaires ont été déminéralisées, en raison de leurs concentrations très faibles en COT, 10 g d'échantillon ont été nécessaires pour obtenir un résidu organique suffisant⁶. Cette précaution a permis de préciser le type de MO particulière présente dans l'ensemble des roches marno-carbonatées à l'exception des sédiments du Cénomaniens-Maastrichien (c1-7). L'essentiel de la MO particulière des roches marno-calcaires est constitué de particules opaques (LC-O) à contour anguleux à sub-anguleux pour les plus petites (Photos 15-17). Très exceptionnellement, nous retrouvons des pyrofusinites mais de type exclusivement opaque à contour corrodé, telles que nous les avons décrites dans les sols. Une observation

⁵ En lumière réfléchie, la gélification apparaît non-homogène, ne souligne aucune structure préexistante, et donne l'impression d'être en cours de formation (Photo 21). Il s'agit probablement de particules précurseurs de ce que les pétrographes organiciens appellent des vitrinites, autrement dit, des proto-vitrinites. Le caractère réfléchissant de ces particules permet de les différencier des DG et MOA-R qui ne réfléchissent pas du tout. Les LC-O ont une réflectance plus importante mais surtout, une texture homogène ou font apparaître une morphologie héritée du végétal source.

⁶ Pour des problèmes de préparation, nous n'avons pas pu déterminer la composition pétrographique des roches sédimentaires du Hauteriviens (n3)

préliminaire des préparations entre lame et lamelle, en lumière incidente, montre que des structures internes peuvent encore exister. Pour cette raison, les LC-O des roches sédimentaires ont fait également l'objet d'une étude approfondie en lumière naturelle incidente sur des préparations adaptées.

Une autre fraction de MO est constituée de particules amorphes de petite taille ($<10\ \mu\text{m}$), à contour généralement bien découpé et de couleur jaune à orangé MOA-JO (Photos 16-17). Ces particules ne présentent pas de caractère fluorescent. Étant donné leur petite taille, il est difficile de poursuivre les investigations sur l'origine de ces particules. On se contentera de citer Boussafir (1994) et Riboulleau (2000) qui attribuent une origine phyto-planctonique à des types similaires de particules dans des roches sédimentaires marines du Kimméridgien.

D'un point de vue quantitatif, les LC-O sont largement prédominants ($>75\%$) mis à part dans les roches du Berriasien-Valanginien (n1-2) où leur proportion varie entre 39 et 59% (Tab.3). Nous avons vu que la MO du Berriasien-Valanginien (n1-2) possédait une température de craquage des HC (T_{max}) inférieure aux autres roches sédimentaires marno-calcaires. Il est probable que cet écart soit lié à la forte proportion de MOA-JO dans la formation du Berriasien-Valanginien. Ces particules apparaissent optiquement moins dégradées que les particules opaques. Nous supposons que cette différence se traduit thermiquement par des températures de craquage moins importantes des MOA-JO par rapport aux LC-O. Si cette hypothèse est exacte, il est probable que le T_{max} des roches du Berriasien-Valanginien signe le craquage de la MOA-JO. Dans les autres roches marno-calcaires, le T_{max} indiquerait la température de craquage des LC-O qui sont en proportions très dominantes par rapport à la MOA-JO.

La MO des charbons est exclusivement représentée par des particules de MOA très épaisses à contours parfois rectangulaires, de couleur orangée à noire et d'aspect vitrifié (Photo 18). En lumière naturelle transmise, ces particules sont comparables à celles déjà observées dans les sols des marais et le "lignite de Bornette".

n°d'échantillon	Géologie	MOA-JO	LC-O	LC-D	LC-T
charbon	charbon tertiaire	20	35	0	0
gf2	j5-8	20	80	0	0
gc3	j5-9	25	75	0	0
gf6	n1-2	40	59	0	0
gc4	n1-2	59	39	0	0
gh1	n1-2	38	58	0	0
g8"	j2-4	10	90	0	0

n°d'échantillon	Géologie	DG	Mycélium	Pyrofusinite	S-P
charbon	charbon tertiaire	45	0	0	0
gf2	j5-8	0	0	0	0
gc3	j5-9	0	0	0	0
gf6	n1-2	0	0	0	1
gc4	n1-2	0	0	0	2
gh1	n1-2	0	0	0	4
g8	j2-4	0	0	0	0

Tab. 3 : Résultats des comptages relatifs des MO particulières isolées par attaques acides (palynofaciès) au microscope photonique en lumière transmise (grossissement x50) des roches sédimentaires du BV. L'erreur relative sur la technique de comptage employée (Annexe) est de +/- 5% pour les MO représentant des quantités relatives supérieures à 10%. En dessous de 10%, le comptage n'est pas significatif statistiquement. Les échantillons en grisés sont ceux qui ont été étudiés également en lumière incidente sur lames polies.

Ces premières observations permettent d'affirmer que les débris LC-O retrouvés dans les sols peuvent provenir du remaniement du substrat marno-calcaire du BV. Si les particules de MOA-JO des roches sédimentaires sont présentes dans les sols, elles sont trop petites pour pouvoir être identifiées de façon certaine parmi les autres MO pédologiques.

Les autres fractions organiques déterminées dans les substrats pédologiques sont issues de la végétation actuelle. Par conséquent, leurs variations relatives entre les horizons A0 et A1 sont représentatives de l'évolution de la MO dans les sols entre ces deux profondeurs.

A l'opposé, l'étude des palynofaciès ne suffit pas pour distinguer si les particules LC-O retrouvées dans les sols proviennent d'une dégradation à l'air libre de la MO actuelle et/ou de MO ancienne remaniée du substrat géologique. C'est pourquoi, il faut rechercher des critères distinctifs de ces particules LC-O, à partir d'une étude en lumière naturelle en mode incident.

II-4-1-1- Classification en lumière naturelle réfléchi (étude des sections polies)

Les constituants organiques étudiés en lumière réfléchi sur des sections polies sont appelés des macéraux (Stopes, 1935, Stach E. & coll., 1982; Alpern, 1980). La classification des macéraux a été réalisée par les pétrographes des charbons et est définie par l'*International Committee for Coal and Organic Petrology* (ICCP). Elle comprend trois grands groupes que sont : les vitrinites, les inertinites et les liptinites.

Les vitrinites et inertinites sont issues des végétaux supérieurs et présentent des réflectances dans les gris foncé (vitrinite) à gris blanc (inertinite). Dans les deux cas, ces macéraux ne présentent aucune fluorescence sous lumière UV. Les vitrinites sont issues d'une dégradation en milieu anaérobie qui conduit à la transformation de toute la particule initiale en un gel plus ou moins homogène. Les inertinites proviennent d'une dégradation oxydative en milieu sub-aérien à aérien.

Les liptinites sont d'origines diverses, on citera pour l'exemple l'exinite issue des cuticules des végétaux supérieurs, les sporinites qui proviennent des spores et pollen mais aussi les alginites qui sont d'origine algale. Ces macéraux sont riches en lipides, ce qui leur confère une fluorescence plus ou moins vive sous excitation UV.

A titre d'exemple les photos 19 et 20 montrent des particules de liptinite indifférenciées incluses dans la vitrinite des charbons prélevés sur le BV. La richesse de ces charbons en inclusions liptinitiques explique leurs fortes valeurs d'IH (Tab.1, Fig.14-15) pour des roches de ce type (Chap.I)

Les particules opaques identifiées dans les roches sédimentaires marno-carbonatées et les sols du BV correspondent à des vitrinites et/ou des inertinites. Certaines particules présentent encore des structures végétales originelles avec des réflectances gris-clair ce qui permet de les classer sans ambiguïté dans la classe des inertinites. Les pétrographes organiciens font la différence entre les particules présentant des structures végétales non altérées et celles ayant des structures "éclatées" avec ou non des vacuoles de dévolatilisation. Les premières, appelées fusinites seraient issues d'une oxydation ménagée et les secondes, nommées pyrofusinite d'une combustion par le feu. En réalité, la photo 25a réalisée sur un échantillon de cendres de feu de bois actuel, montre que les macéraux issus d'une combustion peuvent avoir autant les critères morphologiques des fusinites (25a) que des pyrofusinites (25b).

Dans d'autres cas de figure, les particules sont plus ou moins réfléchissantes et présentent une texture homogène (photos 22-23). Dans un charbon, les réflectances généralement très différentes entre les particules de vitrinite et d'inertinite permettent de les distinguer sans difficulté. Dans les roches sédimentaires où la MO est rare et dispersée, il est difficile d'attribuer de façon certaine, ce type de particule à la classe des vitrinites ou des inertinites. L'exemple de la photo 22b illustre ce fait, la particule présente une réflectance dans les gris foncés et une texture homogène ce qui pourrait indiquer sa nature vitrinitique⁷. Pourtant, elle provient de bois brûlé de feu et est probablement issue d'un morceau dont la combustion a été moins importante.

⁷ Les vitrinites à textures homogènes font partie du sous-groupe des gélinites

En tenant compte de ces observations, nous avons choisi dans cette étude de distinguer deux types de particules que sont 1) les particules homogènes réfléchissant dans les gris (PH-G, Photos 22-23), et 2) les particules à structure végétale encore visible (PSV, Photos. 25-27). A ces deux classes de particules a été ajouté un type de particules homogènes présentant une très forte réflectance de couleur blanche (PH-B, Photos 24).

Les PH-G font partie de façon indifférenciée du groupe des vitrinites et inertinites⁸. Les PSV sont des inertinites du sous-groupe des fusinites et pyrofusinites. Les PH-B font l'objet d'une classe particulière car il existe à ce stade descriptif une incertitude sur leur origine organique. Leur très forte réflectance peut indiquer une nature minérale (oxydes très réfléchissants).

⁸ *Les inertinites à textures homogènes font partie du sous-groupe des macrinites*

MATIERE ORGANIQUE DES SOLS

PALYNOFACIES

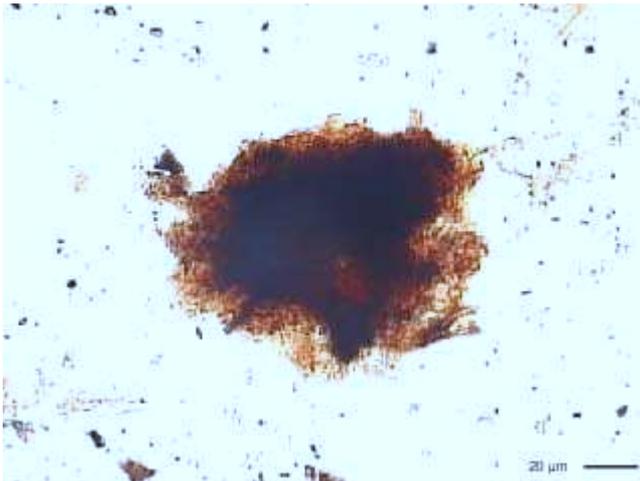


Photo 1 : MOA-R en lumière naturelle transmise

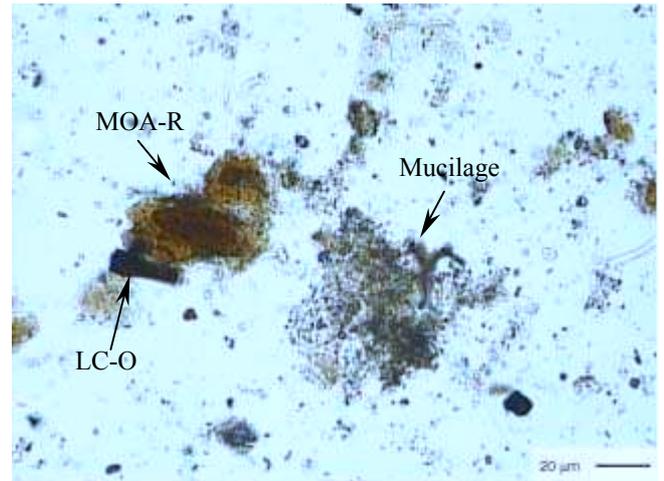


Photo 2 : MOA-R et LC-O en lumière naturelle transmise. Le mucilage tel qu'il apparaît est exceptionnel et peut être confondu avec de la MO d'origine aquatique (**Chap.III**).

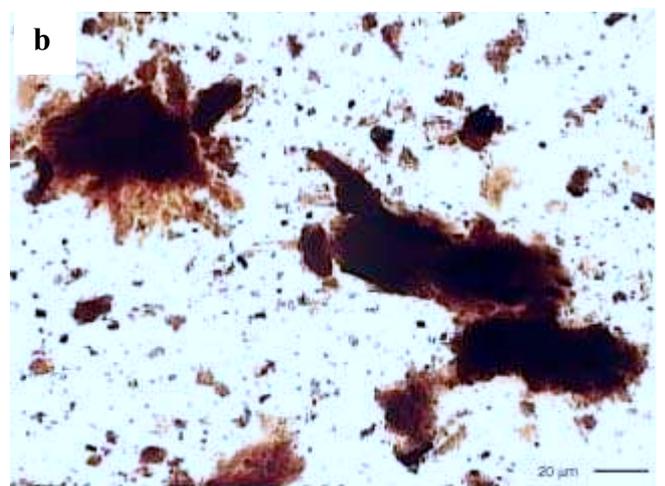
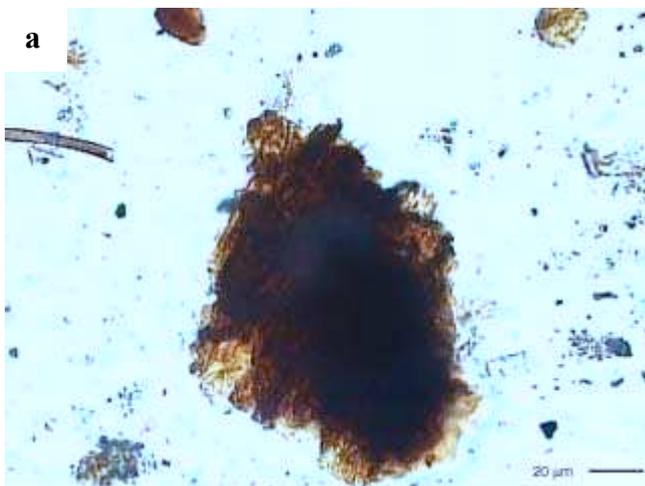


Photo 3 : Divers particules de MOA-R en lumière naturelle transmise. La MOA-R de la photo (a) laisse deviner encore quelques traces de débris d'éléments figurés.

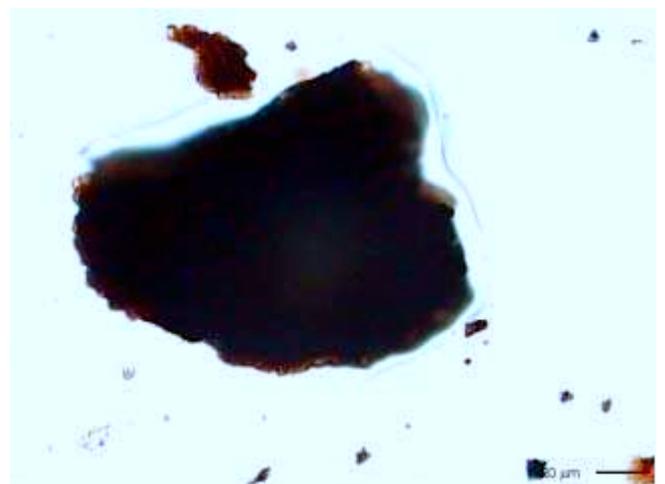
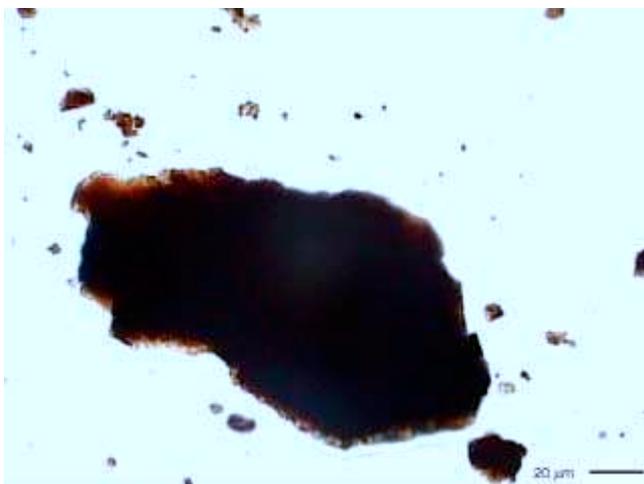


Photo 4 : Forme particulière de MOA-R, d'aspect entièrement gélifié et presque opaque. Ce type de MOA-R a été retrouvé exclusivement dans les sols de marais, le "lignite de Bornette" et ressemble aux particules observées dans le charbon (**photo 18**). Les observations réalisées en lumière réfléchie montrent un gel grisâtre non homogène qui apparaît en cours de formation (**Photo 21**).

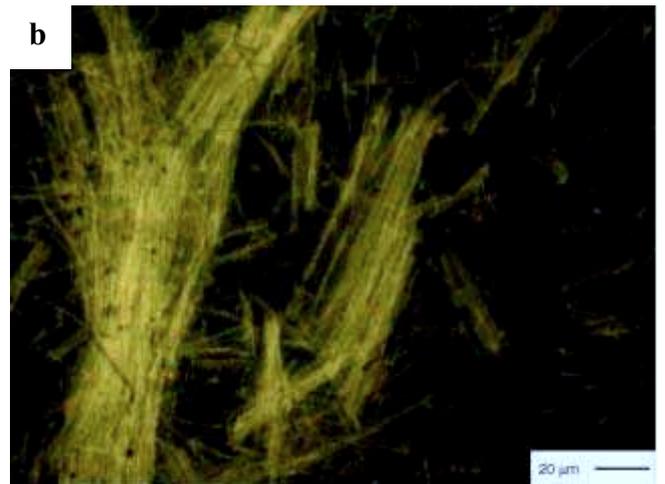


Photo 5 : LC-T et LC-D en lumière naturelle transmise (a). On remarquera la forte fluorescence des LC-T en lumière incidente UV (b), ce qui n'est pas le cas des LC-D.

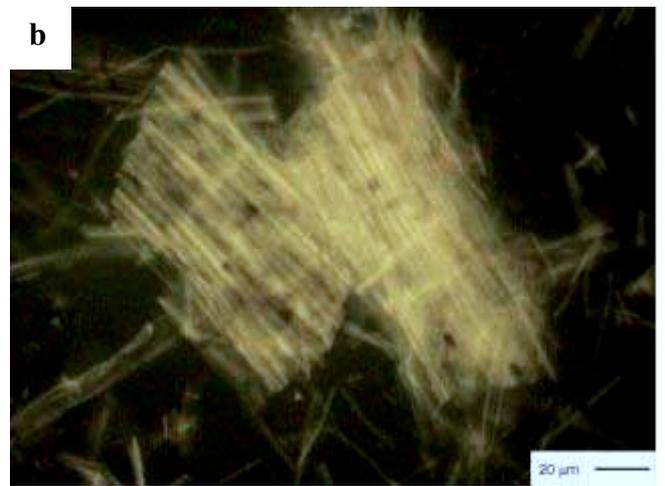
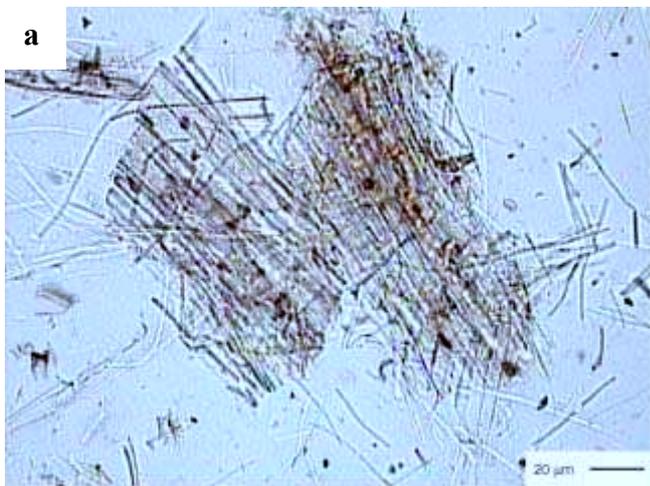


Photo 6 : LC-T en lumière naturelle transmise (a), en lumière incidente UV (b).

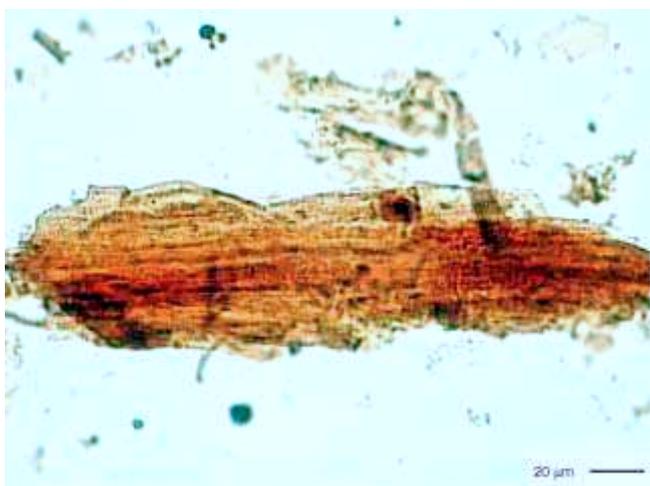


Photo 7 : Débris ligno-cellulosique en cours de dégradation (LC-D).

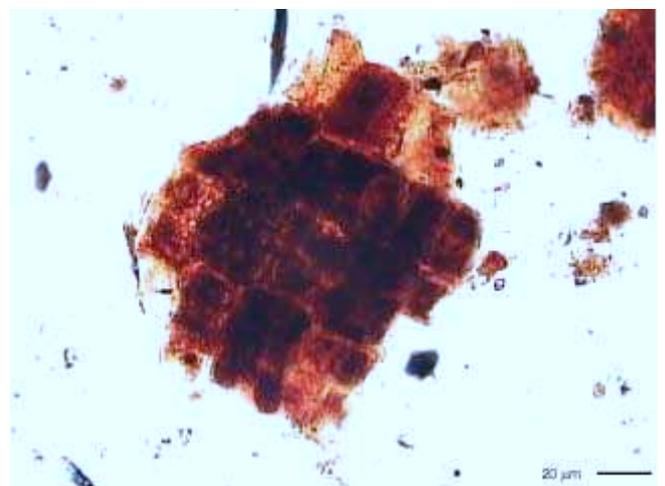


Photo 8 : Cuticule en cours d'amorphisation, ce type de particule est classé dans les LC-D



Photo 9 : Remplissage intra-cellulaire d'un débris LC-T par un gel en lumière naturelle transmise (a). La désagrégation de ces particules entraîne l'individualisation des débris gélinifiés (D-G). La photo b montre que seules les parois cellulaires sont fluorescentes.

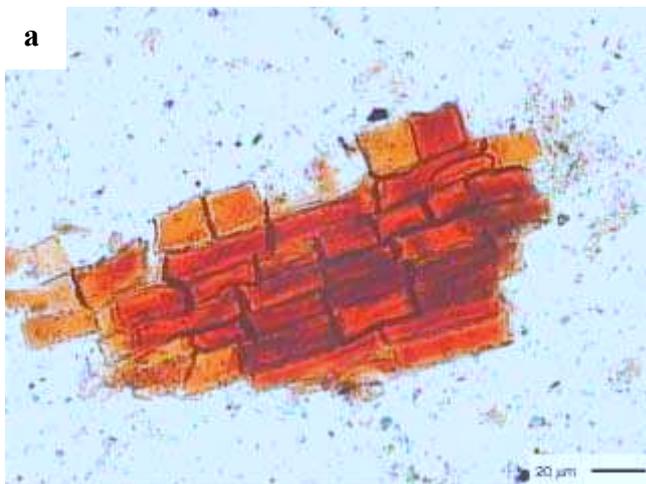


Photo 10 : Remplissage intra-cellulaire d'une cuticule par un gel en lumière naturelle transmise (a). La désagrégation de ces particules entraîne l'individualisation des débris gélinifiés (D-G). La photo b montre que seules les parois cellulaires sont fluorescentes.

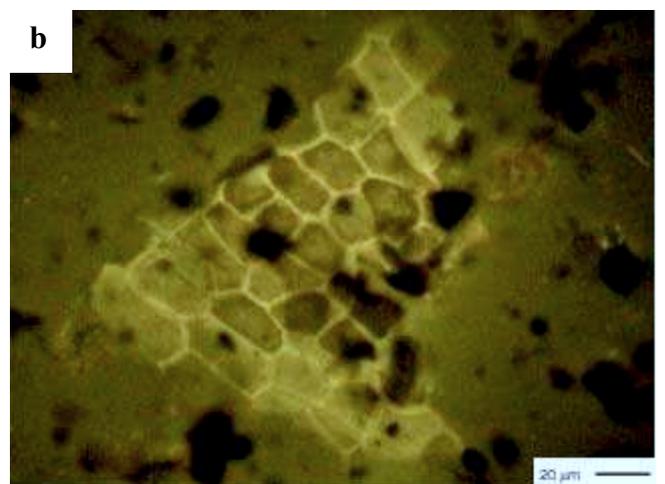


Photo 11 : Remplissage intra-cellulaire d'une cuticule par un gel en lumière naturelle transmise (a). La désagrégation de ces particules entraîne l'individualisation des débris gélinifiés (D-G). La photo b montre que seules les parois cellulaires sont fluorescentes.

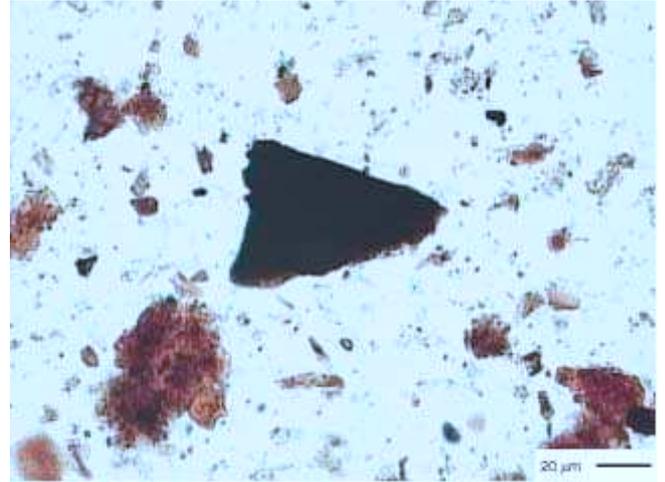


Photo 12 : Exemple de particules opaques en lumière naturelle transmise (LC-O) observées dans les sols. Ce type de particule peut laisser apparaître des structures végétales originelles quand elles sont observées en lumière incidente naturelle (**Photo 25-27**).



Photo 13 : Exemple de pyrofusinite en lumière naturelle transmise. On remarquera que la fine épaisseur de la particule permet à la lumière de traverser et laisse apparaître les structures végétales originelles. Cette particularité permet de les distinguer des LC-O.

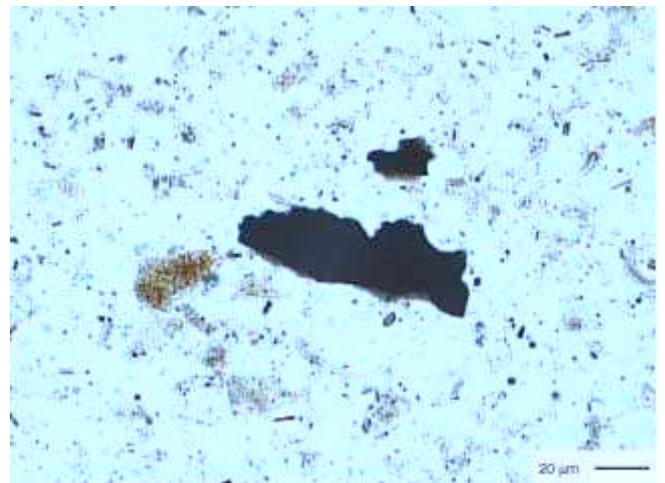
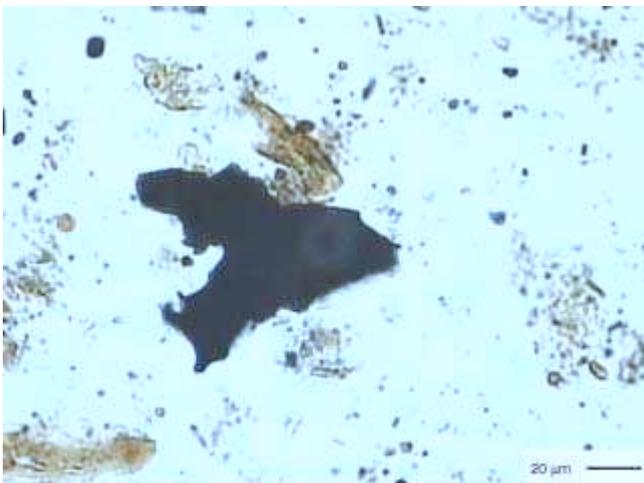


Photo 14 : Exemple de pyrofusinite en lumière naturelle transmise, complètement opaque mais possédant des contours irréguliers d'aspect "corrodé". Cette particularité permet de les distinguer des LC-O.

MATIERE ORGANIQUE
DES ROCHES SEDIMENTAIRES
PALYNOFACIES

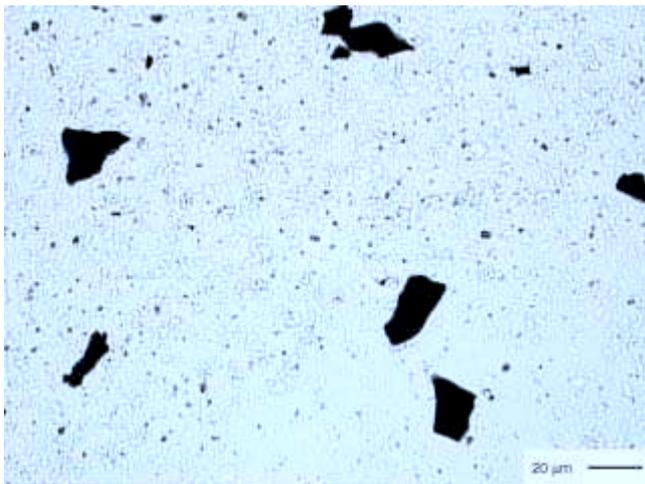


Photo 15 : Particules opaques en lumière naturelle transmise (LC-O) des roches sédimentaires du Bathonien-Oxfordien (j2-4).

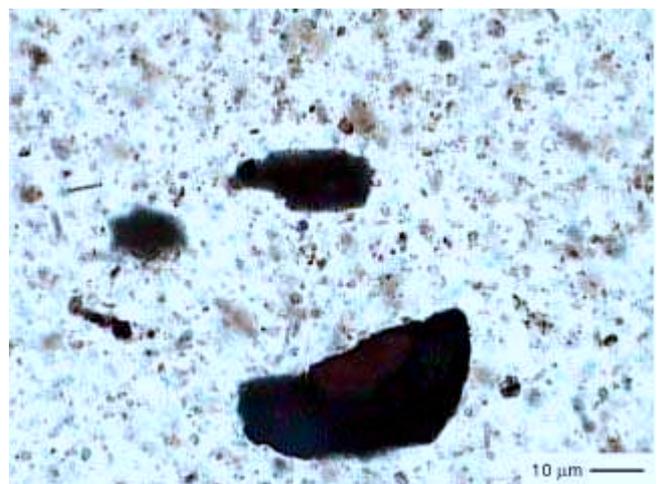
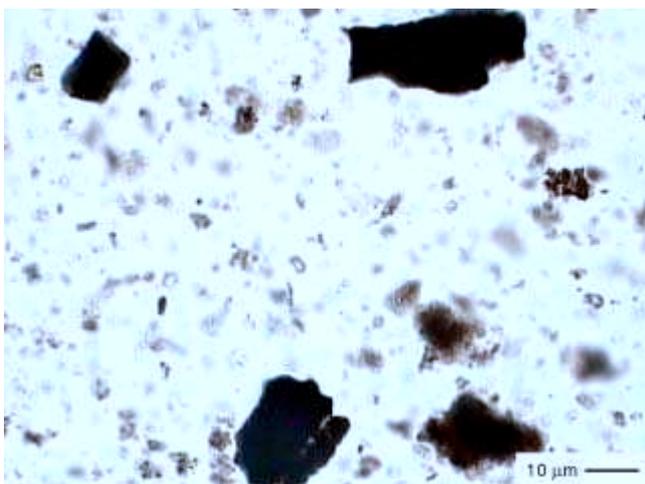
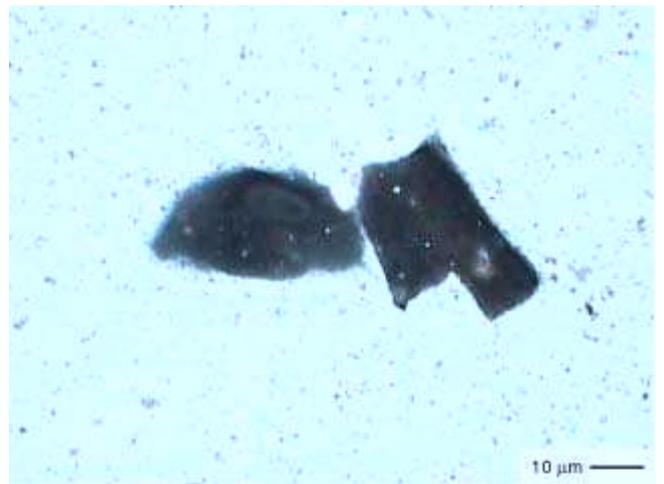


Photo 16 : Particules opaques en lumière naturelle transmise (LC-O) des roches sédimentaires du Tithonique (j5-8). On remarquera la présence d'un fond organique indéterminé qui est pris en compte dans les comptages sous le nom de MOA-JO



Photo 17 : Débris LC-O et MOA-JO en lumière naturelle transmise des roches sédimentaires du Berriasien-Valanginien (n1-2). La MOA-JO est abondante dans cette formation.

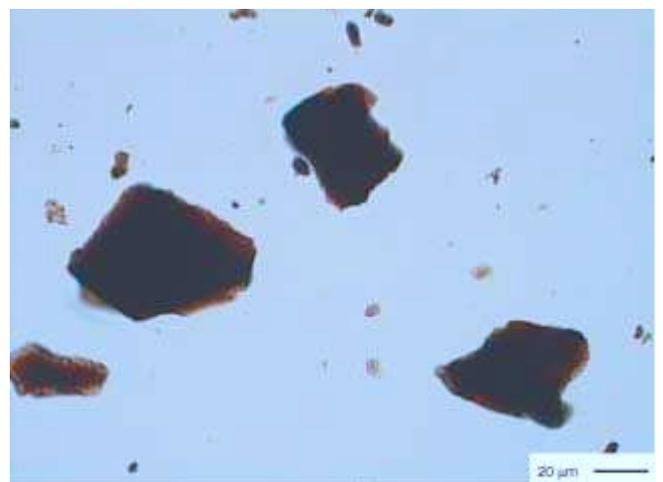


Photo 18 : Forme particulière de MOA-R, d'aspect entièrement gélifié et presque opaque observé dans les échantillons de charbons. Les observations réalisées en lumière naturelle incidente montrent qu'il s'agit de particules de vitrinites (**Photo?**)

MATIERE ORGANIQUE REFLECHISSANTE

LAMES POLIES

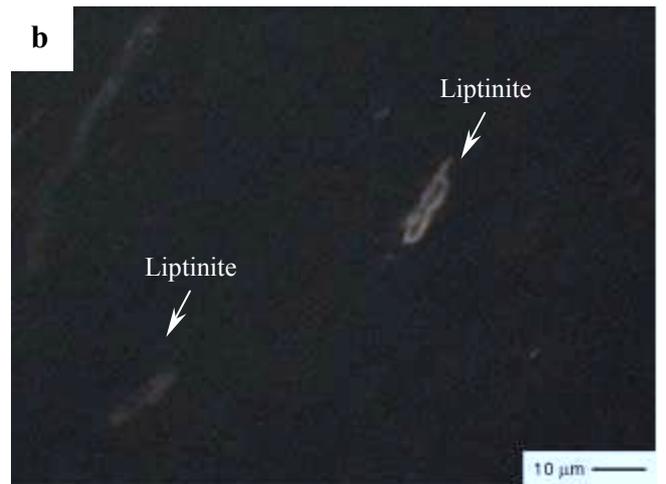
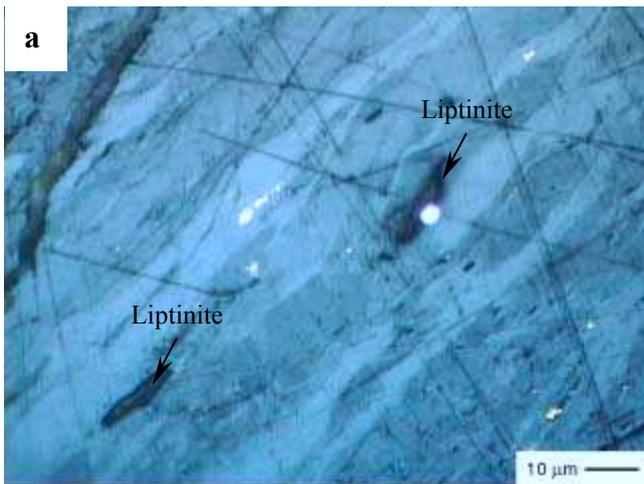


Photo 19 : Particules de vitrinite des charbons tertiaires en lumière incidente naturelle (a) et ultra-violette (b). On remarquera les inclusions de particules de liptinite. Ces particules sont riches en composés lipidiques et fluorescentes sous excitation UV (b).

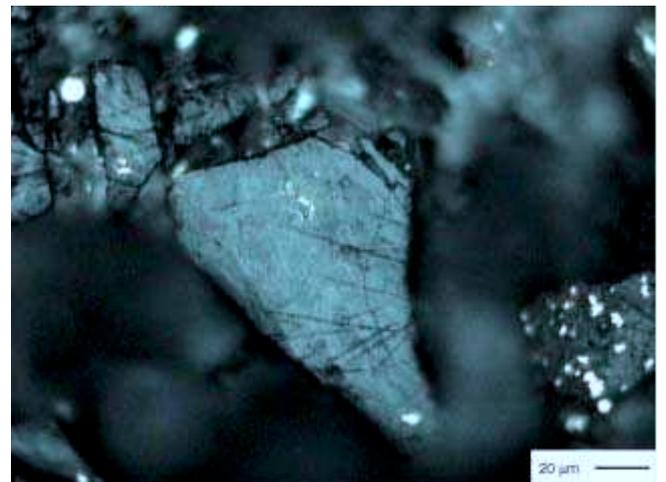


Photo 20 : Particules de vitrinite des charbons tertiaires en lumière incidente naturelle.

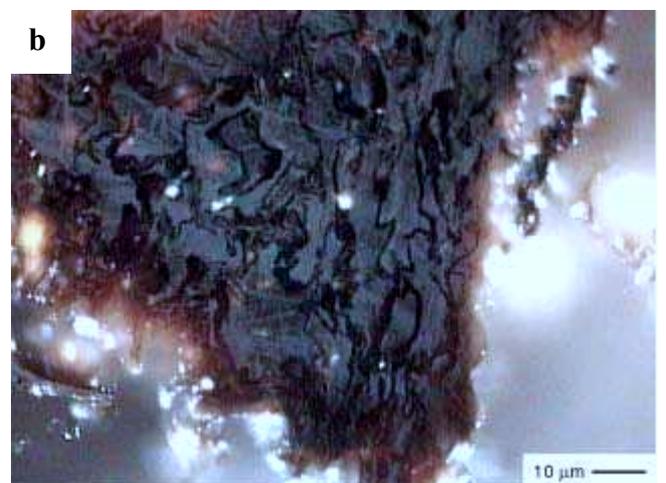


Photo 21 : Particules des sols des marais (a) et du "lignite de Bornette" (b) observées en lumière incidente naturelle. La texture de ces particules rend compte d'une gélification en cours dont le stade final serait probablement un gel vitrinitique.

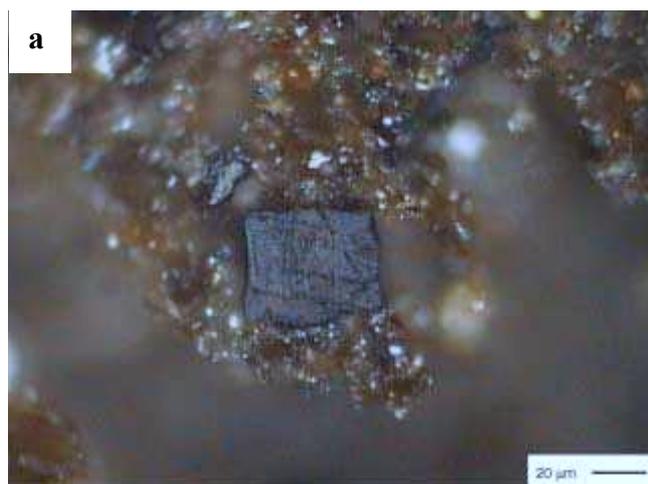


Photo 22 : Particule Homogène Grisâtre (PH-G) observée dans un sol (a) et provenant de résidus de feux de bois (b). La photo (b) montre que les résidus organiques de feux de bois ne sont pas exclusivement des particules de type fusinite et pyrofusinite (**Photo 25-27**).

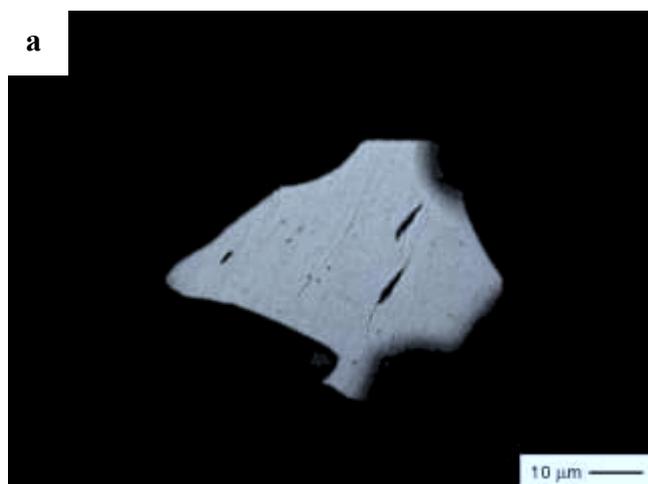


Photo 23 : Exemple de Particule Homogène Grisâtre (PH-G) observée dans un sol (a) et dans une roche sédimentaire (b).

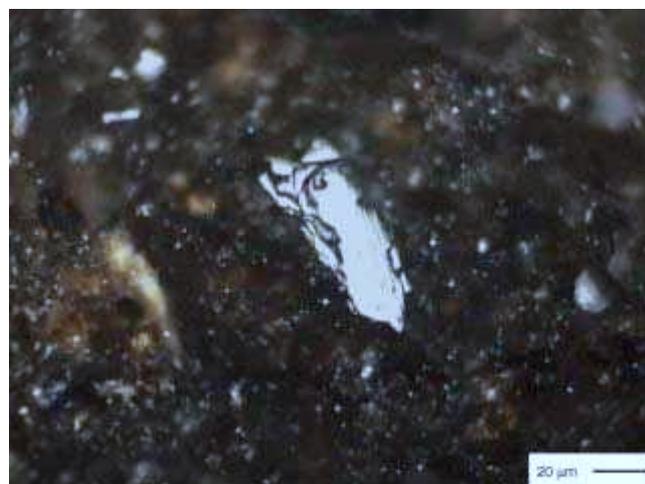
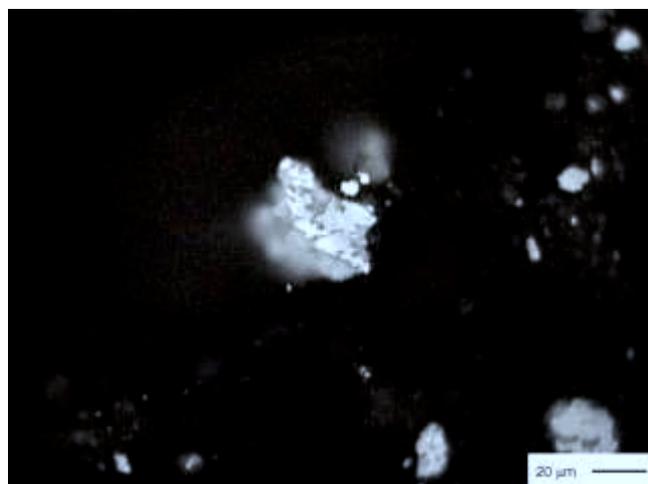


Photo 24 : Particule Homogène Blanchâtre (PH-B). La haute réflectance de ces particules a été atténuée par des filtres et laisse apparaître une texture hétérogène.



Photo 25 : Particules de fusinite de feux de bois (a) et de pyrofusinite observées dans un sol. Dans les deux cas, on observe des structures végétales originelles, la pyrofusinite (b) présente en plus des vacuoles de dévolatilisation. Ces deux types de particule ont été regroupés sous le terme de Particule avec Structure Végétale encore visible (PSV).

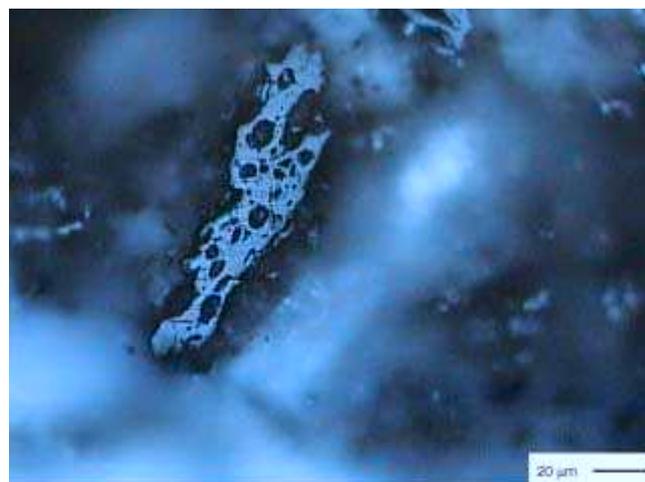


Photo 26 : Exemple de pyrofusinite présentant des vacuoles de dévolatilisation dans des sols. Ces deux particules ont été regroupées sous le terme de Particule avec Structure Végétale encore visible (PSV).



Photo 27 : Exemple de pyrofusinite présentant des structures végétales originelles "éclatées" dans des sols. Ces particules ont été regroupées sous le terme de Particule avec Structure Végétale encore visible (PSV).

désignation	n°d'échantillon	Substrat sous-jacent	Végétation	MOA-R	LC-O	LC-D	LC-T	DG	Mycélium	Pyrofusinite	S-P
a0	c1'	n1-2	conifères	18	0	33	34	3	12	0	0
a0	c2'	n3	conifères	17	0	40	42	0	1	0	0
a0	c3'	j5-9	conifères	11	2	30	43	5	8	0	1
a0	f1'	c1-7	feuillus	14	0	30	38	6	12	0	1
a0	f2'	j5-8	feuillus	20	0	27	41	9	3	0	0
a0	f3'	n3	feuillus	20	0	27	41	3	9	0	0
a0	f4'	j5-9	feuillus	10	0	31	43	10	8	0	0
a0	f5'	j5-8	feuillus	20	0	28	41	3	8	0	0
a0	m'	marais	feuillus	29	4	24	36	3	2	0	2
a0	r'	roselière	feuillus	29	10	28	27	0	1	4	0
a0	h1'	n1-2	herbacées	16	3	25	50	4	2	0	0
a0	h2'	n1-2	herbacées	23	0	29	40	1	5	0	2
a0	h4'	calcaire litho	herbacées	29	0	32	33	3	3	0	0
			moyenne	20	2	29	39	4	6	0	1
			σ absolu	6	3	4	6	3	4	1	1

a1	c1	n1-2	conifères	31	0	32	18	7	11	0	0
a1	c2	n3	conifères	50	5	26	10	6	2	0	2
a1	c3	j5-9	conifères	34	6	23	19	8	11	0	0
a1	c4	n1-2	conifères	35	6	35	21	2	1	0	0
a1	f1	c1-7	feuillus	59	0	9	18	9	3	0	1
a1	f2	j5-8	feuillus	41	11	26	6	8	9	0	0
a1	f3	n3	feuillus	35	3	23	14	12	12	0	1
a1	f5	j5-8	feuillus	34	0	25	21	3	16	0	0
a1	f6	n1-2	feuillus	36	22	25	6	5	7	0	0
a1	m	marais	feuillus	29	7	35	21	5	0	1	0
a1	r	roselière	feuillus	42	5	32	14	1	1	5	1
a1	h1	n1-2	herbacées	35	20	24	12	6	1	0	1
a1	h2	n1-2	herbacées	41	2	26	21	4	3	0	2
			moyenne	39	7	26	15	6	6	1	1
			σ absolu	8	7	7	6	3	5	1	1

Tab. 4 : Résultats des comptages relatifs (%) des MO particulières isolées par attaques acides (palynofaciès), effectués au microscope photonique en lumière transmise (grossissement x50) - Sols du BV. L'erreur relative sur la technique de comptage employée est de +/- 5% pour les MO représentant des quantités relatives supérieures à 10%. En dessous de 10%, le comptage n'est pas significatif statistiquement. Les échantillons en grisé sont ceux qui ont été étudiés également en lumière incidente sur lames polies.

II-4-2- Evolution de la MO avec la profondeur dans les sols

Le Tab.4 indique les pourcentages relatifs des différentes fractions organiques présentes dans les deux horizons pédologiques (A0 et A1). Quand les horizons A0 et A1 sont considérés séparément, aucun changement morphologique fondamental n'est observé entre les MO sous différents couverts végétaux. C'est pourquoi l'ensemble des résultats obtenus sur les horizons A0, ainsi que ceux acquis sur les horizons A1 ont été moyennés.

Les résultats montrent qu'environ 90% des particules organiques sont représentées par des LC-T, LC-D et MOA-R (Fig.15). Quel que soit l'horizon considéré, A0 ou A1, la quantité relative des LC-D ne varie pratiquement pas et fluctue en moyenne entre 26 et 29%. Le fait le plus remarquable est que l'on observe une diminution des débris bien préservés (LC-T) au détriment des débris amorphisés (MOA-R) entre les horizons A0 et A1. Les LC-T et les MOA-R représentent respectivement 39% +/-6 et 20% +/-6 dans les horizons A0. Ces proportions s'inversent dans les horizons A1 et sont de 15% +/-6 pour les débris LC-T et 39% +/-8 pour la MOA-R. Ces résultats sont conformes à ce qui a déjà été observé dans d'autres études (Bourdon, 1999; Di-Giovanni et al., 1999a) et sont interprétés comme étant la conséquence de la dégradation des MO dans les sols.

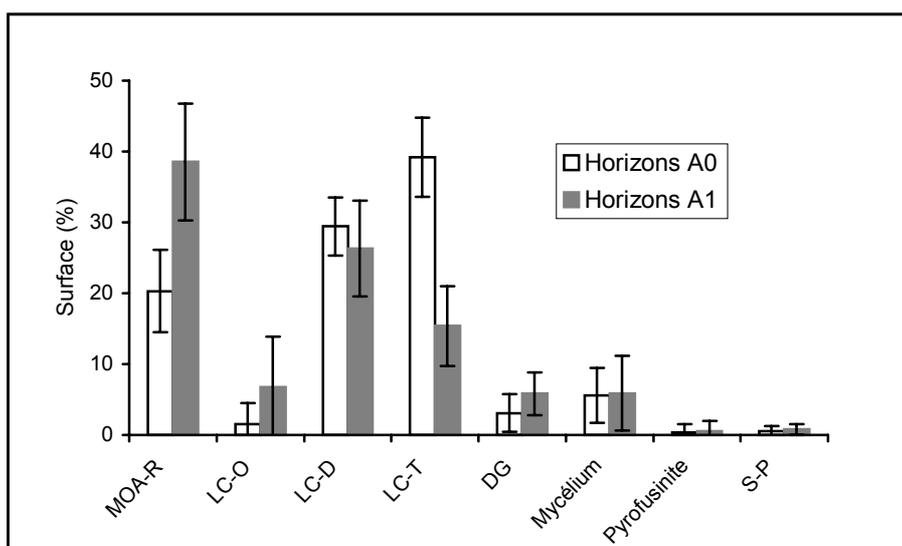


Fig. 15 : Proportion relative des différents composants organiques isolés par attaque acide (palynofaciès) entre les horizons A0 et A1 des sols.

Bien que les proportions des autres fractions soient inférieures aux 10%, limite de validité analytique, deux faits concernant les DG et les LC-O peuvent être soulignés :

- une augmentation des DG est visible avec la profondeur dans les sols ce qui conforte l'hypothèse de l'origine pédogénétique de ces particules,
- les particules opaques ne sont pas présentes dans tous les sols et représentent en moyenne 7% +/-7 du cortège organique total des horizons A1 (Tab.4). La grande dispersion (7%) des proportions de LC-O vient du fait que sur les 13 sols analysés, 10 ont des proportions de MO opaque inférieures ou égales à 7%, tandis que sur les trois autres, elles sont comprises entre 11 et 22%. De plus, la présence de particule LC-O dans les horizons A1 n'implique pas forcément qu'elles existent dans les horizons A0 correspondants. Plus précisément, seuls les échantillons c3, r et h1 intègrent des LC-O à la fois dans les deux horizons et dans des proportions plus importantes dans les horizons A1. Nous verrons dans la partie suivante que ces observations ont un sens.

Les résultats obtenus sur les échantillons de la plaine d'inondation sont reportés Tab.5. La part importante de LC-T dans le "lignite de l'eau Morte" montre le caractère peu dégradé de la MO. Ce n'est pas le cas du "lignite de Bornette" où l'on observe une proportion plus importante en MOA-R, ce qui le rapproche des horizons A1 des sols. En ce qui concerne la MO des sédiments de l'eau morte, si l'on exclut la MO d'origine aquatique (MOA-G, **Chap.III**), elle possède les caractéristiques pétrographiques voisines des horizons A1 des sols. On remarquera que ces résultats sont conformes avec ce qui avait été observé en utilisant les paramètres géochimiques (Fig.13b, d, et 14b).

Echantillon	MOA-G	MOA-R	LC-O	LC-D	LC-T	DG	Myc.	Pyro.	S-P
Lignite Eau Morte	0	16	0	24	60	0	0	0	0
Lignite Bornette	0	69	3	17	7	4	0	0	0
séd. PS170	10	28	11	26	19	3	2	0	0
séd. PS171	5	33	9	23	22	5	0	1	1

Tab. 5 : Résultats des comptages relatifs (%) des MO particulières isolées par attaques acides (palynofaciès), effectués au microscope photonique en lumière transmise (grossissement x50) - Lignites et sédiments extrait de l'Eau Morte (PS170 et171, données Liverpool). La MOA-G correspond à de la MO d'origine aquatique (**Chap.III**). L'erreur relative sur la technique de comptage employée est de +/- 5% pour les MO représentant des quantités relatives supérieures à 10%. En dessous de 10% le comptage n'est pas significatif statistiquement.

II-4-3- Relation entre la MO des roches sédimentaires et la MO des sols

L'étude a été réalisée à partir de quatre sites de prélèvement sélectionnés en fonction de la présence de LC-O (étude des palynofaciès) dans les horizons A1 des sols (Tab.4). Pour chaque site, le sol et le substrat géologique immédiatement sous-jacents ont été analysés. La comparaison des MO entre les deux substrats est basée 1) sur l'abondance relative des trois groupes PH-G, PH-B et PSV et 2) la répartition des tailles des PH-G, PH-B et PSV. Dans les deux cas, l'importance relative des constituants prend en compte la surface des particules et non leur nombre.

Associé à cette étude morphologique et dimensionnelle, le pouvoir réflecteur (PR) des particules organiques entre les sols et roches sédimentaires a été analysé en fonction de leur type morphologique (PH-G, PH-B, PSV) ainsi que de leur taille. Le pouvoir réflecteur des particules est généralement mesuré sur les macéraux de type vitrinite où il est fonction de la maturité thermique de la MO. Dans le cas de l'inertinite, la réflectance n'évolue pas avec la maturité thermique mais varie en fonction de l'état d'oxydation de la MO.

L'objectif n'est pas de déterminer l'appartenance des particules au groupe des vitrinites ou des inertinites⁹, mais d'identifier la provenance géologique et/ou actuelle (incendie de forêt) des particules réfléchissantes présentes dans les sols.

II-4-3-1- Variation morphométrique des MO réfléchissantes

Sur les quatre sites d'étude, les particules réfléchissantes des roches sédimentaires sont dominées à plus de 92% par des PH-G (Fig.16-19a). Les PH-B et PSV représentant l'une et l'autre moins de 5% des particules observées. La taille des PH-G dans les roches est comprise entre 10 et 60 μm avec une prépondérance des particules de 10 et 20 μm (Fig.16-19b).

Dans les sols, la proportion des PH-G est toujours prédominante mais plus faible que dans les roches sédimentaires sous-jacentes (Fig.16-19a'). Dans les échantillons c4 et f2, la proportion des PH-G est plus élevée (90 et 60%, Fig.16-17a') que dans les sites c3 et h1 (25 et 40%, Fig.18-19a'). Dans les quatre cas de figure, la taille des PH-G pédologiques est au maximum égale ou inférieure à la taille de leurs homologues géologiques (Fig.16-19b et b'). De façon systématique, les proportions de PH-B sont plus importantes dans les sols que dans les substrats géologiques. Dans les sols c3 et h1 apparaissent des proportions importantes de PSV (autour de 40%) alors qu'elles n'existaient quasiment pas dans les substrats géologiques sous-jacents (Fig.18-19a et a'). De plus, la taille des PSV est majoritairement supérieure aux autres particules (Fig.18-19b et b'). Si les particules réfléchissantes pédologiques venaient des roches sédimentaires sous-jacentes, il ne devrait pas être observé une augmentation de taille de ces particules au passage roche-sol. D'autre part, les PH-G qui sont quasi-exclusives dans les roches

⁹ Les PSV intègre des particules de fusinites et de pyrofusinites qui sont des macéraux du groupe des inertinites

sédimentaires ne peuvent pas se transformer en particules possédant des structures végétales (PSV) lors de leur intégration au sol. Dans les sols c3 et h1, ces conditions ne sont pas respectées et il apparaît clairement que les PSV ne proviennent pas du substrat géologique. Ces constatations impliquent que les PSV sont des MO contemporaines de la formation des sols. Les PSV regroupent les fusinites et les pyrofusinites. Dans les sols étudiés, la présence de fusinite s'accompagne systématiquement de pyrofusinite. Par conséquent, il est possible que l'ensemble des PSV corresponde à des résidus de combustion de feux. C'est sans doute l'origine des particules - opaques en lumière transmise - présentes dans les litières de ces deux sols (c3' et h1', Tab.4).

Il reste une interrogation au sujet de l'origine des PH de réflectances grises et blanches; proviennent-elles du substrat géologique et/ou de résidus d'incendies de forêt?

En ce qui concerne les couples sols-roches c4 et f2, il y a peu de différence entre la répartition des tailles des PH-G. De plus on notera la quasi-absence des particules les plus caractéristiques des feux de forêts (PSV). Ces observations indiquent l'origine géologique de l'ensemble des particules réfléchissantes pédologiques. La plus forte proportion des PH-B dans les sols peut s'expliquer par l'oxydation d'une partie des PH-G géologiques lors du transfert vers le sol ce qui a pour effet d'augmenter la réflectance des particules.

En revanche dans les sols c3 et h1, les PH-G et B peuvent provenir de la désagrégation des PSV qui sont en proportions importantes et en majorité de tailles supérieures. La question est de savoir si les PH grises et blanches proviennent du substrat géologique et/ou des MO issues des incendies de forêt.

En ce qui concerne les sols c4 et f2, la répartition similaire des tailles des PH-G avec le substrat géologique et la quasi-absence de PSV indique probablement l'origine géologique des particules pédologiques. La plus forte proportion des PH-B dans les sols peut s'expliquer par l'oxydation d'une partie des PH-G géologiques lors du transfert vers le sol ce qui a pour effet d'augmenter la réflectance des particules.

Par contre dans les sols c3 et h1 les PH-G et B peuvent provenir de la désagrégation des PSV qui sont en majorité de taille supérieure.

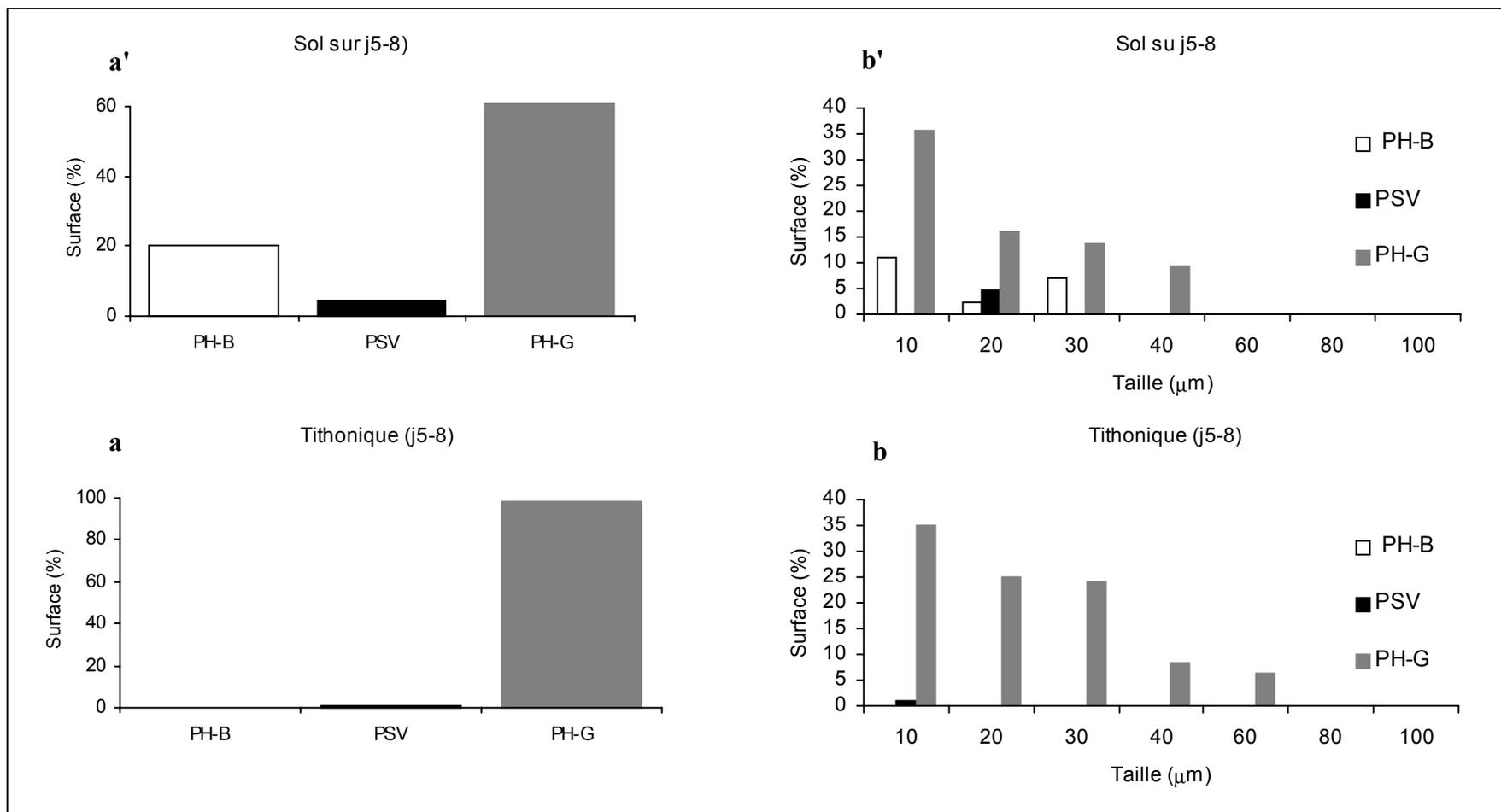


Fig. 16 : Variations des proportions relatives des particules réfléchissantes PH-G, PH-B et PSV entre le sol (horizons A1) et la roche sédimentaire sous-jacente du site **f2/gf2** (sol/roche). Les graphiques (a) et (a') représentent les proportions relatives totales des constituants, les graphiques b et b' les proportions relatives des constituants en fonction de leur taille.

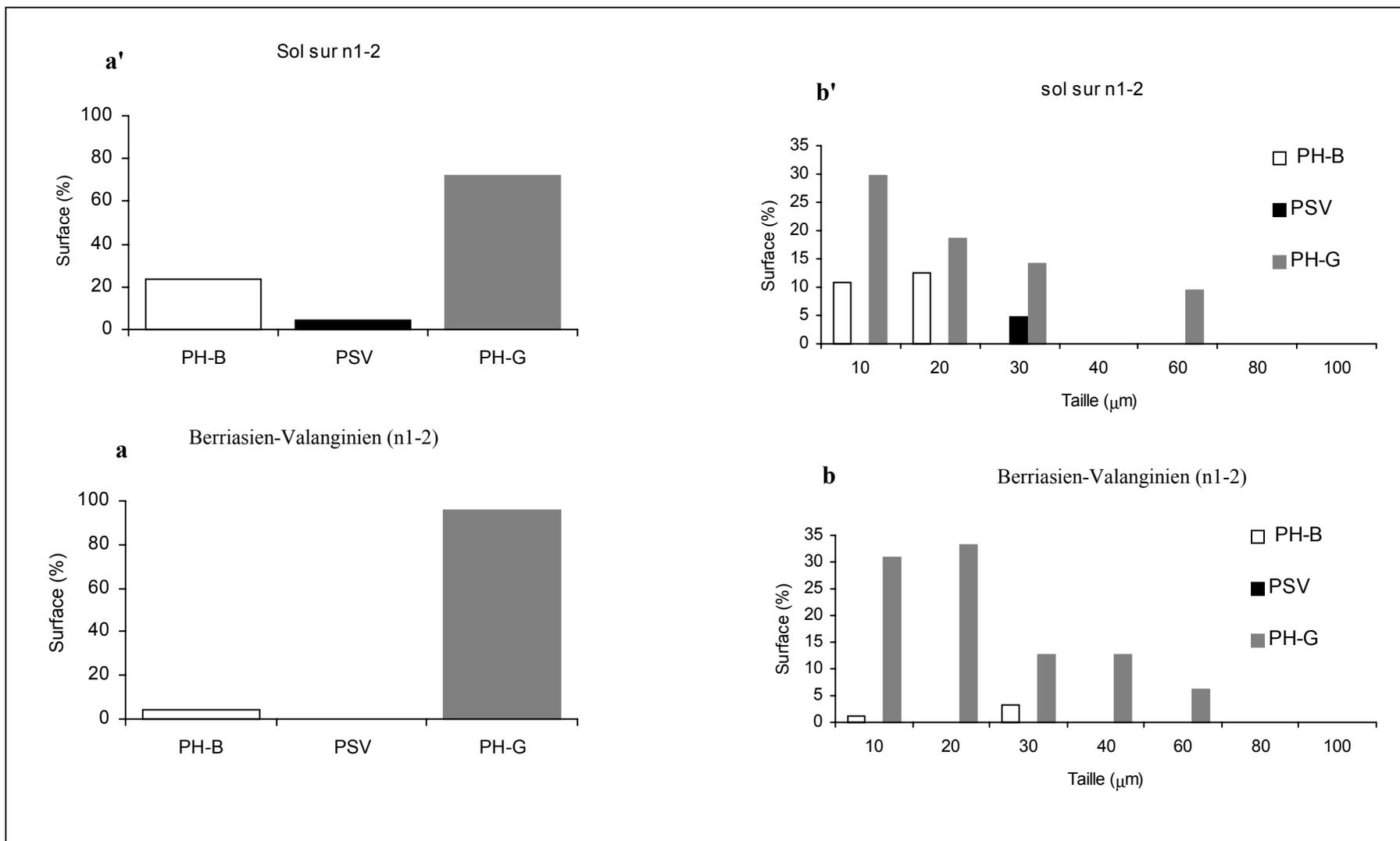


Fig. 17 : Variations des proportions relatives des particules réfléchissantes PH-G, PH-B et PSV entre le sol (horizons A1) et la roche sédimentaire sous-jacente du site **c4/gc4** (sol/roche). Les graphiques (a) et (a') représentent les proportions relatives totales des constituants, les graphiques b et b' les proportions relatives des constituants en fonction de leur taille.

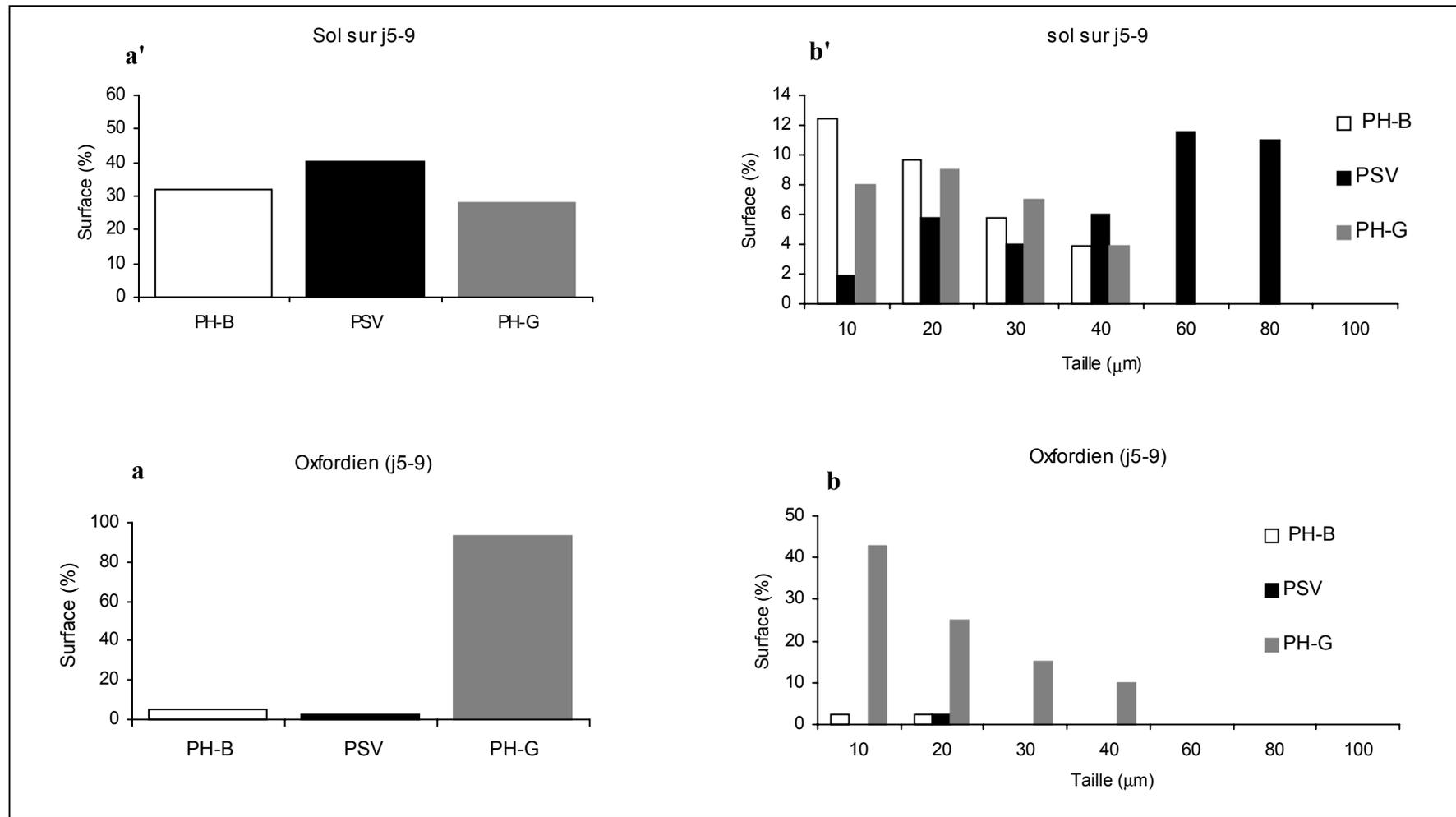


Fig. 18 : Variations des proportions relatives des particules réfléchissantes PH-G, PH-B et PSV entre le sol (horizons A1) et la roche sédimentaire sous-jacente du site **c3/gc3** (sol/roche). Les graphiques (a) et (a') représentent les proportions relatives totales des constituants, les graphiques b et b' les proportions relatives des constituants en fonction de leur taille.

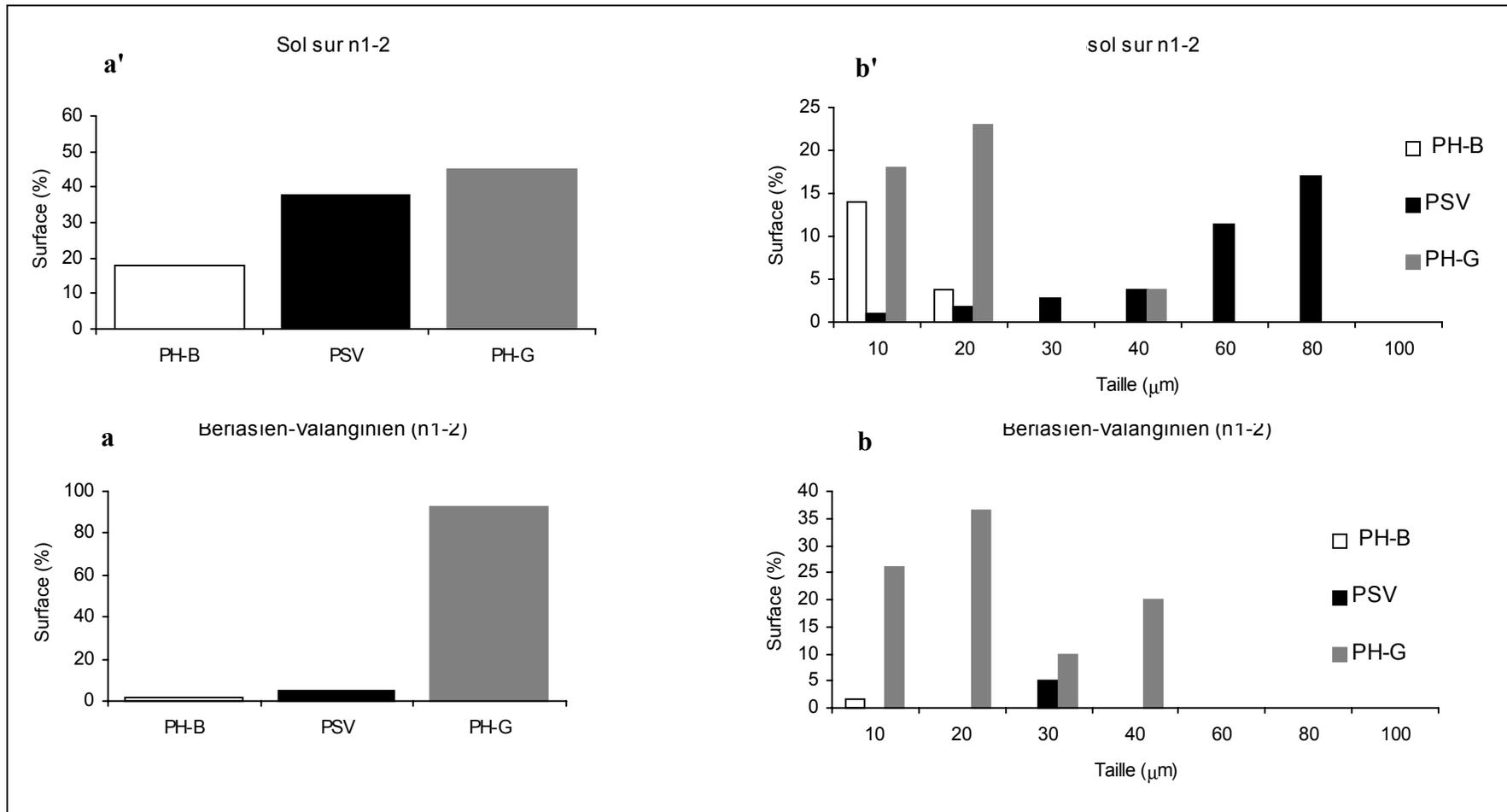


Fig. 19 : Variations des proportions relatives des particules réfléchissantes PH-G, PH-B et PSV entre le sol (horizons A1) et la roche sédimentaire sous-jacente du site **h1/gh1** (sol/roche). Les graphiques (a) et (a') représentent les proportions relatives totales des constituants, les graphiques b et b' les proportions relatives des constituants en fonction de leur taille.

II-4-3-2- Variation du pouvoir réflecteur de la MO

Les PH-B ont des réflectances supérieures à 8%, valeur limite de mesure de l'appareil utilisé et ne sont pas représentées sur les diagrammes de réflectance. La mesure du pouvoir réflecteur a été réalisée sur les PH-G dans tous les échantillons. Quand elles étaient en nombre et de taille suffisante, le pouvoir réflecteur des PSV¹⁰ a également été mesuré. Dans un premier temps, les mesures de PR des PH-G ont été réalisées en fonction de leur taille. L'observation de ces résultats a montré que la répartition des réflectances était la même quelle que soit la taille des PH-G. C'est pourquoi sont ici uniquement présentés les diagrammes de réflectance¹¹ prenant en compte la totalité des PH-G.

Dans les sols où il n'est pas ou peu observé d'enrichissement en PSV (c4 et f2), la répartition des PR est très voisine de celle obtenue sur les roches sous-jacentes (Fig.20-21). La fréquence maximum des particules d'iso-réflectance est la même par couple roche-sol donné. Les couples f2-gf2 et c4-gc4 présentent un nombre maximum de PH-G compris respectivement dans les tranches de 1-1,25% et de 2,25-2,5%. On remarque également un étalement des mesures vers les plus hautes réflectances sur les PH-G du sol f2. Cet étalement est moins visible sur l'échantillon c4, mais les PH-G de ce sol sont plus abondantes entre 6,75 et 7% de PR.

La similitude des diagrammes entre la roche et le sol ainsi que l'égalité des réflectances des PH-G majoritairement représentés confirme l'origine géologique des particules des sols f2 et c4. L'étalement des mesures vers les réflectances les plus fortes dans les sols est lié à l'oxydation de la MO dont le terme particulaire ultime est probablement la PH-B.

Dans les sols enrichis en PSV (h1 et c3), les mêmes tendances sont visibles entre la réflectance des PH-G des roches et des sols (Fig.22-23). Dans ces sols, la dispersion de la réflectance des PSV est peu importante et est comprise entre 0,5 et 1,5%. Selon toute rigueur, si les PH-G des sols proviennent de la désagrégation des PSV, nous devrions observer dans les sols, une augmentation du nombre des particules ayant un pouvoir réflecteur égal aux PSV, c'est-à-dire compris entre 0,5 et 1,25%. Cette relation n'est pas vérifiée dans le sol c3. En revanche, dans le sol h1, on remarque une augmentation anormale des PH-G ayant un PR de 1-1,25% par rapport à la roche sous-jacente. Cette gamme de PR étant prédominante dans les PSV nous pensons qu'une partie des PH-G de ce sol ayant un PR compris entre 1 et 1,25% provient de la désagrégation des PSV. Cependant, la Fig.23b montre que cela ne peut représenter au maximum que la moitié des PH-G soit 20% de l'ensemble des particules réfléchissantes du sol (Fig.19b').

¹⁰ Compte tenu de la structure végétale préexistante des PSV, il n'est pas facile de trouver des surfaces réfléchissantes homogènes suffisamment grandes pour réaliser les mesures.

¹¹ Contrairement aux diagrammes morpho-métriques des particules, nous avons pris en compte le nombre de particule et non leur surfaces.

Cette dominance des particules d'origine géologique dans les sols n'est pas toujours vérifiée. L'exemple de l'étude des sols sous roselière illustre ce fait (Fig.24). Dans ce cas de figure, la prédominance des PSV est très nette et les diagrammes de réflectance des PSV et PH-G possèdent la même distribution. A l'évidence, les particules réfléchissantes observées dans les sols de roselière sont des résidus de feux. Cette observation n'est pas étonnante, puisque jusqu'il y a une vingtaine d'années, les roselières étaient couramment entretenues par le feu.

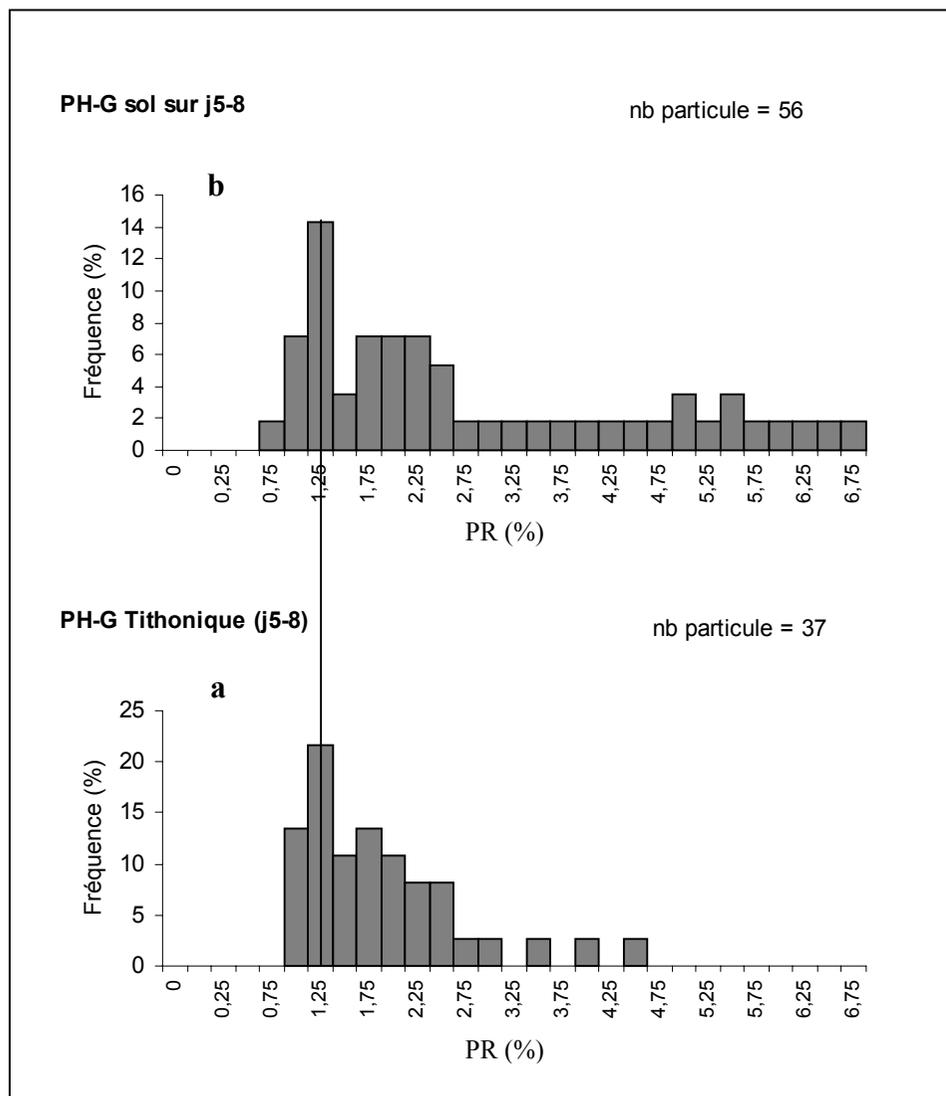


Fig. 20 : Répartition du pouvoir réflecteur des PH-G entre les horizons A1 du sol (b) et la roche sédimentaire sous-jacente (a) du site **f2/gf2** (sol/roche). On remarquera la forte similitude des répartitions entre la roche et le sol, ainsi qu'un étalement des PH-G vers les PR plus élevés dans le sol (b).

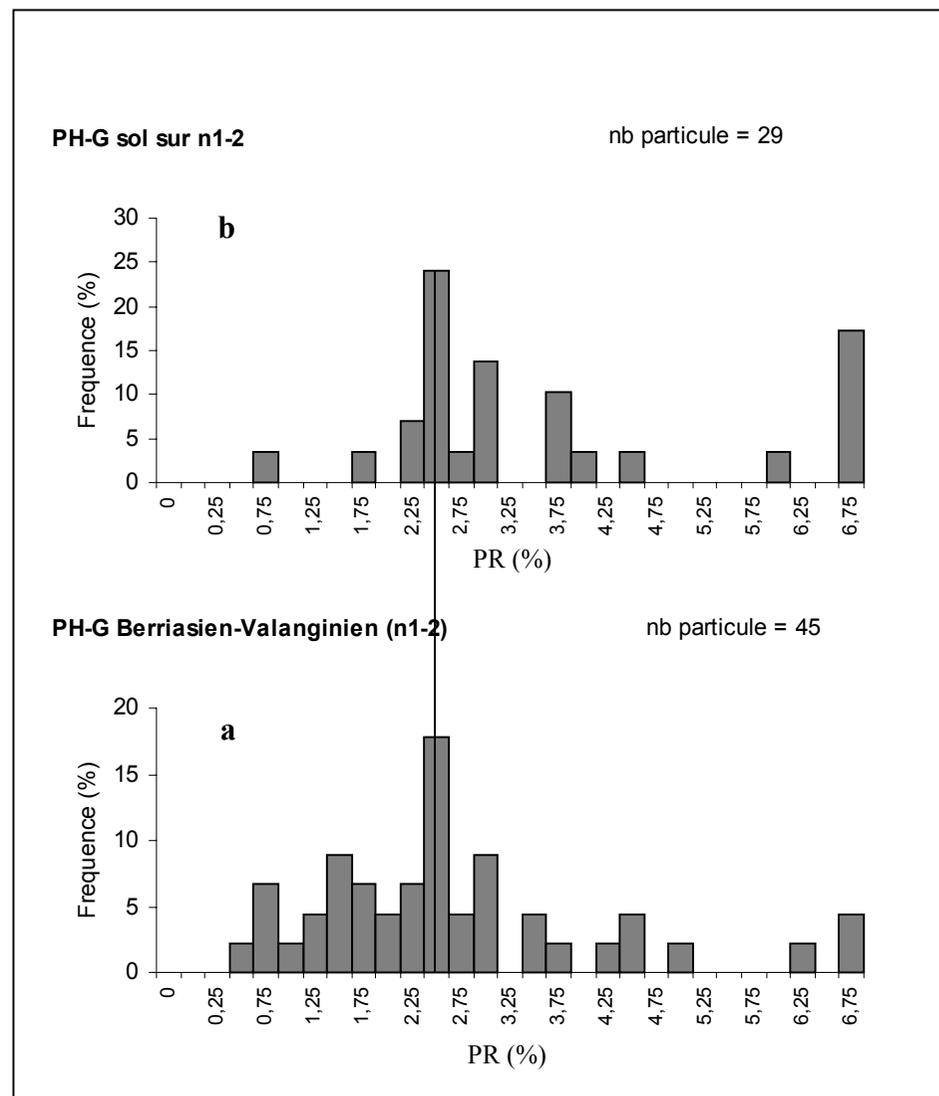


Fig. 21 : Répartition du pouvoir réflecteur des PH-G entre les horizons A1 du sol (b) et la roche sédimentaire sous-jacente (a) du site **e4/ge4** (sol/roche). On remarquera la forte similitude des répartitions entre la roche et le sol.

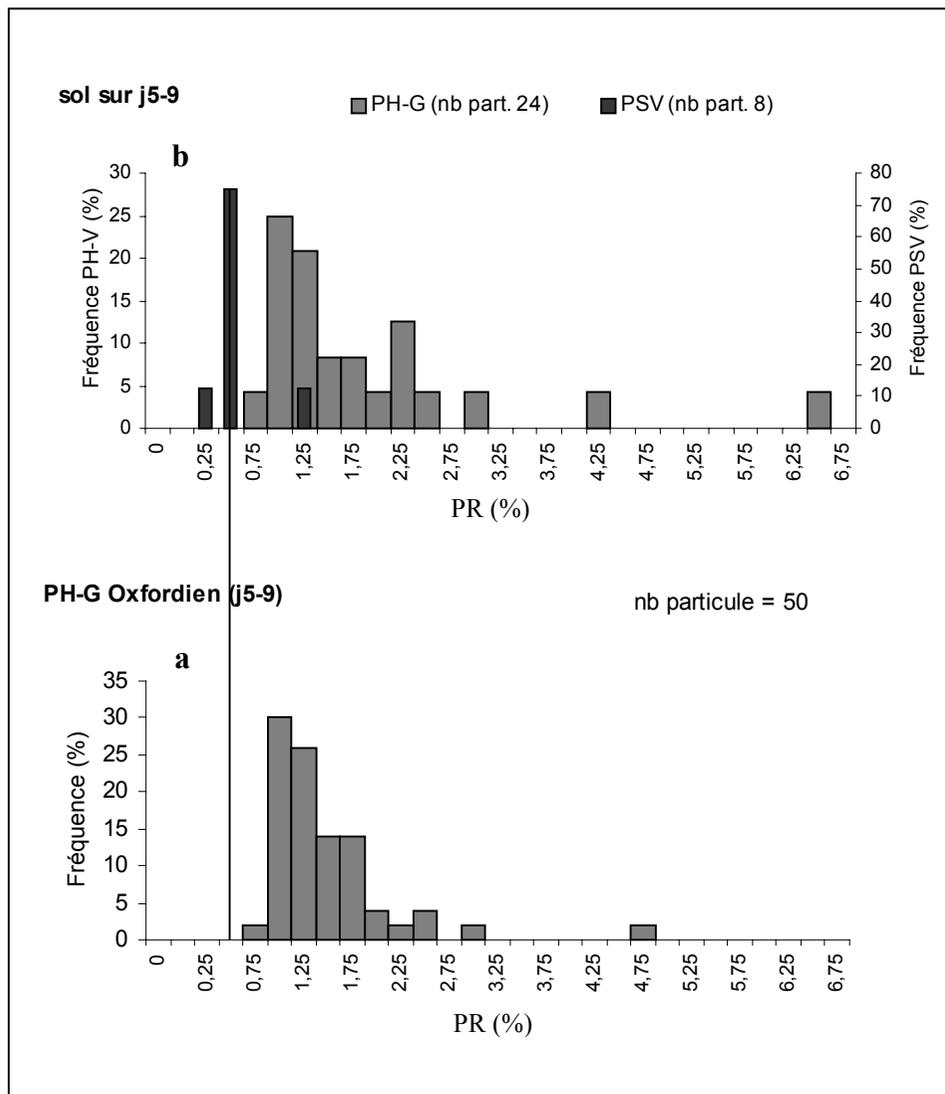


Fig. 22 : Répartition du pouvoir réflecteur (PR) des PH-G entre les horizons A1 du sol (b) et la roche sédimentaire sous-jacente (a) du site **c3/gc3** (sol/roche). On voit que le PR des PSV pédologiques (b) indiqués en noires est inférieurs au PR des PH-G du sol et de la roches sédimentaire.

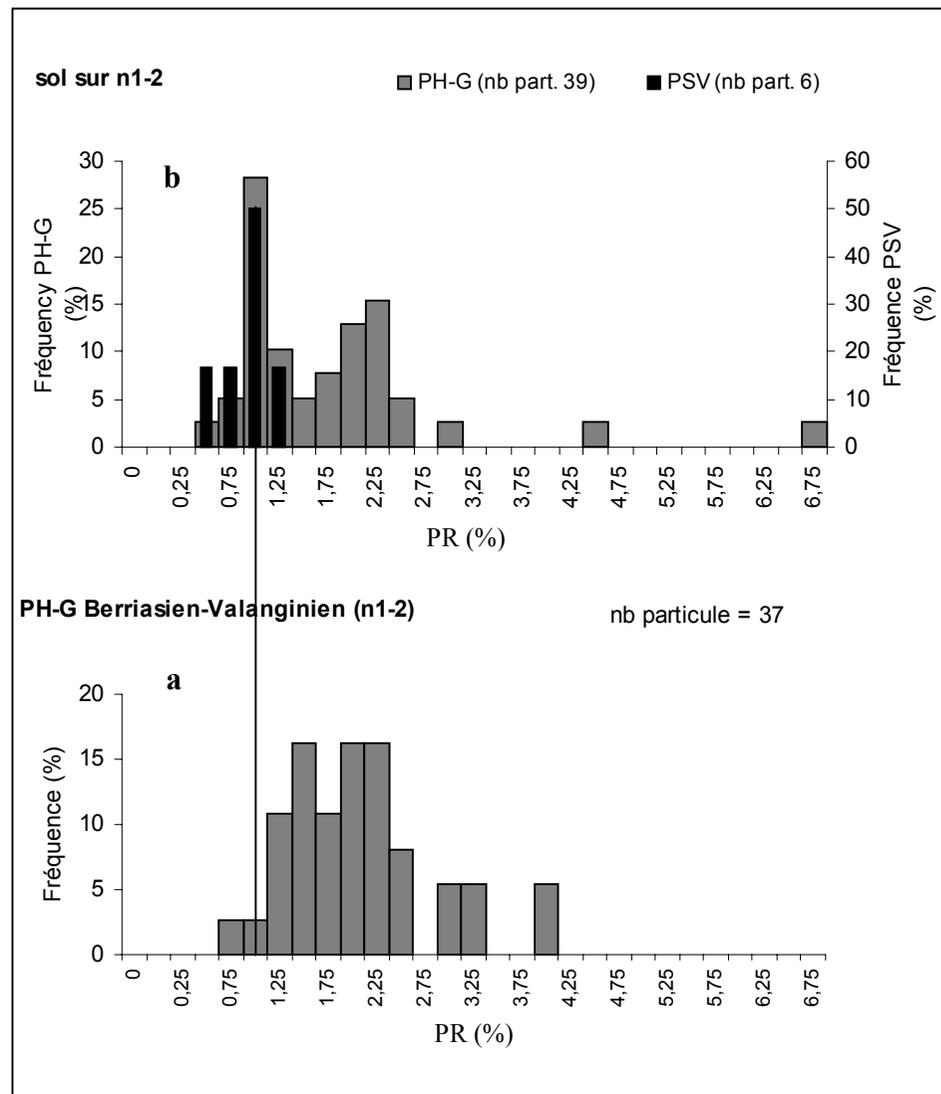


Fig. 23 : Répartition du pouvoir réflecteur des PH-G entre les horizons A1 du sol (b) et la roche sédimentaire sous-jacente (a) du site **h1/gh1** (sol/roche). On voit qu'il y a une augmentation dans le sol (b) des PH-G de PR de 1-1,25% qui correspond à la réflectance des PSV pédologiques indiqués en noires.

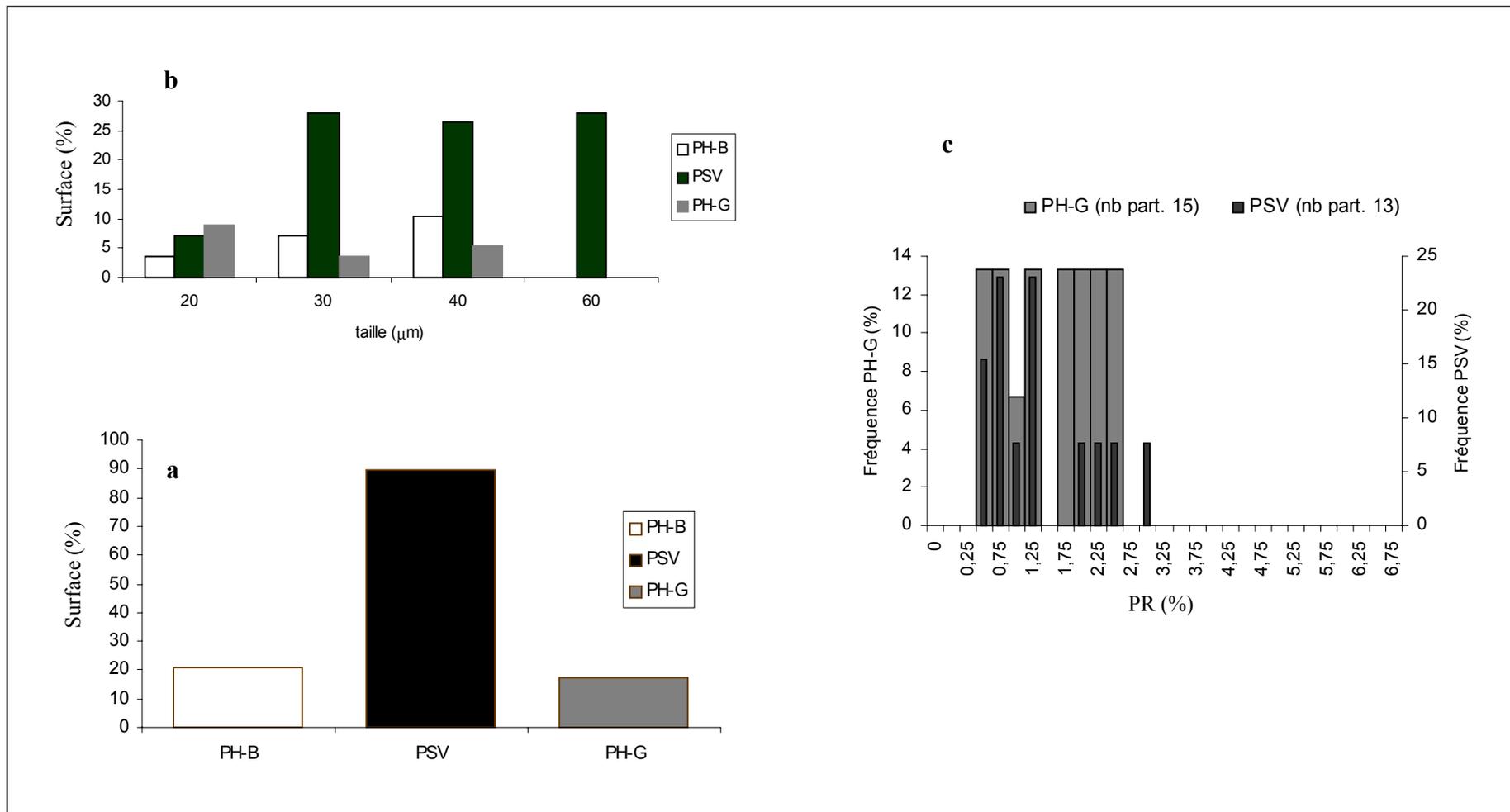


Fig. 24 : Variation des proportions relatives des particules réfléchissantes PH-G, PH-B et PSV, de façon globale (a) et en fonction de leur taille (b) dans les horizons A1 des sols de **roselières**. La quasi-identique répartition des PR entre des PH-G et les PSV (c) montre le lien génétique entre ces deux types de particules. Plus précisément, les PH-G proviennent probablement de la désagrégation mécanique des PSV qui sont de tailles plus grandes (b).

II-5- Conclusion

L'étude pétrographique des palynofaciès a permis d'identifier et de caractériser les MO des horizons pédologiques superficiels (horizons A₀ et A₁). L'étude géochimique des substrats géologiques marno-calcaires a montré que les proportions de MO sont très faibles à inexistantes (COT de 0,1 à 0,6%) bien que l'analyse pétrographique révèle toujours la présence de quelques particules organiques.

La comparaison des caractéristiques géochimiques et pétrographiques de l'ensemble des particules de MO du BV a permis d'extraire des paramètres discriminants entre les différents substrats que sont : les horizons A0 sols, les horizons pédologiques plus profonds A₁ et les roches sédimentaires marno-calcaires. Les valeurs de ces paramètres discriminants sont résumées ci-dessous (Tab.6).

Les différences géochimiques entre les horizons A0 et A₁ sont identifiées à partir de l'Indice d'Hydrogène (IH), de la Température Maximale de craquage des hydrocarbures (Tmax) et du rapport du carbone organique obtenue en phase de pyrolyse entre le CO et les HC (CP_{S3/S2}). Le passage de la MO des horizons A₀ vers les horizons A₁ s'exprime par une diminution de l'IH et une augmentation du Tmax et du CP_{S3/S2}. Ces variations sont liées à la dégradation de la MO entre ces deux horizons, ce qui se signe optiquement par la transformation des particules organiques à structure originelle visible en MO amorphe (LC-T→MOA-R).

Les différences géochimiques entre les roches sédimentaires et les sols (horizons A₀ et A₁ confondus) sont visibles à partir de l'observation des valeurs d'IH, du Tmax, et des IO_{CO}. Les valeurs d'IH et d'IO_{CO} sont plus faibles dans les roches marno-calcaires tandis que la tendance est inversée pour le Tmax. Les écarts observés sont liés à la diagenèse thermique subie par la MO géologique et se traduisent optiquement par une prédominance, dans les roches sédimentaires, des particules opaques en lumière naturelle transmise. Par ailleurs, l'observation des sections polies en lumière naturelle incidente montre que ces particules, opaques en lumière transmise, possèdent en grande majorité des réflectances grises à blanches ne laissant paraître aucune structure interne (particules homogènes).

L'étude comparative des MO réfléchissantes en lumière naturelle incidente (opaques en lumière transmise) a permis de faire la distinction entre les particules pédologiques issues des incendies de forêt et celles provenant du substrat géologique sous-jacent. Quand elles existent dans les sols, au moins une partie des particules réfléchissantes provient toujours du substrat géologique. Ce résultat est mis en évidence par la présence systématique d'une similitude de la morphologie et de la répartition de taille des particules par couple sol/roche. La présence dans les sols de MO issues d'incendies de forêt est marquée par des particules ayant des morphologies caractéristiques et qui sont généralement de taille plus importante. Sauf exception (sols des roselières), la contribution maximale observée de particules d'origine géologique dans les sols peut être estimée à 8%.

	Paramètres géochimiques discriminants				Paramètres pétrographiques discriminants	
	IH mg HC/g COT	Tmax °C	CP _{S3/S2}	IO _{CO} mg CO/g COT	Particule bien préservée (LC-T) ¹²	Particule opaque (LC-O)
A0	307	341	0.13	72	40	2
A1	202	408	0.20	71	16	7
Roches marno- calcaires	62	505	0.18	16	0	67

Tab. 6 : Valeurs moyennes des paramètres géochimiques et pétrographiques discriminants entre les horizons A0 et A1 pédologiques ainsi que les roches sédimentaires du BV.

¹² Compte tenu de l'incertitude sur l'origine des LC-O (roches sédimentaires et/ou bois brûlé), ils ne sont pas pris en compte dans le calcul des proportions de LC-T dans les sols.

- Chapitre III - - Etude du bassin de sédimentation -

III-1- Présentation du lac	101
III-2 Etude des sédiments de la colonne d'eau.....	103
III-2-1 Pièges à particules, emplacement et récoltes	103
III-2-2 Étude géochimique par pyrolyse Rock-Eval.....	105
III-2-2-1 Comparaison du COT et des carbonates déterminés par pyrolyse RE et par des méthodes chimiques	105
III-2-2-2 Variation de la MO et des carbonates dans la colonne d'eau.....	107
III-2-2-3 Variation annuelle des teneurs en MO et du CaCO ₃	112
III- 2-3 Étude pétrographique de la MO	116
III- 2-3-1 Détermination et classification des particules organiques d'origine lacustre.....	116
III-2-3-2 Evolution dans la colonne d'eau des MO particulières (sur palynofaciès)	130
III-2-3-3 Evolution saisonnière des MO particulières (sur palynofaciès)	131
III-2-4 Minéralisation et évolution saisonnière de la matière organique dans la colonne d'eau.....	135
III-2-4-1 Évolution qualitative de la MO	135
III-2-4-2 Evolution quantitative des flux particulières, des flux de carbonates et de MO	142
III-3- Les sédiments lacustres.....	152
III-3-1- Présentation de la carotte	152
III-3-1-1- Lithologie.....	153
III-3-1-2- Datation et taux de sédimentation.....	158
III-3-2- Etude géochimique par pyrolyse Rock-Eval	163
III-3-2-1- Evolution du COT et du CaCO ₃ avec la profondeur	163
III-3-2-2- Evolution des paramètres géochimiques qualitatifs, comparaison avec les teneurs en COT et CaCO ₃	168
III-3-3- Etude pétrographique de la MO.....	172
III-3-3-1- Classification et origine des constituants organiques particulières.....	172
III-3-3-2- Evolution des constituants organiques particulières dans les sédiments	182
III-3-4- Dégradation et calcul des flux organiques lacustres et terrestres.....	190
III-3-4-1- Impact de la dégradation sur la qualité optique et géochimique de la MO.....	190
III-3-4-2- évolution quantitative des flux particulières, des flux de carbonates et des flux de MO.....	206

III-1- Présentation du lac

Le bassin lacustre occupe une dépression d'origine tectonique qui par la suite a été sur-creusée et remodelée par les glaciers (Campy, 1992). La dépression est formée de deux cuvettes à fond plat séparées par un seuil, l'une située au niveau du Petit Lac et l'autre au niveau du Grand Lac. Les profondeurs maximales sont légèrement plus importantes dans le Grand Lac (65m) que dans le Petit Lac (55m), (Fig.1). Le niveau du lac est actuellement régulé et est à une altitude moyenne de 446 m.

Le talus est régulièrement développé autour du lac et sa pente est généralement comprise entre 4 et 40%. Localement, il est recouvert par les cônes de déjection des affluents. Au sud du Petit Lac, le delta semble commun aux rivières de l'Ire, de l'Eau Morte et de Bornette. La beine résultant de l'action des vagues sur le rivage est très étendue de part et d'autre du Laudon mais pratiquement inexistante dans le Petit Lac.

Le taux de renouvellement des eaux du lac est de 4 ans pour un volume d'eau total de $\sim 10^9$ m³. D'après Bennedetti-Crouzet (1972), la plupart du temps, le lac est monomictique. Durant les saisons froides, les températures des eaux en surface et en profondeur sont très proches, respectivement 4,2°C et 4,1°C (Balvay et Rougier-Michaud, dans Bennedety-Crouzet, 1972). C'est durant les mois d'août et septembre que la stratification thermique est la plus marquée, le gradient thermique au niveau de la thermocline (10 à 15m de profondeur) peut atteindre 7°C/m.

Les températures et l'ensoleillement estivaux sont favorables au développement algal planctonique qui est majoritairement représenté par des dinophycées. Durant l'hiver, le plancton est dominé par des chrysophicées et les diatomées qui semblent dominantes durant l'explosion algale printanière.

D'après Laurent, (dans Bennedetty-Crouzet, 1972), le lac présente en 1967 des premiers signes d'eutrophisation liée au rejet des déchets urbains. La pose d'un collecteur des eaux usées autour du lac a permis d'améliorer la situation et les eaux du lac apparaissent aujourd'hui oligotrophes.

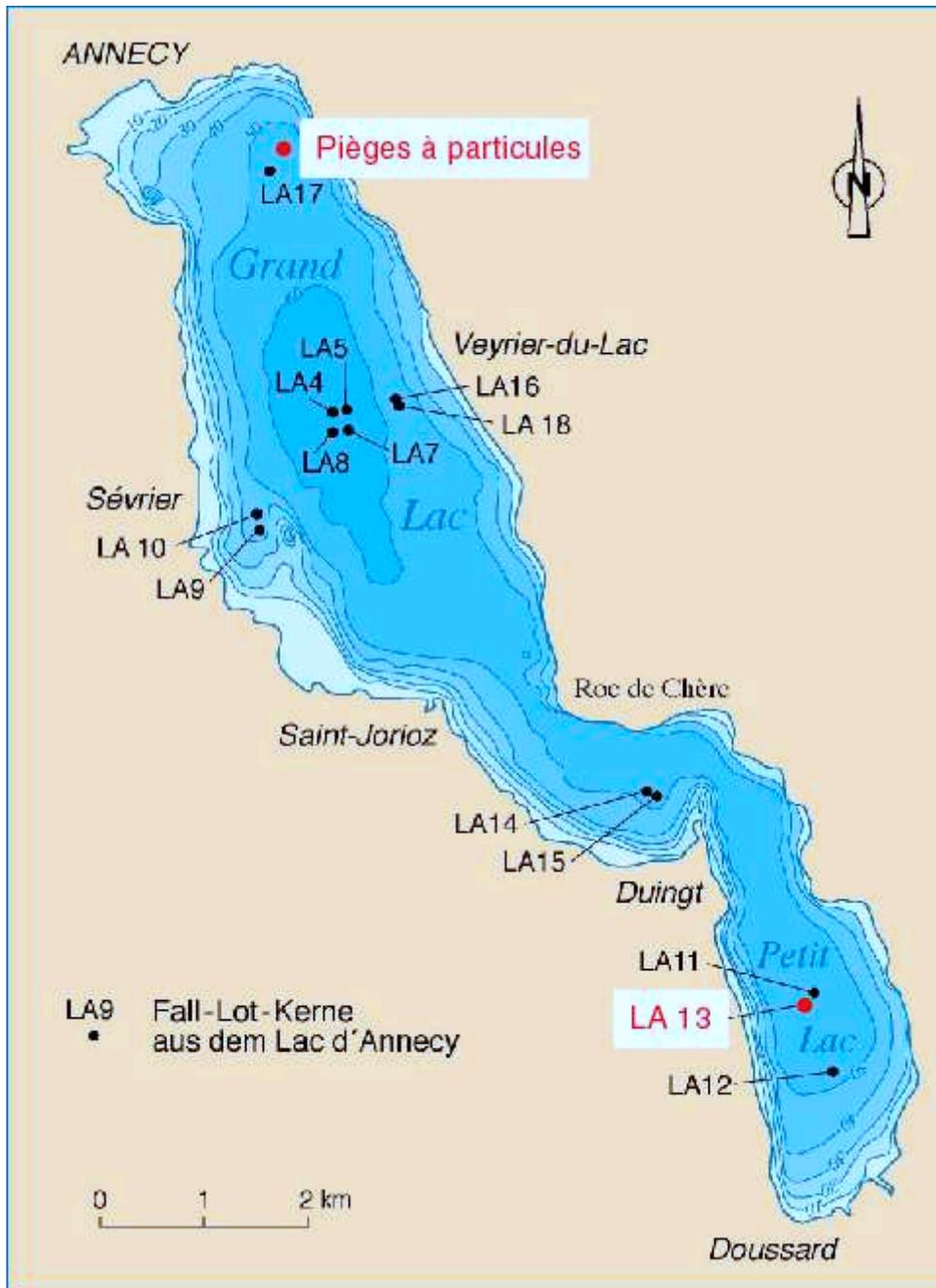


Fig.1 : Bathymétrie du lac d'Annecy est emplacement des prises d'échantillons, dans la colonne d'eau (pièges à particules) et dans les sédiments (LA 13).

III-2 Etude des sédiments de la colonne d'eau

La pose des trappes et la récolte des particules des eaux du lac ont été effectuées par l'Institut Forel (Suisse) dans le cadre du programme CLIMASILAC. Cette étude a pour cadre général la détermination des flux de sédiments et de leurs variations intra-annuelles dans la colonne d'eau et cela, à différentes profondeurs. Ces recherches ont pour objectif majeur de permettre de calibrer les signaux paléo-environnementaux archivés dans les carottes sédimentaires lacustres. En ce qui nous concerne, ces mêmes objectifs ont été assignés aux marqueurs organiques.

Plus spécifiquement, l'étude des trappes a été réalisée dans les buts suivants :

- caractériser la MO lacustre (phyto- et zooplanctonique mais aussi bactérienne) d'un point de vue géochimique global (pyrolyse Rock-Eval) et particulière (étude des palynofaciès),
- quantifier, si elle existe, la minéralisation de la MO dans la colonne d'eau,
- identifier et quantifier les variations des apports (lacustre / bassin versant) organiques saisonniers dans le bassin de sédimentation.

III-2-1 Pièges à particules, emplacement et récoltes

Une chaîne comprenant un corps mort, un déclencheur, deux niveaux de pièges à particules et une bouée immergée a été déployée entre le 8 avril 1998 et le 22 octobre 1999 (Tab.1) dans le grand lac (Fig.1). Ce site a été choisi en raison de son éloignement des sources de particules détritiques pouvant provenir du Laudon. Les niveaux se situaient à 20 et 46 m de profondeur, sur un site d'une profondeur totale de 51m. Le niveau à 20 m a permis de récolter le flux de particules sortant de l'épilimnion, alors que le niveau à 46 m échantillonne les particules arrivant sur le fond. La durée d'exposition des pièges à particules a varié entre 26 et 41 jours, cette dernière longue exposition étant due à des conditions climatiques défavorables ne permettant pas le changement de la chaîne. Il est à noter qu'il n'y a eu aucun traitement antibiotique des pièges, ce qui peut poser le problème d'une dégradation accrue de la MO ou au contraire une augmentation en MO provenant des organismes brouteurs ou bactériens.

dates d'entrées	dates de sorties	profondeurs d'eau (m)	Tmax (°C)	COT _{RE} (%)	CaCO ₃ (RE)	IH (mg HC/g COT)	IOco (mg CO/g COT)	CP _(S³/S₂)	⁽¹⁾ CaCO ₃ (F) (%)	⁽²⁾ COT _F (%)
7-mai-98	11-juin-98	20	330	2,0	65,1	671	75	0,057	83,9	2,8
7-mai-98	11-juin-98	46	313	2,6	64,7	645	55	0,044	79,8	3,4
11-juin-98	10-juil-98	20	325	1,8	68,7	679	81	0,062	84,6	2,7
11-juin-98	10-juil-98	46	309	1,9	72,4	680	73	0,055	83,4	2,8
10-juil-98	6-août-98	20	325	2,5	74,0	709	67	0,048	87,5	3,5
10-juil-98	6-août-98	46	317	2,4	71,1	682	62	0,047	86,2	3,3
6-août-98	11-sept-98	20	317	2,9	69,5	716	58	0,041	80,2	4,1
6-août-98	11-sept-98	46	316	2,6	71,1	693	59	0,044	80,9	3,7
11-sept-98	9-oct-98	20	309	2,9	69,2	663	57	0,044	75,9	3,9
11-sept-98	9-oct-98	46	306	3,2	70,3	645	49	0,039	72,2	4,8
9-oct-98	6-nov-98	20	297	3,4	72,8	624	58	0,048	76,5	4,8
9-oct-98	6-nov-98	46	297	3,5	63,7	583	57	0,050	73,3	5
6-nov-98	14-déc-98	20	302	4,7	59,7	558	54	0,050	53,2	5,9
6-nov-98	14-déc-98	46	418	4,0	63,0	511	54	0,054	56,1	5,1
14-déc-98	15-janv-99	20	409	5,8	57,5	489	58	0,060	52,3	7
14-déc-98	15-janv-99	46	409	5,5	60,9	488	52	0,054	54,6	6,7
15-janv-99	25-févr-99	20	411	5,7	61,7	483	61	0,064	52,3	6,7
15-janv-99	25-févr-99	46	411	5,0	59,1	459	53	0,059	53,2	6,3
25-févr-99	29-mars-99	20	295	6,9	35,8	533	52	0,050	31,5	8,3
25-févr-99	29-mars-99	46	410	4,4	40,2	459	59	0,066	35,5	5,4
29-mars-99	30-avr-99	20	303	6,6	36,5	534	53	0,051	31,6	8
29-mars-99	30-avr-99	46	418	4,7	45,8	593	63	0,055	31,7	6,8
30-avr-99	21-mai-99	20	317	3,1	69,7	658	59	0,046	0,5	0,5
30-avr-99	21-mai-99	46	314	3,0	68,7	618	64	0,053	Incertitude absolue de la mesure (%)	
21-mai-99	25-juin-99	20	327	2,5	69,9	685	70	0,052	⁽¹⁾ et ⁽²⁾ données instituts Forel ⁽¹⁾ attaque HCl et titration en retours de l'excès d'acide	
21-mai-99	25-juin-99	46	328	2,4	68,1	667	66	0,051		
25-juin-99	15-juil-99	20	309	3,1	76,0	704	63	0,046	⁽²⁾ titrimétrie en retour d'un oxydant fort (K ₂ Cr ₂ O ₇), méthode décrite par Gaudette <i>et al.</i> (1974)	
25-juin-99	15-juil-99	46	309	3,2	79,1	699	63	0,047		
15-juil-99	12-août-99	20	327	2,3	72,1	740	72	0,050		
15-juil-99	12-août-99	46	297	2,3	74,5	716	67	0,048		
12-août-99	21-sept-99	20	307	3,2	60,8	683	53	0,040		
12-août-99	21-sept-99	46	311	3,1	59,0	641	56	0,045		
21-sept-99	22-oct-99	20	311	4,6	60,5	601	49	0,042		
21-sept-99	22-oct-99	46	301	4,2	63,7	576	49	0,044		

Tab.1 : Principaux paramètres déterminés par pyrolyse Rock-Eval (ISTO) ainsi que leurs équivalents (COT_F et CaCO_{3(F)}) déterminés par des méthodes de titration chimiques (institut FOREL). L'essentiel du Carbone minéral (Cmin) correspond à du CaCO₃ (**Chap.I**), il est donc indiqué sous cette forme.

III-2-2 Étude géochimique par pyrolyse Rock-Eval

L'ensemble des résultats sont présentés dans le Tab.1. Il comprend les résultats des différents paramètres mesurés par pyrolyse RE (COT_{RE} , $CaCO_{3(RE)}$, IH, IO_(CO), CP_(S3/S2), et le Tmax), mais également ceux des analyses réalisés par l'Institut FOREL ($COT_{(F)}$, $CaCO_{3(F)}$).

III-2-2-1 Comparaison du COT et des carbonates déterminés par pyrolyse RE et par des méthodes chimiques

En ce qui concerne le COT (Fig.2), on observe une très bonne corrélation linéaire ($R^2 = 0,98$) entre le carbone organique déterminé par pyrolyse RE (COT_{RE}) et celui acquis par titrimétrie en retour du $K_2Cr_2O_7$ ($COT_{(F)}$). Cette corrélation s'accompagne d'une relation quasi-parfaite des variations de carbone mesuré par les deux méthodes, ce qui est marqué par la valeur du coefficient de détermination de la droite de régression qui est égal à $1,01 \pm 0,03$ (σ_a , Fig.2). Seul un écart quasi-constant en carbone de $0,71 \% \pm 0,16$ (σ_b) en faveur de $COT_{(F)}$ existe entre les deux méthodes de mesure. On a donc une très bonne représentativité de la mesure du COT quelle que soit la méthode utilisée, et le décalage peu important, mais constant observé pour tous les échantillons est inhérent aux principes (chimique ou thermique) et conditions (différences dans les étalonnages) analytiques utilisés.

Une telle relation est moins évidente à identifier quand on compare les teneurs de $CaCO_3$ (Fig.3) déterminées par pyrolyse RE ($CaCO_{3(RE)}$) avec celles obtenues par titration en retour de l'excès d'acide après attaque HCl ($CaCO_{3(F)}$). Dans ce cas, on observe trois groupes distincts de points qui sont identifiés en fonction des saisons 1998-1999. Précisément, il s'agit respectivement d'un groupe constitué par les échantillons suivants : 1- l'été et automne 1998 (juin à novembre 1998); 2- hiver 1998-99 (décembre 98 à février 1999); 3- fin de l'hiver et début de printemps 1999 (avril et mars 1999). D'un point de vue formel, il n'est pas cohérent de calculer des coefficients de corrélation entre ces groupes de points distincts, cela reviendrait ici à établir un coefficient de corrélation entre les moyennes des trois ensembles de points calculées une à une. Toutefois, on peut observer que les deux groupes de points les moins carbonatés (hiver 98-99 et début du printemps 99) présentent des valeurs de $CaCO_{3(RE)}$ (respectivement comprises entre 35-45 % et 57-64 %) légèrement supérieures de 5 à 15 % par rapport aux concentrations de $CaCO_{3(F)}$ (respectivement comprises entre 30-37 % et 52-57 %). Cette tendance s'inverse en ce qui concerne le troisième groupe, le plus carbonaté (été et automne 1998), où le $CaCO_{3(RE)}$ (compris entre 63-74 %) est plus faible de 2 à 13 % que le $CaCO_{3(F)}$ (compris entre 72 et 88 %). Des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour déterminer quelles sont les valeurs les plus proches de la réalité. On peut toutefois invoquer le fait que le $CaCO_{3(RE)}$ est déterminé à partir du CO_2 libéré par craquage thermique jusqu'à $850^\circ C$, or il est explicité dans le Chapitre I que cette température n'est pas suffisante pour craquer la quantité totale de $CaCO_3$. Si tel était la raison, la quantité relative de carbonate non craquée devrait être la même quelle que soit sa concentration dans l'échantillon, mais ce n'est pas ce que l'on observe.

Quoiqu'il en soit, on observe une bonne relation entre les deux types de méthode pour des concentrations en $CaCO_3$ inférieures à 60 %. Au-delà de 60 %, la quantité de $CaCO_{3(RE)}$ est sous estimée, sur nos échantillons, de 2 à 13 % par rapport au $CaCO_{3(F)}$ sans qu'on en connaisse la cause.

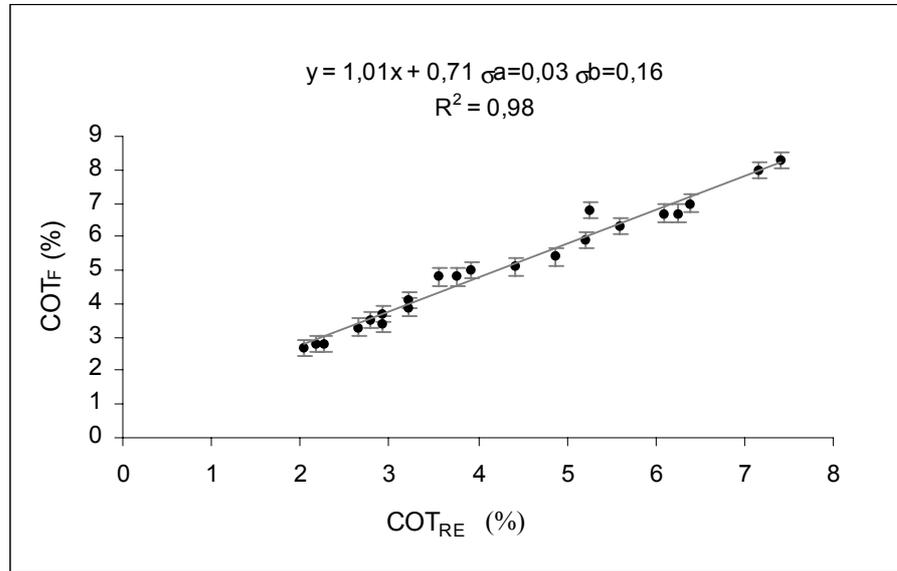


Fig. 2 : Comparaison du COT_{RE} déterminé par pyrolyse RE avec le COT_F déterminé par titrimétrie en retour du $K_2Cr_2O_7$, y_0 et y_1 sont respectivement les droites de régressions du $COT_{(RE)}$ moyen et maximum

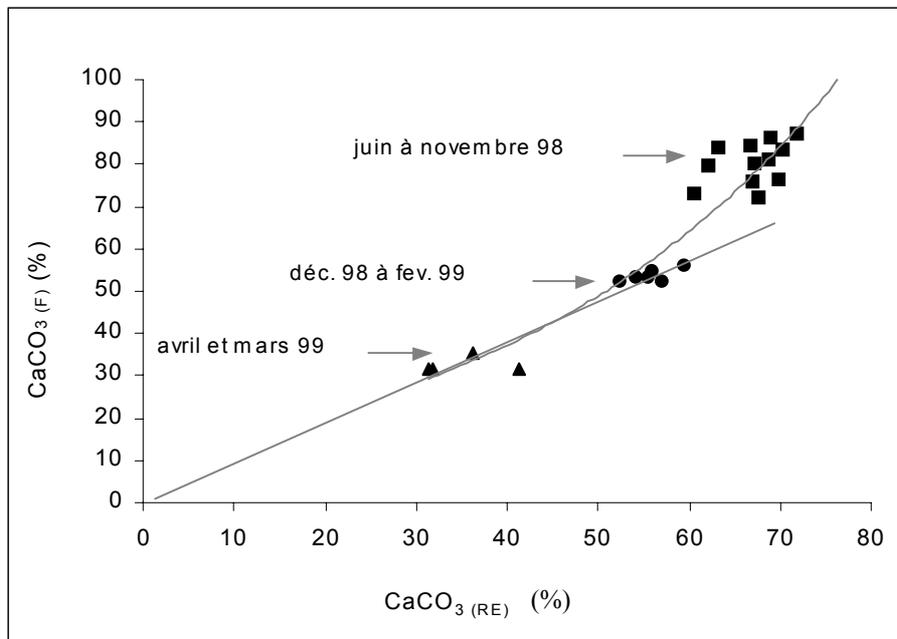


Fig. 3 : Comparaison du $CaCO_{3(RE)}$ déterminé par pyrolyse RE avec le $CaCO_{3(F)}$ déterminé par titrimétrie en retour du $K_2Cr_2O_7$

III-2-2-2 Variation de la MO et des carbonates dans la colonne d'eau

a) Quantité de matière organique – confrontation avec les teneurs en carbonates

Les variations de COT entre 20m et 46m sont représentées sur la Fig.4. On remarque, pour les mois de février et mars 1999, un appauvrissement respectif de 60 et 40% des valeurs de COT dans la trappe à 46 m par rapport à celle à 20m (respectivement $COT_{20m/46m} = 1,6$ et $1,4$). Pour le reste de l'année, cet écart est beaucoup moins important et varie en moyenne de 10% avec un minimum en mai-98 ($COT_{20m/46m} = 0,8$) et un maximum en novembre-98 ($COT_{20m/46m} = 1,2$). Au vu de ces résultats, on peut estimer que les différences de concentration en carbone organique, entre les trappes à 20m et 46m, sont négligeables durant toute la période d'échantillonnage, exceptions faites des mois de février et mars 1998.

De la même façon que pour le carbone organique, les concentrations en carbonates (Fig.5) sont peu différentes entre 20m et 46m ($CaCO_{20m/46m} = 0,9$ et $1,2$). Toutefois, pour février et mars 1998, on discerne une augmentation relative plus marquée des carbonates à 46m, ce qui compense au moins en partie la perte de carbone organique observée pendant cette même période (Fig.4).

b) Qualité de la matière organique

Les faibles différences observées dans la colonne d'eau pour la MO et les carbonates sont encore plus flagrantes en ce qui concerne les Indices d'Hydrogène (Fig.6a) pour lesquels les rapports $IH_{20m/46m}$ se situent entre 1 et 1,1. Cependant, bien que les écarts moyens soient très faibles, on observe quasi systématiquement une légère diminution en hydrogène de la MO piégée à 46m. On note une fois encore que les échantillons de février et mars 1998 se différencient par des écarts légèrement plus importants (respectivement 1,2 et 0,8).

Les écarts des valeurs de IOco et du rapport $CP_{(S3/S2)}$ (Fig.6b et 7a) entre les deux profondeurs restent également peu importants et compris entre 0,9 et 1,2. Seules des différences existent, en mai-98 ($IOco$ et $CP_{(S3/S2)}_{20m/46m} > 1,2$) et de façon récurrente, les périodes de mars et avril se distinguent par les valeurs les plus basses de la série, autour de 0,8.

A ces faibles écarts entre les deux profondeurs, tranche l'évolution du Tmax ou température maximale de pyrolyse (Fig.7b). Le rapport du Tmax entre 20m et 46m est extrêmement constant et proche de 1 durant toute la période considérée, exceptions faites de novembre-98, février et mars 1999 où le Tmax à 46m diminue fortement de 25% (autour de 300°C à 20m et 410°C à 46m). Cependant, il convient de rester prudent sur l'importance de ces écarts.

Dans le cas des trappes à sédiments, et de façon similaire à ce que nous avons observé dans les sols (**Chap. II**), la courbe de craquage des HC durant la pyrolyse peut être schématisée grossièrement par l'addition de deux gaussiennes, chacune centrée sur des températures maximales de craquage, que l'on peut nommer, Tmax (min) et Tmax (max) (Fig.8a et 8b). Le Rock Eval n'enregistre que le Tmax de la courbe dominante (centrée sur 300°C ou

410°C). Dans le cas présent, les quantités d'HC comprises dans les deux composantes du pic S2 sont très proches (Fig.8a). La conséquence est que même un faible enrichissement en HC de l'une ou l'autre des composantes va provoquer un écart de Tmax d'au moins 100°C. Cela ne veut pas dire que les variations du Tmax ne renseignent pas sur la qualité de la MO, comme nous l'avons déjà montré dans le cas des sols (**chap.II**). Nous soulignons simplement le fait que les variations drastiques du Tmax entre les deux profondeurs, ne sont pas forcément associées à des variations qualitatives fondamentales de la MO.

Au vu de l'ensemble de ces résultats, il apparaît qu'il existe peu de différences entre les concentrations de carbonates et de matière organique sortant de l'épilimnion (trappe à 20m) et celles arrivant sur le fond du lac (trappe à 46m). Cette observation est identique en ce qui concerne la qualité de cette matière organique comme le montrent l'IH, l'IOco et le $CP_{(S3/S2)}$ qui sont des indicateurs de source et/ou d'état de dégradation de la MO. Autrement dit, pour la période de temps considérée et d'un point de vue géochimique global, la qualité de la MO exportée de l'épilimnion est quasi-identique à celle arrivant au fond du lac. Pendant les mois de février et mars 1998, il existe une diminution relative du carbone organique en profondeur, qui est compensée par une augmentation des carbonates.

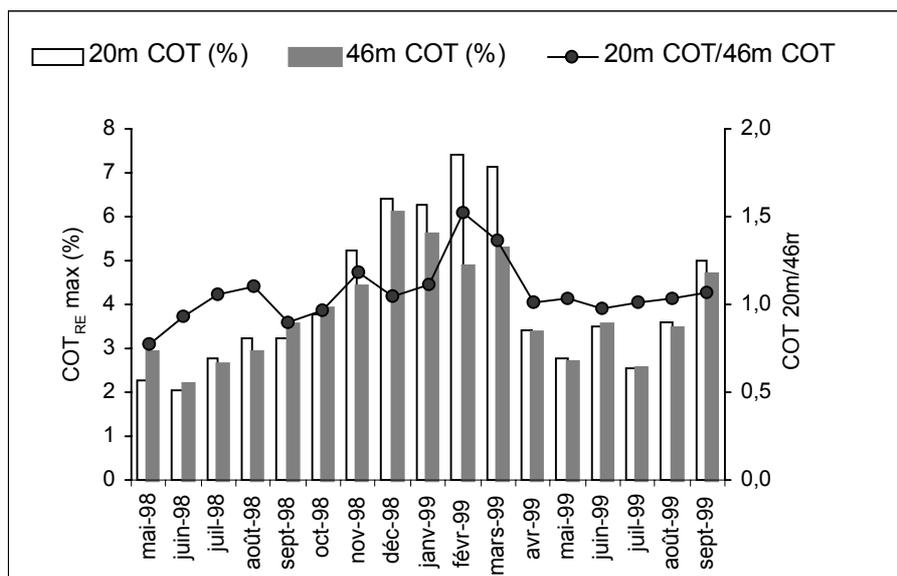


Fig. 4 : Évolution saisonnière entre 20m et 46m, dans la colonne d'eau du COT_{RE} déterminé par pyrolyse RE

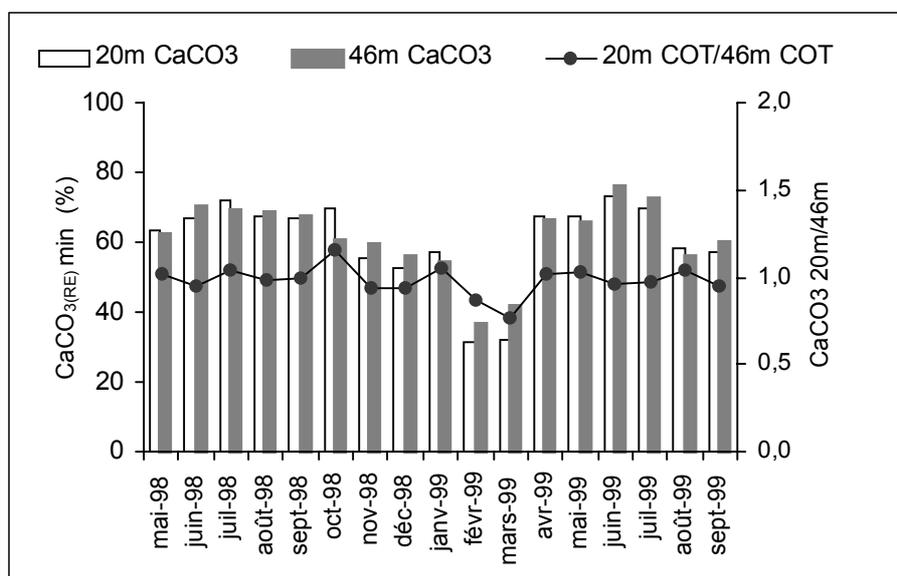


Fig. 5 : Évolution saisonnière entre 20m et 46m, dans la colonne d'eau du CaCO_{3(RE)} min déterminé par pyrolyse RE

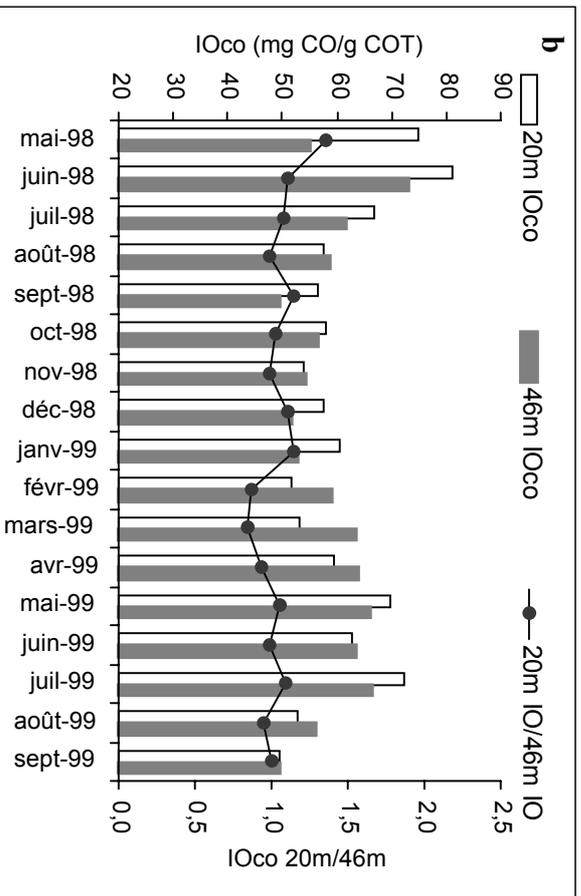
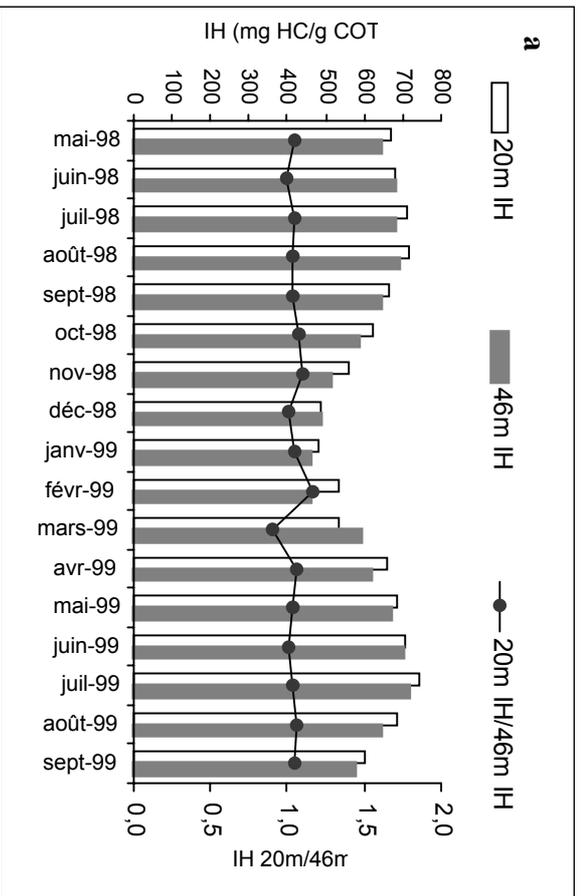


Fig. 6 : Évolution saisonnière, entre 20m et 46m, dans la colonne d'eau de l'IH (a) et de l'IOco (b)

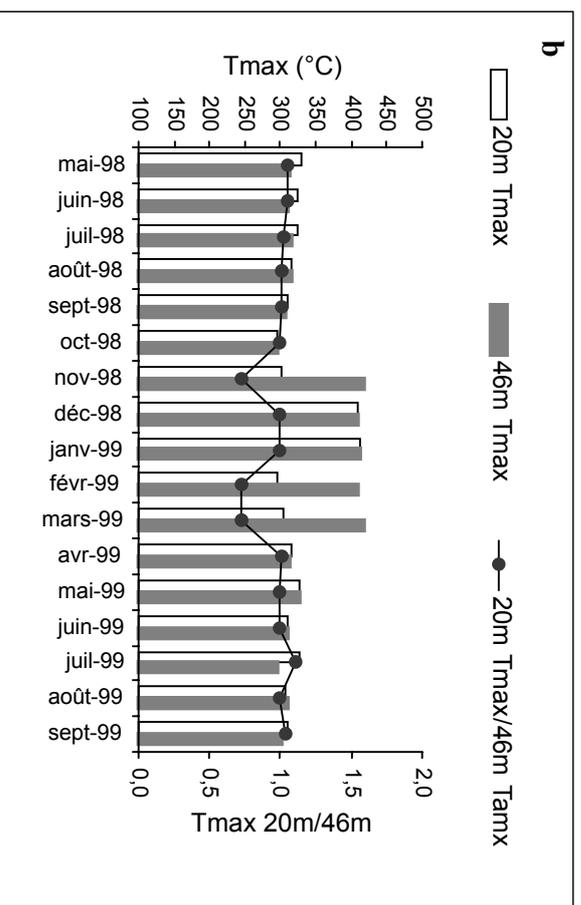
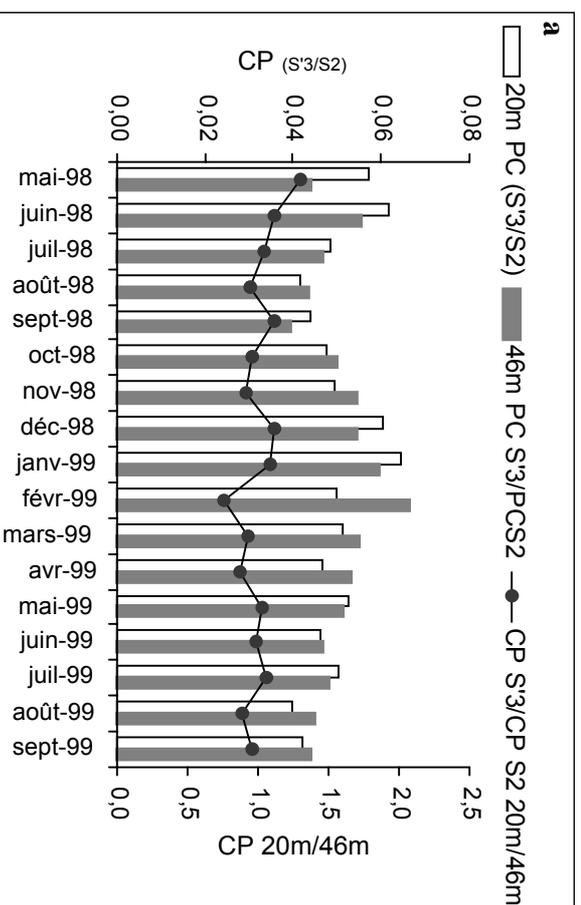


Fig. 7 : Évolution saisonnière, entre 20m et 46m, dans la colonne d'eau du CP^(S₃/S₂) (a) et du Tmax (b)

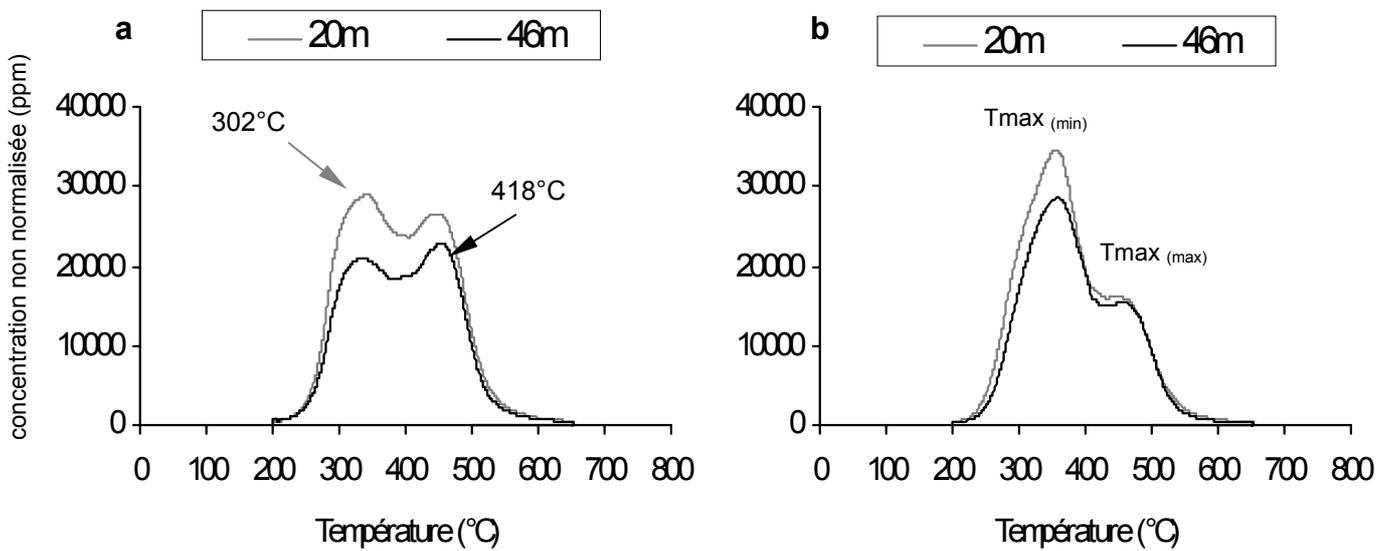


Fig. 8: Variation du pic S2 du RE entre les trappes à 20m et 46m pour les mois de novembre-98 (a) et d'août-98 (b)

-on remarquera la perte différentielle des HC centrés autour de 300°C ($T_{max (min)}$) par rapport à ceux craqués autour de 400°C ($T_{max (max)}$) entre 20m et 46m. Cette différence explique probablement la faible baisse de l'IH que l'on observe quasi-systématiquement entre les deux profondeurs (Fig.6a),

- le décalage entre les températures indiquées par les flèches et les températures "vraies" sur l'axe des abscisses est dû à un recalage des températures lié à l'utilisation d'une nouvelle technologie sur le RE6 par rapport aux générations d'appareils précédents.

III-2-2-3 Variation annuelle des teneurs en MO et du CaCO₃

Si l'on décrit la succession saisonnière complète, allant du printemps 1998 à la fin de l'hiver 1998-99, on observe une augmentation progressive du COT (Fig.4) de mai-98 à février-99 avec un minimum de 2% à 20m, en juin-98 (Tab.1) et un maximum de 6,9% à 20m en février-99. Cette croissance est suivie entre mars et mai 1999 d'une diminution brutale du COT qui se stabilise autour de 3%. Durant l'été 1999, le COT augmente de nouveau progressivement jusqu'à des valeurs légèrement plus élevées en juin et septembre-99 que pendant les mêmes mois de 1998.

Les concentrations en CaCO₃ présentent des valeurs maximales de 82% en juin-99 à 46m et des valeurs minimales de 40,2% en février-99 à 20 m (Fig.5, Tab.1). Les concentrations en CaCO₃ du début de l'été 1999 (juin et juillet) sont légèrement supérieures que leurs équivalents de 1998, observation qui semble s'inverser pour les deux mois suivants (août et septembre 1999). C'est durant cette période que l'on observe les concentrations en CaCO₃ les plus élevées. Bien que cette tendance soit dessinée essentiellement par les valeurs extrêmes de l'hiver 98-99, globalement les valeurs de CaCO₃ sont anti-corrélées à celles du COT (Fig.9). Ainsi, l'augmentation progressive du COT de juin-98 à février-99 correspond successivement, à une stabilité du CaCO₃ de juin à octobre 1998, puis à une décroissance à partir d'octobre-98. De la même façon, ce phénomène se reproduit pour l'été 1999 avec toutefois un début de décroissance des carbonates qui intervient en avance dans la saison par rapport à 1998 (entre juillet et août 1999).

Les valeurs d'IH et de CP_(S₃/S₂) sont globalement anti-corrélées (Fig.10) de la même façon que celles en carbonates et carbone organique; cette anti-corrélation est principalement portée par les échantillons de l'hiver 98-99. L'IH (Fig.6a) présente ses plus fortes valeurs durant les printemps-été 1998-99 avec un maximum à 20m au mois de juillet-99 de 740 mg HC/g COT (respectivement à 46m, 716 mg HC/g COT). Durant les mois d'hiver, les valeurs diminuent fortement avec un minimum à 20m de 483 mg HC/g COT en janvier-99 (respectivement 459 mg HC/g COT). En ce qui concerne le CP_(S₃/S₂) (Fig.7a), cette tendance est inversée et l'on observe à 20m un maximum durant l'hiver 98-99 de 0,064 en janvier-98 (0,059 en février-99 à 46m) et un minimum de 0,04 en août-99 (0,039 à 46m en septembre-98). Il est remarquable que les CP_(S₃/S₂) pour les mois de mai et juin 1998 soient exceptionnellement élevés par rapport à leurs homologues de 1999. Les variations du Tmax (Fig.7b), bien que binaires pour les raisons expliquées précédemment, trouvent pour la MO des trappes à 46m une logique saisonnière très tranchée. En effet les valeurs maximales de Tmax autour de 410°C sont strictement limitées aux mois d'hiver 98-99.

Une corrélation mérite une attention particulière; elle concerne la relation entre les valeurs de COT et d'IH (Fig.11). De façon globale, il existe une bonne anti-corrélation entre ces valeurs (Fig.11b). Cette règle générale n'est cependant pas vérifiée durant l'été 1998 (juin à début septembre) où l'on observe une corrélation positive entre ces deux paramètres, ce qui n'est pas répété durant l'été 1999. Autrement dit, la MO qui augmente en concentration durant cette période d'été 1998 s'enrichit en fonction hydrogénée, phénomène qui est inversé durant tout le reste de l'année.

L'ensemble de ces résultats montre que les apports organiques et carbonatés suivent une logique saisonnière bien marquée. Les concentrations en MO entre l'été et l'hiver sont respectivement identifiées par de faibles, puis de fortes concentrations en MO, phénomène qui s'inverse pour les carbonates. Les périodes d'automne et printemps sont, pour la MO, des périodes de transition progressive entre l'été et l'hiver. Les paramètres qualitatifs de la MO suivent le même schéma général. A quantité de COT croissante, la MO est de moins en moins hydrogénée et de plus en plus oxygénée. Il s'agit d'une matière organique de plus en plus résistante à la dégradation. Ces résultats montrent qu'à l'approche de l'hiver, il existe des changements qualitatifs de la MO dans la colonne d'eau qui sont liés à un changement de nature et/ou de degré d'oxydation.

L'ensemble de ces incertitudes et remarques trouveront une explication dans la partie suivante consacrée à l'étude pétrographique de la MO.

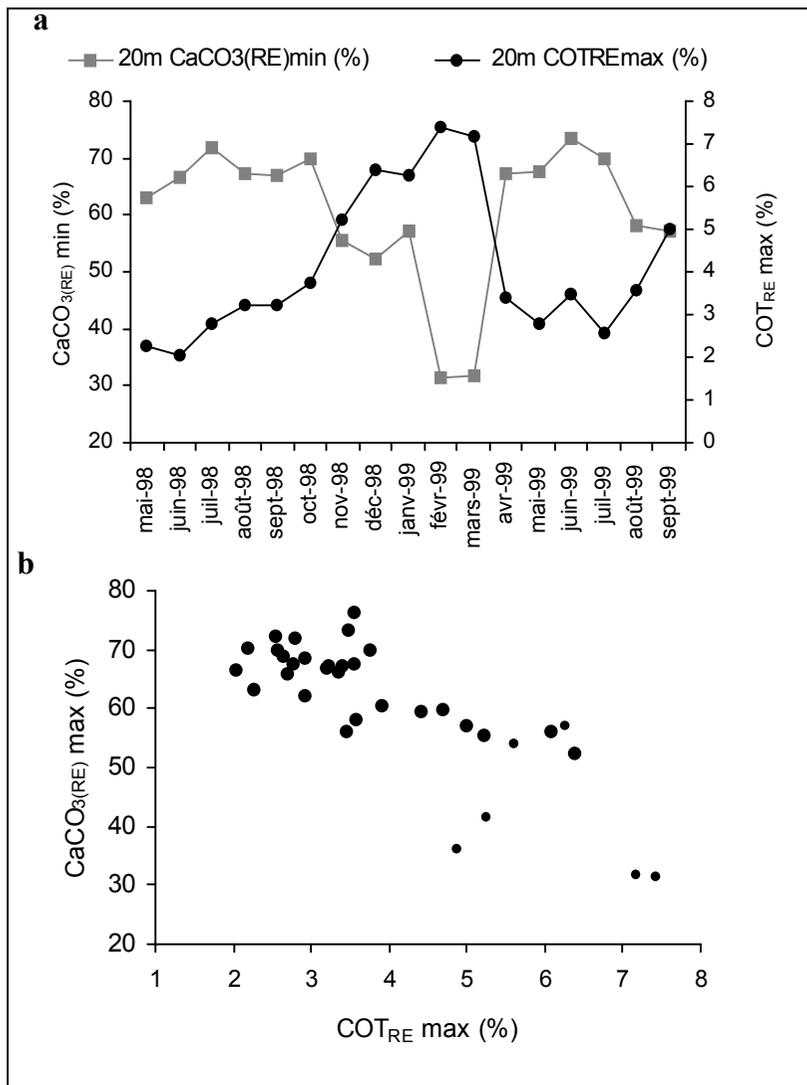


Fig. 9: Comparaison du COT_{RE} et du CaCO_{3(RE)} min,
 (a) évolution saisonnière dans les trappes à 20m
 (b) comparaison de l'ensemble des échantillons

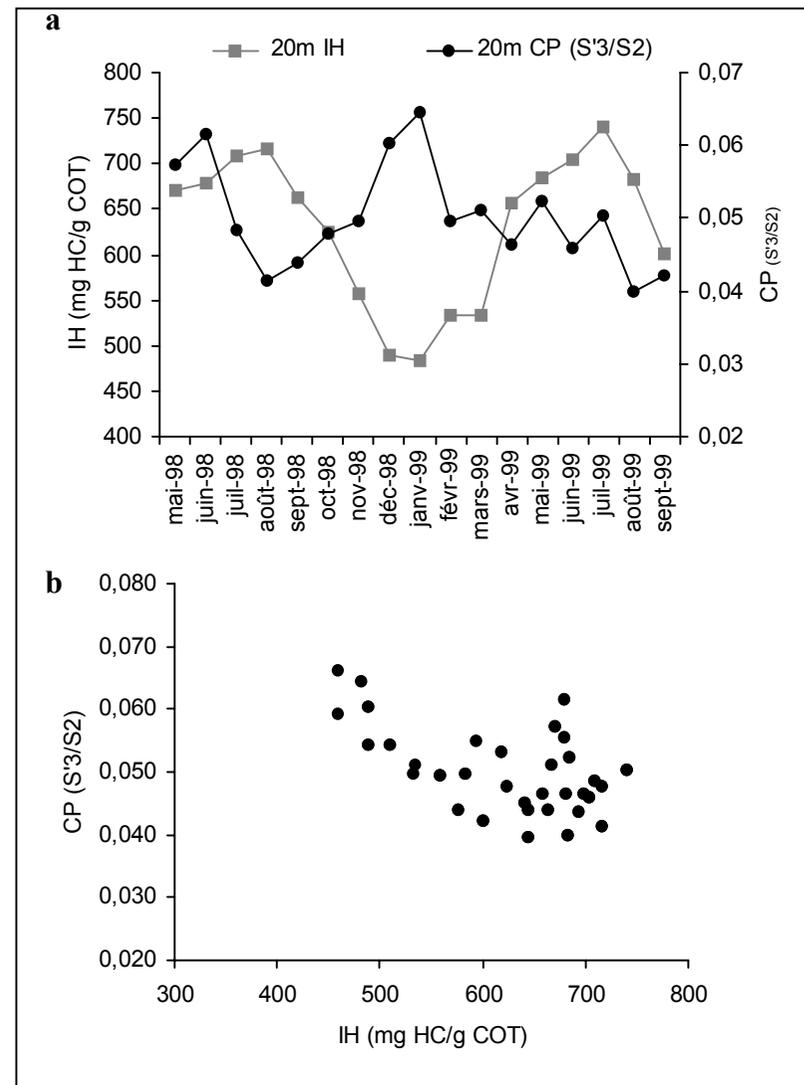


Fig. 10: Comparaison de l'IH et du CP (S₃/S₂)
 (a) évolution saisonnière dans les trappes à 20m
 (b) comparaison de l'ensemble des échantillons

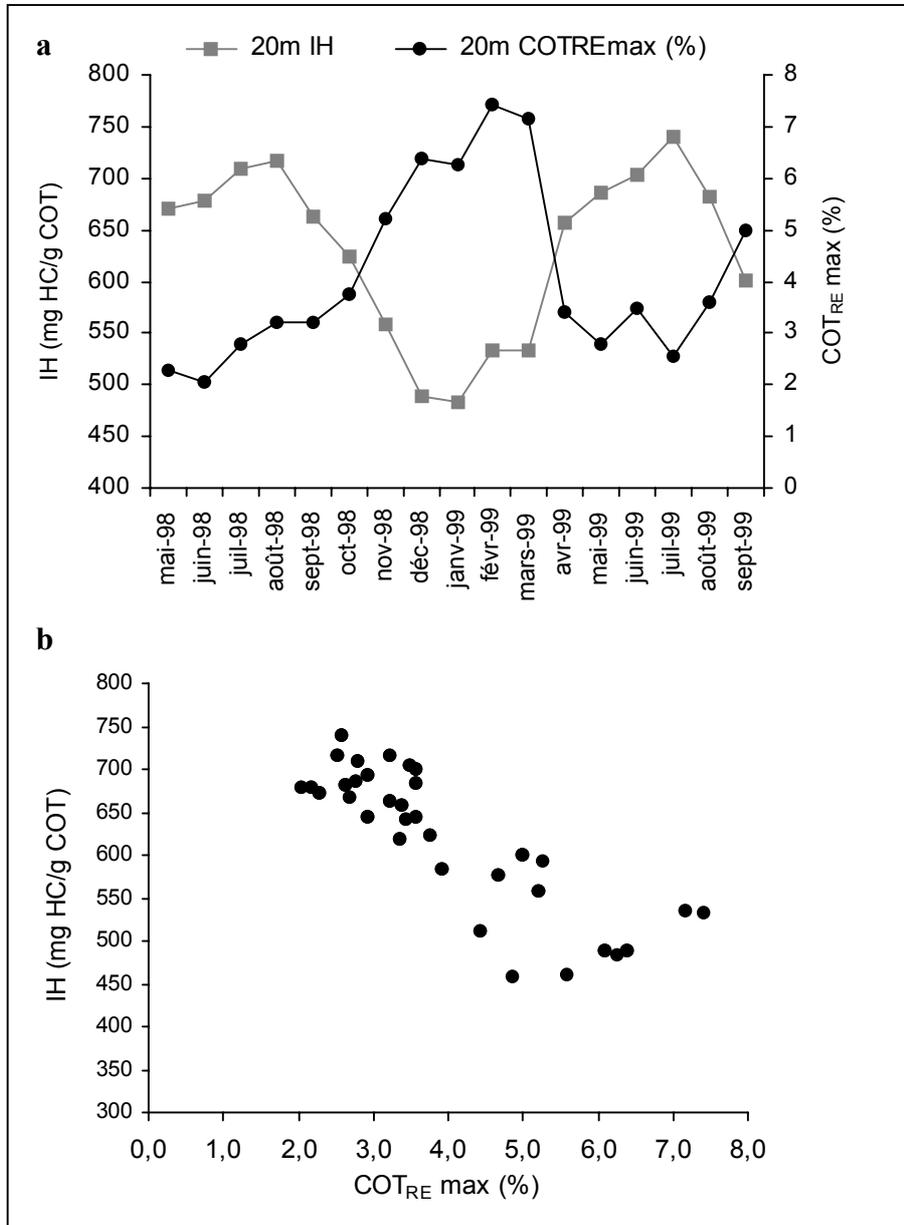


Fig. 11: Comparaison de l'IH et du COT_{RE}
 (a) évolution saisonnière dans les trappes à 20m
 (b) comparaison de l'ensemble des échantillons

III- 2-3 Étude pétrographique de la MO

L'étude pétrographique des échantillons récoltés sur les trappes à sédiments a été réalisée sur des préparations entre lame et lamelle destinées à l'observation en lumière naturelle transmise. Les observations ont été faites sur les sédiments bruts des trappes (étude des frottis) et sur la MO particulaire résistante aux attaques acides (étude des palynofaciès). De la même façon que pour les sols du BV, les palynofaciès ont été également observés en lumière réfléchiée, naturelle et sous excitation UV. Ces dernières observations nous ont permis de caractériser grossièrement le caractère réfléchissant ou fluorescent des particules d'origine lacustre préalablement identifiées en lumière naturelle transmise. Ces études ont donné lieu à une quantification relative des surfaces, des diatomées (sur frottis) et des MO particulières (sur frottis et palynofaciès). L'étude des frottis a été réalisée sur l'ensemble des échantillons soit 17 mois de prélèvement (mai-98 à septembre-99, Tab.3), alors que l'étude des palynofaciès n'a pu être réalisée que sur 13 mois de prélèvement, en raison de problèmes liés à la préparation des échantillons (Tab.2).

III- 2-3-1 Détermination et classification des particules organiques d'origine lacustre

MO isolées par attaques acides (palynofaciès)

D'une manière générale, toutes les particules d'origine pédologique déterminées dans le chapitre II, ont été retrouvées dans les trappes à sédiments en dehors des débris gélinifiés (DG) quasi-absents et de ce fait non pris en compte. Par opposition, l'ensemble des particules organiques, non reconnues dans les sols du bassin versant, ont été considérées comme d'origine lacustre. Ces constituants organiques ont été classés, de la même façon que pour le bassin versant, d'après des critères morphologiques et texturaux (voir par exemple Meyers et Lallier-Vergès, 1999). Ainsi, on retrouve les deux ensembles que sont les particules ayant des formes héritées encore identifiables des organismes sources (particules figurées) et celles issues de la dégradation de la MO dont les structures originelles ne sont plus visibles (particules amorphes).

L'essentiel de la fraction figurée est représenté par des particules que l'on a nommées "membranes" (Memb., Photo a, b, c, d). Ces particules présentent des bords francs, aucune structure ni texture interne et une apparence très fine qui les rend presque translucides. Leur origine biologique n'est pas identifiée, et n'est probablement pas univoque. Toutefois, leur présence importante dans toute la colonne d'eau (trappes à 20m et 46m) indique probablement une origine planctonique. Le reste des particules figurées est représenté par des organoclastes d'origine phyto-zoologique indifférenciée et divers organismes planctoniques ayant conservé une morphologie complète (Photo h, i, k). Ces derniers, présents de façon anecdotique, n'ont pas fait l'objet d'une classe particulière. A l'opposé, une classe à part entière a été réservée à un type de zooclaste identifié comme provenant des larves de diptères (Photo j) et qui, comme nous le verrons plus loin, peut être abondant dans la colonne d'eau durant certaines périodes de l'année.

Les particules amorphes présentent des bordures diffuses et, à cette échelle aucune structure interne reconnaissable. Leur texture est finement granuleuse et la plupart du temps, relativement homogène. Leur épaisseur est d'apparence assez fine, ce qui leur confère, en lumière naturelle transmise, une teinte légèrement grisâtre (Photo a, e). Dans certains cas, la forme extérieure de ces particules peut être rapprochée d'organismes aquatiques. C'est notamment le cas des formes circulaires et allongées (Photo f et g), qui peuvent être issues respectivement de diatomées centriques et pennées. Cependant, dans le cas le plus général, leurs contours ne sont pas aussi géométriques et elles ne peuvent de ce fait être attribuées à un organisme source spécifique. Ce type de particule, couramment rencontré en milieu lacustre est attribué à des produits de dégradation de MO d'origine planctonique. Par exemple, il n'est pas rare dans les échantillons que nous avons étudié de voir des constituants membranaires en cours d'amorphisation (Photo b, c, d). Par ailleurs, bien qu'issue d'une dégradation plus ou moins importante, la MOA-G est fluorescente sous excitation UV (Photo a', e', f', g'). Cette propriété est la conséquence de la présence importante de composés lipidiques, qui font partie, sauf exception (cuticule ou pollens des végétaux vasculaires), des critères de distinction de la MO sédimentaire d'origine aquatique par rapport à celle issue de la dégradation des végétaux terrestres. Nous avons vu dans le chapitre précédent, qu'exceptionnellement, il était possible de rencontrer dans les sols des MO réparties de façon plus ou moins homogène sur le fond de la lame sous la forme d'une sorte de "mucilage" et présentant la même texture que la MOA-G (**Chap.II**). Ponctuellement, dans ces sols, il est possible de rencontrer des particules qui s'individualisent de ce "mucilage" et présentent les mêmes caractéristiques morphologiques et texturales que la MOA-G que nous venons de définir comme étant d'origine aquatique. Toutefois, il est à noter que ces MO pédologiques ne présentent aucune fluorescence sous excitation UV. Cette dernière observation conforte notre point de vue sur l'origine aquatique des MOA-G identifiées dans les trappes à sédiments.

Un autre type de particule a attiré notre attention, il s'agit de particules opaques en lumière naturelle transmise, pouvant présenter certaines analogies morphologiques avec d'une part les particules ligno-cellulosiques opaques, LC-O (Photo m) et d'autre part, avec les débris carbonisés ou pyrofusinites (Photo l). En lumière réfléchie, la texture de ces particules est particulière et n'a jamais été observée dans les sols et substrats géologiques du bassin versant. Elle présente une texture granuleuse avec une réflectance variable, quelle que soit la morphologie extérieure des particules (Photo k', l', m'). Ces particules ont été regroupées sous le terme de particules opaques (P-O) qui comprend également de rares particules ligno-cellulosiques opaques très minoritaires dans les trappes à sédiments. L'abondance de cette fraction organique est importante, puisque des essais réalisés au laboratoire montrent que la texture particulière de ces P-O est la même que celle des débris de pneus et/ou de résidus organiques de combustion des moteurs à explosion que l'on trouve très abondamment dans les eaux de ruissellement drainées le long des réseaux autoroutiers (Albéric *et al.*, 2001). On a donc ici, un marqueur de pollution anthropique provenant probablement du réseau routier proche du lac.

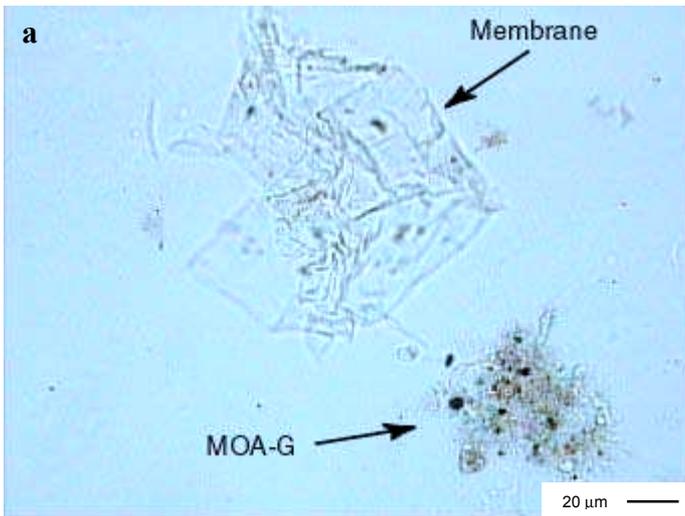


Photo a et a' : MOA-G et tissus membranaire (Memb.) issus de la production planctonique lacustre en lumière naturelle transmise (a), on remarquera le caractère fluorescent sous lumière incidente ultraviolette (a') de ces deux types de particules (photo palynofaciès, trappe à 20m, mai 1998)

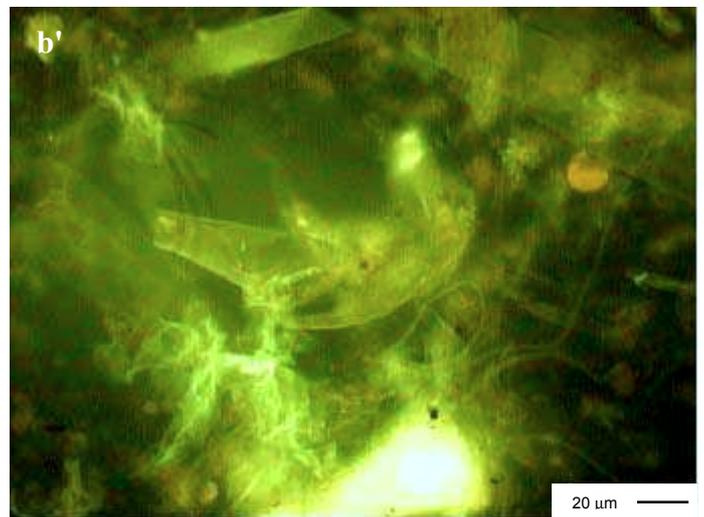
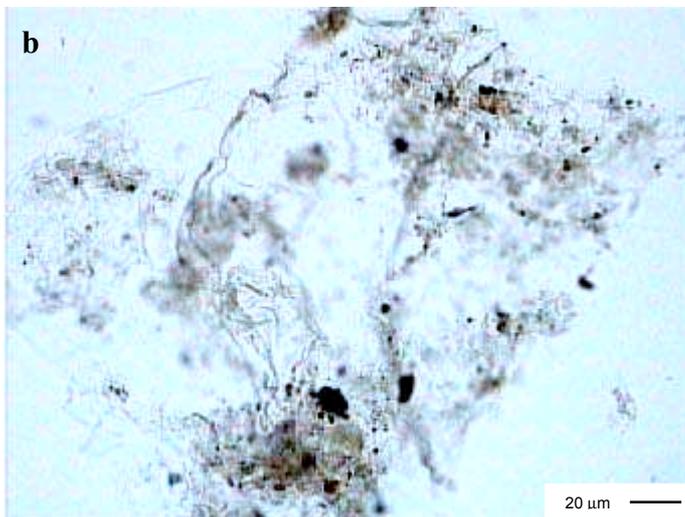


Photo b et b' : MOA-G et tissus membranaire (Memb.) ou Membrane en cours d'amorphisation, la photo prise en lumière incidente ultraviolette (b') illustre bien la difficulté d'estimer la surface de ces particules en lumière naturelle transmise (b) (photos palynofaciès, trappe à 20m, août 1999)



Photo c et d : Tissus membranaires en cours d'amorphisation en MOA-G lumière naturelle transmise (photos palynofaciès, c : trappe à 20m, août 1999; d : trappe à 46m, juillet 1998)



Photo e et e' : Type le plus commun de MOA-G, à bordure diffuse, en lumière naturelle transmise (e) et sous lumière incidente ultraviolette (e') (photos palynofaciès, trappe à 20m, mai 1998)

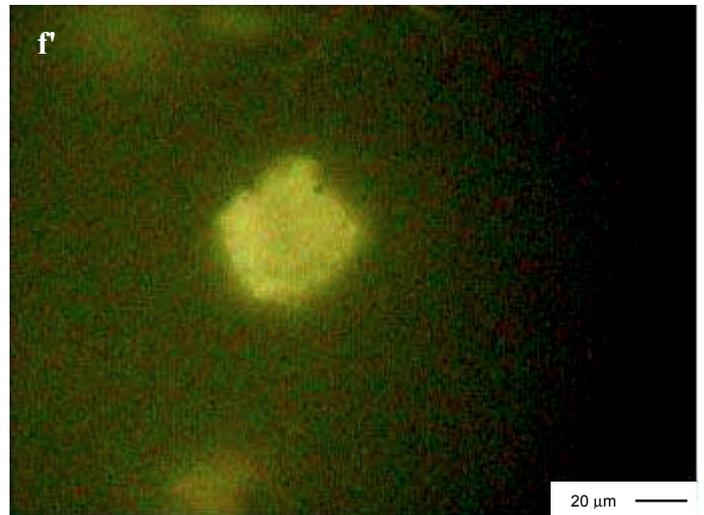
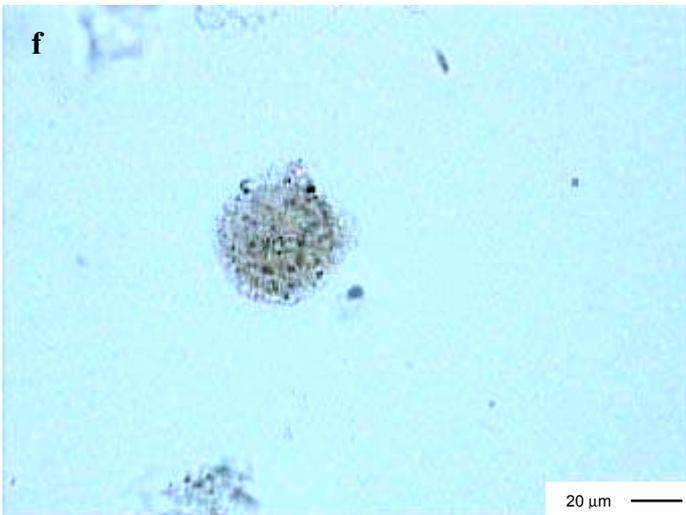


Photo f et f' : MOA-G exceptionnellement rencontrée, sa forme arrondie montre qu'elle peut être issue d'une diatomée centrique (Photo o), en lumière naturelle transmise (f) et sous lumière incidente ultraviolette (f') (photos palynofaciès, trappe à 46m, mai 1998)



Photo g et g' : MOA-G exceptionnellement rencontrée, de forme allongée, elle provient probablement d'une diatomée pennée, en lumière naturelle transmise (g) et sous lumière incidente ultraviolette (g') (photos palynofaciès, trappe à 46m, août 1998)

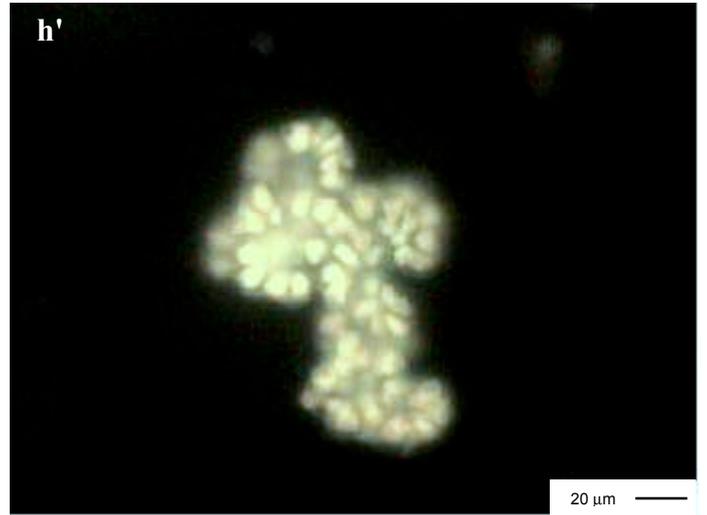


Photo h et h' : Colonie de botryococcus, ces algues ne sont qu'exceptionnellement rencontrées dans les préparations, en lumière naturelle transmise (h) et sous lumière incidente ultraviolette (h') (photos palynofaciès, trappe à 46m, octobre 1998)

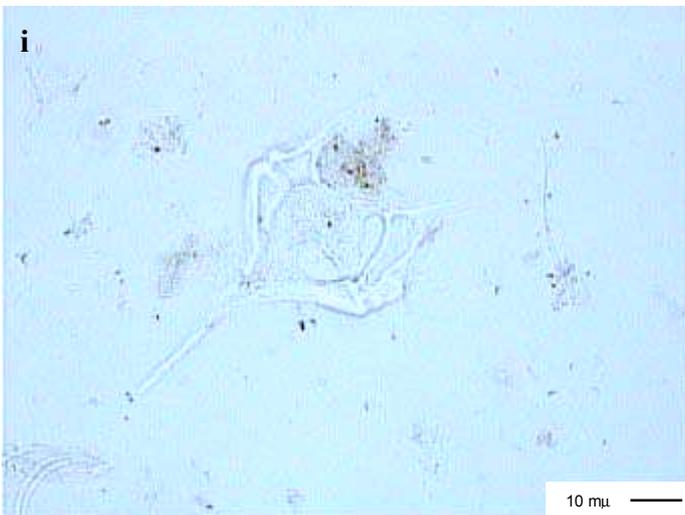


Photo i et i' : *Dinophyceae* (phytoplankton), très rarement rencontrée dans les préparations, en lumière naturelle transmise (i) et sous lumière incidente ultraviolette (i') (photos palynofaciès, trappe à 20m, juin 1998)



Photo j : zooclaste de larve de diptère, en lumière naturelle transmise, abondant durant les mois d'été (photos palynofaciès, trappe à 20m, juin 1998)

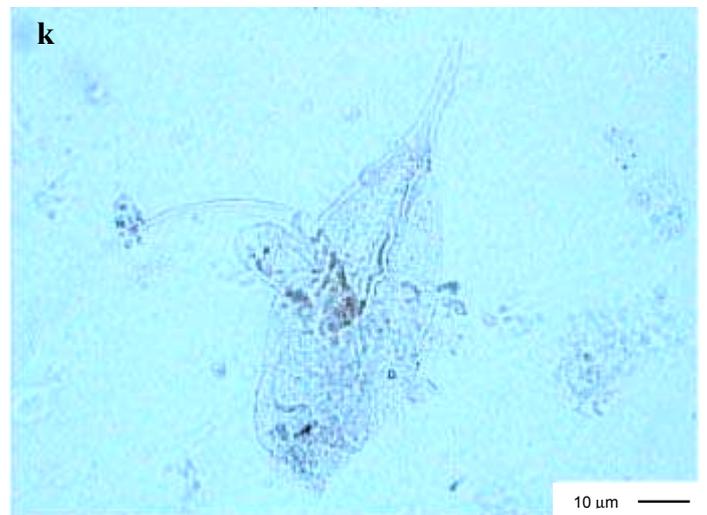


Photo k : *Keratella cochlearis* (zooplankton), très rarement rencontrée dans les préparations, en lumière naturelle transmise (photos palynofaciès, trappe à 46m, déc. 1998)



Photo k et k' : P-O en lumière naturelle transmise (k), la texture granuleuse en lumière naturelle incidente (k') est caractéristique des MO provenant de pneumatiques et de résidus carbonés de moteur à combustion d'automobile (photos palynofaciès, trappe à 46m, octobre 1998)



Photo l et l' : P-O, en lumière naturelle transmise (l), la forme de cette particule peut être confondue avec des débris de feux (pyrofusinite), mais sa texture granuleuse en lumière naturelle incidente (l') est caractéristique des MO provenant de pneumatiques et de résidus carbonés de moteur à combustion d'automobile (photos palynofaciès, trappe à 46m, octobre 1998)

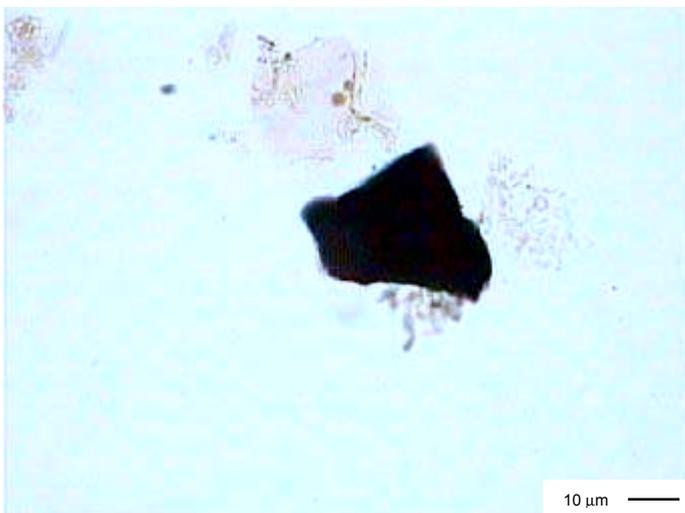


Photo l et l' : P-O, en lumière naturelle transmise (m), la forme de cette particule peut être confondue avec LC-O (chap.II), mais sa texture granuleuse en lumière naturelle incidente (m') est caractéristique des MO provenant de pneumatiques et de résidus carbonés de moteur à combustion d'automobile (photos palynofaciès, trappe à 46m, octobre 1998)

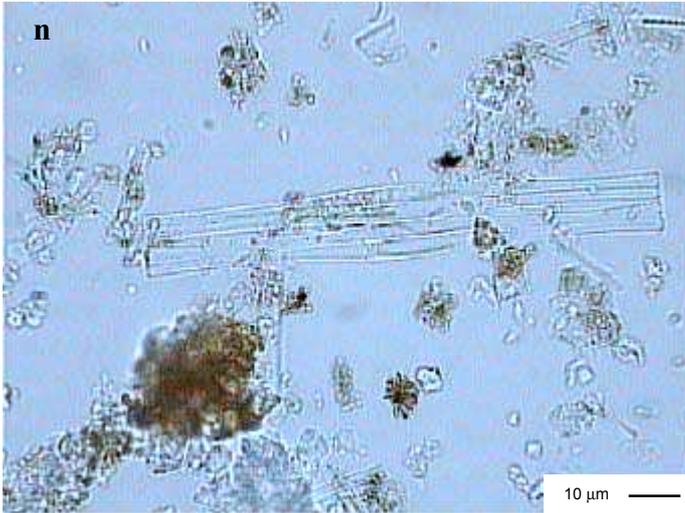


Photo n : Colonie de diatomée pennée la plus abondante, *Fragilaria crotonensi*, en lumière naturelle transmise (photos frottis, trappe à 20m, décembre 1998)



Photo o : Diatomée centrique, du genre *Cyclotella*, en lumière naturelle transmise (photos palynofaciès, trappe à 46m, janvier 1999)



Photo p : Diatomée pennée, indéterminée en lumière naturelle transmise (photos frottis, trappe à 46m, janvier 1999)

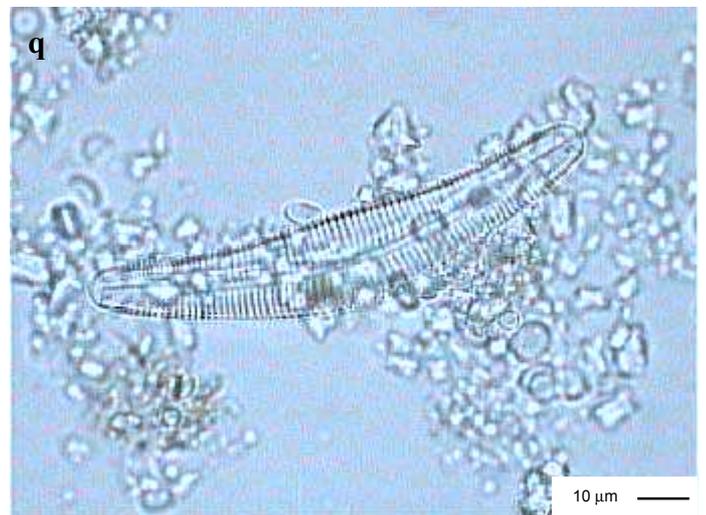


Photo q : Diatomée pennée, du genre *Cymbella*, en lumière naturelle transmise (photos palynofaciès, trappe à 20m, mai 1998)



Photo r : Diatomée indéterminée, en lumière naturelle transmise (photos frottis, trappe à 46m, janvier 1999)



Photo s : Diatomée pennée, indéterminée en lumière naturelle transmise (photos palynofaciès, trappe à 46m, janvier 1999)

date d'entrée	date de sortie	profondeur (m)	MOA-G	diptères	Membrane	phyto-zooclaste	MOA-R	P-O	LC-D	LC-T	Mycélium	Pyrofusinite	S-P
7-mai-98	11-juin-98	20	59,0	2,9	26,6	3,6	1,4	2,2	1,4	0,0	0,0	0,0	2,9
7-mai-98	11-juin-98	46	58,2	0,0	31,1	3,2	0,0	2,8	2,4	0,0	0,8	0,0	1,6
11-juin-98	10-juil-98	20	58,3	6,0	27,4	0,0	0,0	0,0	4,8	0,0	1,2	0,0	2,4
11-juin-98	10-juil-98	46	60,5	7,4	22,2	2,5	2,5	1,2	1,2	0,0	0,0	0,0	2,5
10-juil-98	6-août-98	20	46,3	16,7	24,1	6,5	0,0	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0	3,7
10-juil-98	6-août-98	46	67,6	3,9	16,7	5,9	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,9
6-août-98	11-sept-98	20	51,0	4,8	33,7	5,8	0,0	0,0	0,0	1,9	1,0	0,0	1,9
6-août-98	11-sept-98	46	61,5	10,8	18,2	0,0	2,3	4,8	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3
11-sept-98	9-oct-98	20											
11-sept-98	9-oct-98	46											
9-oct-98	6-nov-98	20	56,9	5,7	3,3	2,8	1,4	7,6	6,2	6,2	1,9	1,4	6,6
9-oct-98	6-nov-98	46	44,1	1,5	6,9	4,9	4,4	7,8	11,3	8,3	1,5	3,4	5,9
6-nov-98	14-déc-98	20	46,3	0,0	5,6	0,0	4,6	13,9	9,3	13,9	0,9	1,9	3,7
6-nov-98	14-déc-98	46	48,3	0,7	5,6	0,0	2,8	10,5	12,6	11,2	1,4	2,8	4,2
14-déc-98	15-janv-99	20	55,3	0,0	16,7	0,0	6,8	7,6	3,8	8,3	0,0	0,0	1,5
14-déc-98	15-janv-99	46	64,2	1,8	8,3	0,9	0,0	5,5	7,3	11,9	0,0	0,0	0,0
15-janv-99	25-févr-99	20	54,2	0,0	0,8	0,0	9,2	7,5	14,2	7,5	1,7	2,5	2,5
15-janv-99	25-févr-99	46	55,6	0,0	3,0	0,0	7,4	11,9	16,3	4,4	0,7	0,0	0,7
25-févr-99	29-mars-99	20	56,5	0,0	0,0	2,8	2,8	14,8	7,4	13,0	0,9	0,0	1,9
25-févr-99	29-mars-99	46	56,4	0,0	3,0	0,0	4,0	9,9	5,9	11,9	5,0	0,0	4,0
29-mars-99	30-avr-99	20	59,0	0,0	9,7	2,2	3,0	4,5	12,7	1,5	0,7	0,0	6,7
29-mars-99	30-avr-99	46	68,2	0,0	1,8	0,0	1,8	3,6	9,1	7,3	1,8	0,0	6,4
30-avr-99	21-mai-99	20											
30-avr-99	21-mai-99	46											
21-mai-99	25-juin-99	20											
21-mai-99	25-juin-99	46											
25-juin-99	15-juil-99	20											
25-juin-99	15-juil-99	46											
15-juil-99	12-août-99	20	41,0	11,4	29,5	6,7	0,0	1,9	3,8	0,0	1,9	0,0	3,8
15-juil-99	12-août-99	46	43,0	7,5	37,4	6,5	0,0	0,9	0,0	0,0	0,9	0,0	3,7
12-août-99	21-sept-99	20	39,6	11,9	35,6	6,9	0,0	2,0	0,0	0,0	2,0	0,0	2,0
12-août-99	21-sept-99	46	31,5	17,1	40,5	7,2	0,0	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8

Tab. 2 : Résultats des comptages relatifs des MO particulières isolées par attaques acides (palynofaciès) au microscope photonique en lumière transmise (grossissement x50). L'erreur relative sur la technique de comptage employée (**méthode??**) est de +/- 5% pour les MO représentant des quantités relatives supérieures à 10%. En dessous de 10% le comptage n'est pas significatif statistiquement.

La comparaison statistique des proportions relatives des différentes fractions organiques est un argument supplémentaire qui permet de classer la MO en fonction de ses sources mais également en fonction de son mode de transport vers le lac (l'eau ou le vent pour les MO provenant du bassin versant). La Fig.12 représente une analyse en composantes principales (ACP) des pourcentages relatifs surfaciques des MO particulières. On voit nettement se détacher deux groupes de particules anti-corrélés, formés respectivement par des MO originaires :

a) du bassin versant (les matières organiques amorphes rougeâtres ou MOA-R dérivant de la dégradation de végétaux supérieurs, les particules opaques d'origine anthropique ou P-O, les débris ligno-cellulosiques translucides et préservés ou LC-T et enfin les débris ligno-cellulosiques partiellement dégradés ou LC-D)

b) de la production lacustre (Membranes, Diptères, Phyto-zooclastes).

De façon marginale par rapport à ces deux ensembles, deux autres groupes s'individualisent, l'un dérivant également du bassin versant : les spores-pollens ou S-P, les mycéliums et les pyrofusinites, et l'autre dérivant de la production lacustre : la matière organique amorphe grisâtre ou MOA-G, dérivée de la dégradation bactérienne du plancton. Ces deux derniers groupes ne présentant *a priori* aucune corrélation entre eux et avec les autres ensembles cités plus haut, on peut se demander quelles en sont les raisons.

Les particules issues du bassin versant (S-P, Mycélium et les pyrofusinites) apparaissent en général de façon anecdotique dans les comptages (Tab. 2) et sont <10%, valeur limite de validité déterminée pour la technique de quantification utilisée. Même si cette limite analytique est probablement la cause de la dispersion des proportions de mycéliums, on peut invoquer dans le cas des spores-pollens et des débris carbonisés, une différence dans le mode de transport des particules vers le lac. Contrairement aux autres particules allochtones, transportées uniquement par les eaux de ruissellement et de rivière, celles-ci peuvent en effet avoir également le vent comme vecteur de transport. Ce phénomène de dualité dans le mode de transport a déjà été invoqué dans les sédiments du Petit Lac (Noël *et al.*, 2001) pour expliquer la dispersion des S-P et des Pyrofusinites par rapport au reste des particules issues du bassin versant.

En ce qui concerne la MOA-G, sa part relative étant significative et majoritaire sur l'ensemble des échantillons étudiés (>30%, Tab.2, Fig.18), les limites analytiques évoquées précédemment ne peuvent expliquer leur dispersion par rapport aux autres MO lacustres. Sur la Fig.13a, on observe une proportionnalité flagrante entre la MOA-G et les autres MO issues de la production lacustre. On remarque également que cette anti-corrélation n'est vérifiée que durant les printemps-été 1998-99. Pendant l'automne-hiver 1998-99, la MOA-G est cette fois directement anti-corrélée aux particules provenant du bassin versant (Fig.13b). Ces deux observations sont dues au fait que pendant le printemps-été 1998-99, la quasi-totalité de la MO est représentée par de la MO lacustre, répartie proportionnellement entre la MOA-G et les Membranes (Tab.2, Fig.18 et 22b). Au contraire, durant l'automne-hiver 1998-99, seule la MOA-G représente la MO lacustre, et est de ce fait anti-corrélée avec l'ensemble de la MO originaires du bassin versant (Tab.2, Fig.18 et 22b). Ces différences dans les apports en MO lacustre entre le printemps-été (MOA-G + membrane) et l'automne-hiver (MOA-G uniquement) expliquent notamment la non-filiation de la MOA-G aux groupes des MO lacustres sur le graphique de l'analyse en composantes principale (Fig.12).

date d'entrée	date de sortie	profondeur (cm)	Circulaire	Pennées	MOA-G	Membrane	MO terrestre
7-mai-98	11-juin-98	20	43,2	14,4	38,3	3,3	0,8
7-mai-98	11-juin-98	46	28,3	21,7	25,5	10,4	13,2
11-juin-98	10-juil-98	20	37,1	16,1	18,8	27,4	0,5
11-juin-98	10-juil-98	46	55,3	13,8	15,4	10,6	3,7
10-juil-98	6-août-98	20	80,8	7,4	5,9	4,4	1,1
10-juil-98	6-août-98	46	39,8	32,1	6,1	17,9	4,1
6-août-98	11-sept-98	20	42,5	4,3	52,0	1,0	0,2
6-août-98	11-sept-98	46	40,1	4,6	52,2	2,9	0,2
11-sept-98	9-oct-98	20	34,8	5,1	50,6	9,0	0,6
11-sept-98	9-oct-98	46	64,5	8,8	14,9	11,4	0,4
9-oct-98	6-nov-98	20	40,9	5,9	13,8	28,3	11,8
9-oct-98	6-nov-98	46	27,2	4,0	55,6	4,0	9,3
6-nov-98	14-déc-98	20	3,7	17,4	40,0	22,0	16,5
6-nov-98	14-déc-98	46	6,2	14,9	20,6	7,8	49,6
14-déc-98	15-janv-99	20	6,3	4,1	16,8	26,4	46,4
14-déc-98	15-janv-99	46	5,0	8,8	6,2	31,5	48,0
15-janv-99	25-févr-99	20	7,7	7,7	5,8	26,5	51,0
15-janv-99	25-févr-99	46	3,1	4,7	2,2	18,2	71,1
25-févr-99	29-mars-99	20	17,0	5,3	14,8	47,6	14,8
25-févr-99	29-mars-99	46	2,4	5,9	6,2	24,8	60,7
29-mars-99	30-avr-99	20	10,8	2,8	29,7	48,2	8,3
29-mars-99	30-avr-99	46	27,9	5,6	8,8	27,0	30,2
30-avr-99	21-mai-99	20	4,9	3,4	1,2	90,5	0,0
30-avr-99	21-mai-99	46	10,7	1,8	7,4	78,6	1,5
21-mai-99	25-juin-99	20	6,4	0,0	3,2	89,6	0,8
21-mai-99	25-juin-99	46	13,9	0,0	3,7	82,4	0,0
25-juin-99	15-juil-99	20	25,2	2,9	10,1	59,0	0,0
25-juin-99	15-juil-99	46	20,4	4,5	21,7	53,5	0,0
15-juil-99	12-août-99	20	37,4	2,2	57,0	3,4	0,0
15-juil-99	12-août-99	46	69,8	2,3	14,9	12,6	0,4
12-août-99	21-sept-99	20	32,9	0,3	64,2	0,3	2,2
12-août-99	21-sept-99	46	47,9	1,9	46,0	1,8	1,0
21-sept-99	22-oct-99	20	7,6	24,4	46,4	4,8	16,5
21-sept-99	22-oct-99	46	13,2	15,4	31,6	0,7	38,3

Tab. 3 : Résultats des comptages relatifs des MO particulières et des diatomés sur sédiment brut (frottis) au microscope photonique en lumière transmise (grossissement x50). L'erreur relative sur la technique de comptage employée (Annexe) est de +/- 5% pour les MO représentant des quantités relatives supérieures à 10%. En dessous de 10% le comptage n'est pas significatif statistiquement.

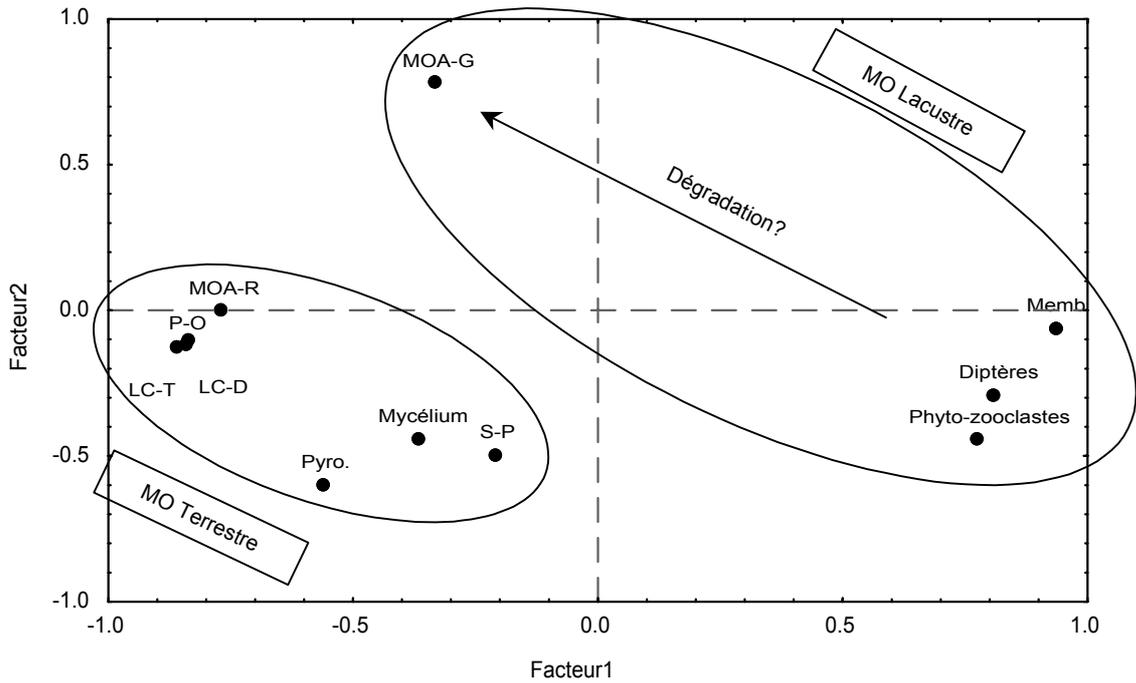


Fig.12 : Analyse en composante principale (ACP), centrée réduite, des comptages relatifs des MO particulières isolées par attaques acides (palynofaciès). La variance expliquée cumulée pour les facteurs 1 et 2 (F1, F2) est de 65%.

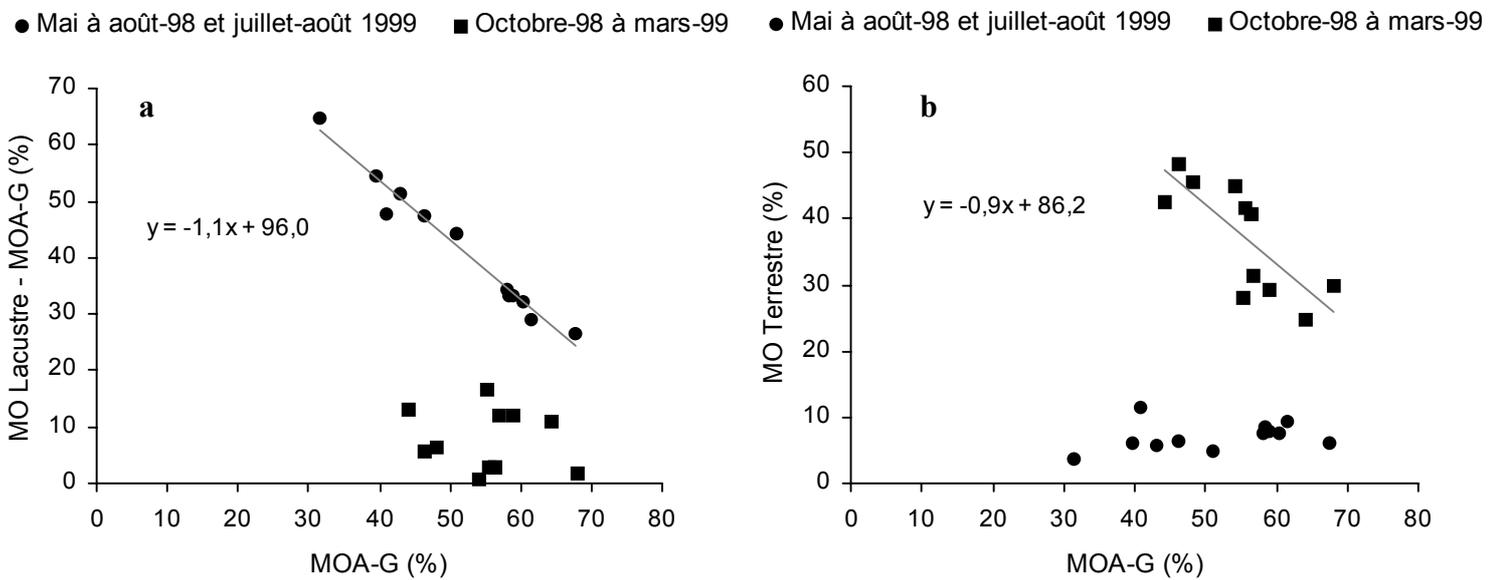


Fig.13 : Comparaison du pourcentage relatif des MOA-G isolées par attaque acide (palynofaciès) avec : (a) la MO lacustre (soustrait de la MOA-G), et (b) la MO terrestre.

b) MO particulières avant attaque acide (frottis), comparaison avec la MO résistante aux attaques acides (palynofaciès)

S'il est connu que la MO d'origine pédologique, et *a fortiori* géologique, est assez résistante aux attaques acides, il est plus difficile d'en dire autant en ce qui concerne la MO d'origine aquatique, fraîche et naturellement plus labile. Le premier objectif de cette étude étant de quantifier relativement les différents types de MO, il est important d'estimer s'il existe des différences morphologiques et éventuellement quantitatives entre les différents types de MO, avant et après attaque acide.

Pour cela nous avons analysé l'ensemble des échantillons sur frottis. Il est à noter qu'en plus des comptages des différents types de MO, a été intégrée la quantification relative des diatomées centriques et pennées. Cette remarque est importante puisque comme l'indique le Tab.3, les frustules de diatomés peuvent représenter plus de 70 % de surface par rapport à la MO. Il en découle que la quantification relative de l'ensemble des MO particulières représente moins de 30 % des surfaces totales sur certaines lames, ce qui pose problème au niveau des incertitudes analytiques. Pour minimiser ces problèmes de limite analytique et avoir des proportions relatives suffisamment grandes, nous ne représenterons, pour les frottis, que la somme des MO issues du bassin versant (MO terrestre) et l'essentiel des MO d'origine lacustre (MOA-G et Membranes).

Les premières observations visuelles entre les frottis et les palynofaciès permettent d'affirmer que tous les types de MO identifiés sur les palynofaciès sont strictement retrouvés dans les frottis. Autrement dit, il n'existe pas de type particulier de particules organiques formées par artefact après attaque acide. Seules les traces verdâtres d'origine chlorophyllienne, souvent rencontrées dans les frottis (Photo p et r) ont quasiment disparu dans les palynofaciès.

En revanche, d'un point de vue quantitatif, on remarque (Fig.15) une proportion plus importante de MO d'origine terrestre dans les frottis/palynofaciès pour la période automne-hiver 1998-99, en particulier dans les trappes disposées à 46m. Cet enrichissement en MO terrestre traduit une diminution des MO d'origine lacustre visible dans les frottis entre 20m et 46m (Fig.14a), ce qui n'est pas observé dans les palynofaciès où la quantité relative de MO lacustre entre les deux profondeurs est quasi-constante durant toute la période d'échantillonnage (Fig.20a). La Fig.16 montre clairement que l'augmentation des MO lacustres dans les palynofaciès par rapport aux MO des frottis, durant l'automne-hiver 1998-99 s'accompagne d'un enrichissement du rapport MOA-G/Memb dans les palynofaciès. La question est de savoir, si cette augmentation relative en MOA-G provient de la transformation, après attaque acide, des MO d'origine lacustre figurées (essentiellement membranaire) ou éventuellement des MO d'origine terrestre.

Les études menées sur les MO d'origine pédologique du bassin versant montrent que mise à part une exception (cf. Chap. II), la MO des sols isolée par attaques acides ne présente jamais les caractéristiques des MOA-G énoncées précédemment. De plus, comme nous l'avons déjà signalé, la "MOA-G" observée exceptionnellement dans un des sols, n'a pas le caractère fluorescent des MOA-G observées dans les trappes à sédiments. On peut donc

affirmer sans ambiguïté que la MOA-G quantifiée dans les trappes à sédiments ne provient pas d'une transformation issue de l'attaque acide des MO d'origine terrestre.

La possibilité d'une transformation des particules membranaires en MOA-G après attaque acide peut paraître plus plausible au vu des observations énoncées dans le paragraphe précédent. Toutefois, si cette hypothèse était exacte, on remarquerait une augmentation en MOA-G dans les palynofaciès par rapport aux frottis durant les périodes printemps-été 1998-1999 qui sont constituées quasi-exclusivement de MO lacustre. On observe au contraire que la tendance est franchement inversée durant les mois de mai et août-98, juin et août-99 à 20m et le mois d'août-99 à 46m (Fig.16).

En résumé, les différences importantes observées dans le comptage des MO d'origine lacustre par les deux méthodes (palynofaciès et frottis) durant l'automne-hiver 1998-99 sont dues à la présence accrue pendant cette période, d'argiles et de complexes argilo-humiques provenant du bassin versant. Ces particules minérales, pratiquement inexistantes durant le printemps et l'été, peuvent optiquement masquer considérablement les matières organiques amorphes existant dans les frottis.

La MOA-G étant constituée de composés encore très réactifs, peut s'adsorber facilement sur les argiles, phénomène classiquement invoqué pour le transport des matières organiques en suspension dans les milieux aquatiques, ceci pouvant faciliter leur migration rapide vers le fond et la conservation de la MO dans les sédiments.

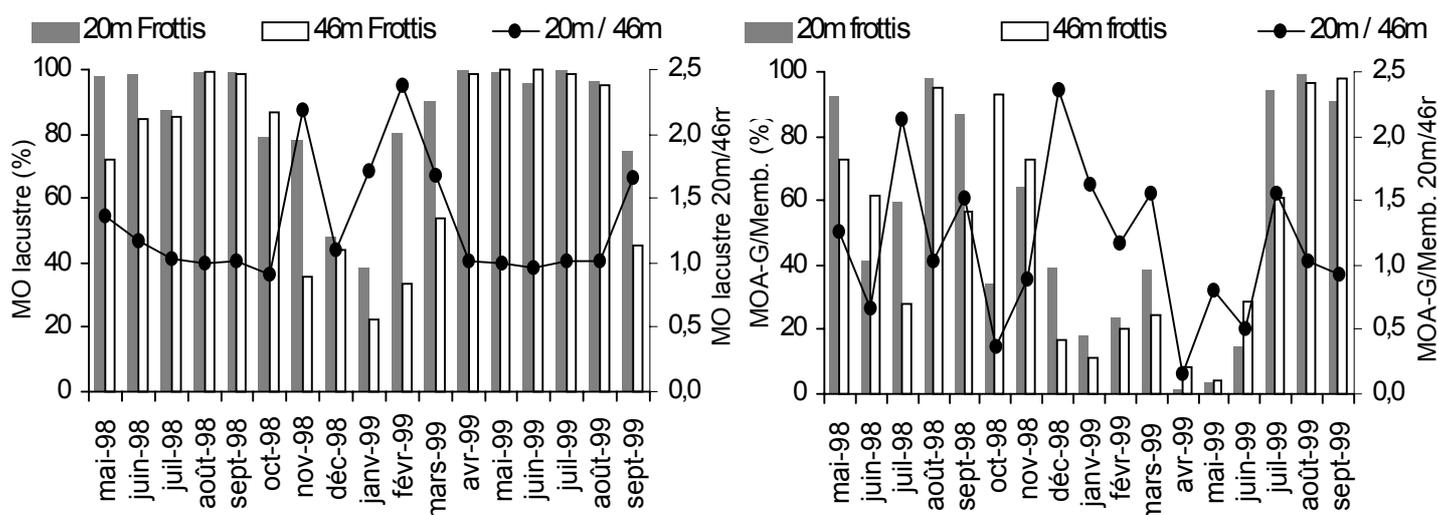


Fig.14 : Comparaison sur le sédiment brut (frottis) entre les trappes à 20m et 46m, de la quantité relative de la MOA-G (a) et du rapport MOA-G/Memb. (b).

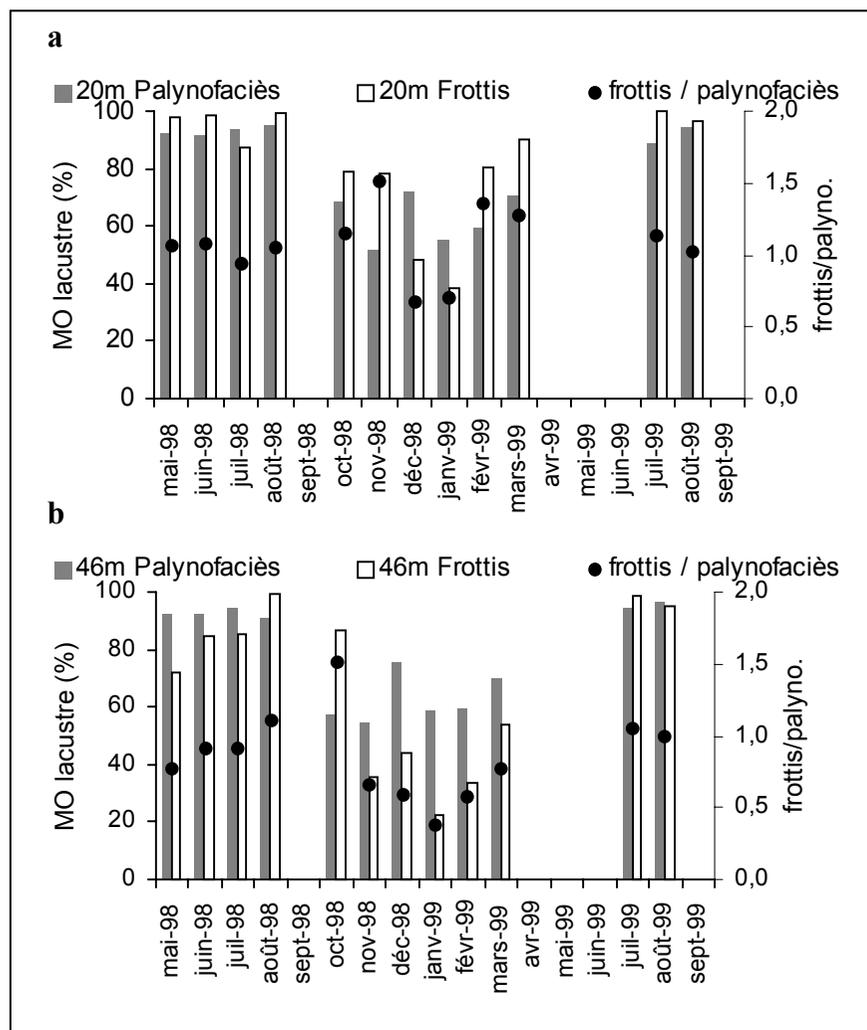


Fig.15 : Comparaison de la quantité relative des MO lacustres déterminée sur les palynofaciès et sur frottis dans les trappes à 20m (a) et à 46m (b).

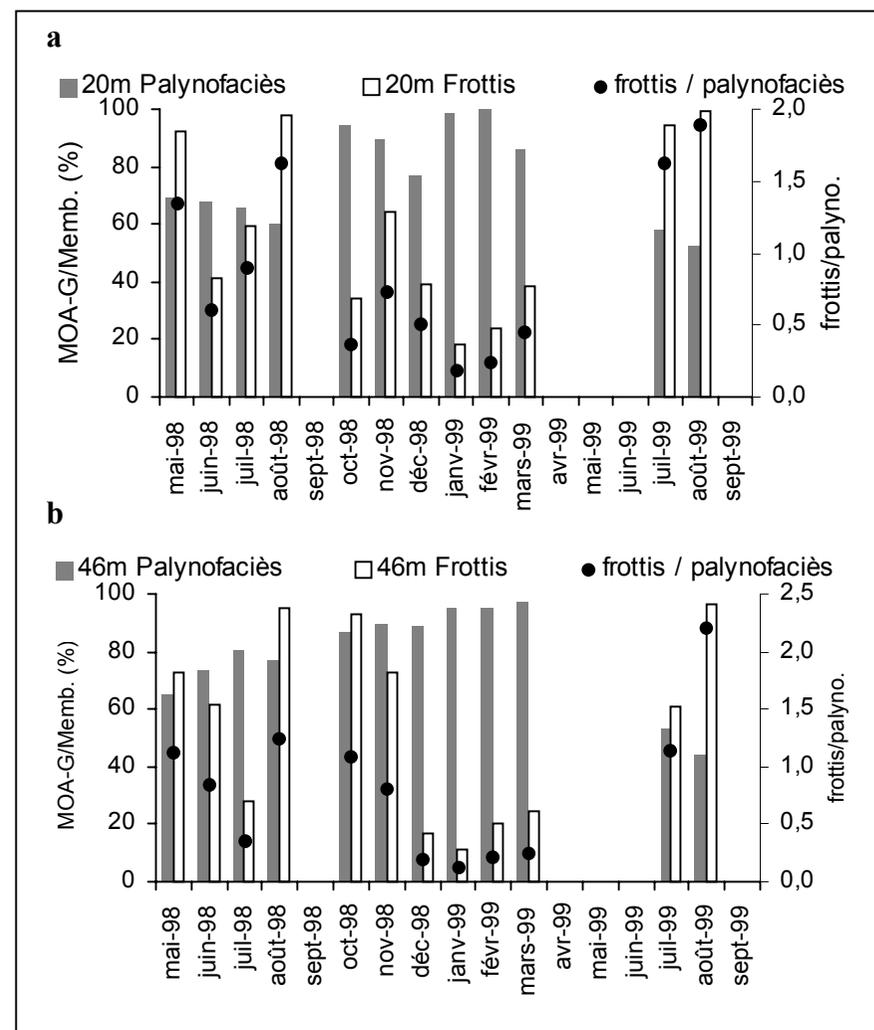


Fig.16 : Comparaison du rapport MOA-G/Memb. déterminée sur les palynofaciès et sur frottis dans les trappes à 20m (a) et à 46m (b).

III-2-3-2 Evolution dans la colonne d'eau des MO particulières (sur palynofaciès)

Les Fig.20a et 21a montrent que les variations relatives des proportions de MO lacustre et terrestre entre 20m et 46m de profondeur sont négligeables. Seules des différences importantes peuvent être observées pour les MO terrestres, durant les mois d'août-98 et juillet-août 1999 (Fig.21a). Ces variations sont dues à de faibles apports (<10%) de MO terrestre au cours de cette période. Même si globalement les proportions relatives des MO lacustres et terrestres varient peu entre 20m et 46m, nous avons cherché à savoir s'il n'existait pas des marqueurs particuliers de la dégradation dans la colonne d'eau dans chacun de ces deux groupes.

En ce qui concerne la MO lacustre, nous avons suggéré plus haut la possibilité d'une transformation des MO de type membrane en MOA-G avec la dégradation. La Fig.20b qui représente le rapport entre MOA-G et membranes, entre 20m et 46m, montre clairement qu'à cette échelle d'observation, il n'y a pas de relation de dégradation entre ces deux types de particules (MOA-G/Memb. entre 20m et 46m = 1).

Dans les sols, le rapport LC-T/MO pédologique est un indicateur pétrographique de la dégradation des MO dans les sols (Chap.II). Les milieux étant très différents, il serait délicat d'imaginer que la transformation des LC-T en MOA-R (ou MO pédologique) observée dans les sols soit transposable avec la dégradation des LC-T dans la colonne d'eau. Aucune modification, même morphologique des ligno-cellulosiques préservés (LC-T) n'a été remarquée dans cette étude. Au contraire, la Fig.21b montre qu'entre 20m et 46m, les variations relatives les plus importantes, entre les LC-T et le reste des MO pédologiques (décembre-98 et mars-99) correspondent plutôt à des augmentations des LC-T avec la profondeur (LC-T/MO pédologique entre 20m et 46m autour de 0,5), phénomène inverse à ce que l'on observe avec la dégradation dans les sols (augmentation des MOA-R avec la profondeur). La diminution dans la colonne d'eau pour le mois d'août-98 est liée à l'absence de LC-T dans les trappes à 46m et surtout à leur présence négligeable en sortie de l'épilimnion (Tab.2, Fig.21a).

Au vu de ces dernières observations, il semble peu raisonnable d'invoquer des phénomènes de dégradation des LC-T pour expliquer ces variations dans la colonne d'eau. Il s'agit plus probablement de problèmes liés à la sédimentation, que ce soit des problèmes d'apports allochtones latéraux, profonds ou entre deux eaux, ou plus simplement d'un décalage d'un mois sur l'autre des apports allochtones verticaux.

En résumé, on n'observe pas ou peu de variations relatives entre l'épilimnion et le fond du lac des principales MO particulières d'origines lacustre et terrestre. A l'échelle des marqueurs organiques pétrographiques, la dégradation dans la colonne d'eau semble limitée, ce qui est particulièrement bien vérifié dans le cas des MO d'origine lacustre pourtant réputées plus labiles que la MO d'origine terrestre.

III-2-3-3 Evolution saisonnière des MO particulières (sur palynofaciès)

Les variations relatives entre les MO d'origines lacustre et terrestre présentent une saisonnalité très marquée. Durant les mois d'été, la production lacustre est quasi-exclusive (supérieure à 90%, Tab.2, Fig.18 et 22a). Pendant l'automne-hiver 1998-99, les MO d'origine lacustre sont moins importantes par rapport aux apports en MO venant du bassin versant, où elles ne représentent plus que 50 à 70% de la MO. La quantification des MO particulières des palynofaciès n'a pas été possible sur l'ensemble des lames, mais les comptages réalisés sur les frottis (Fig.14a) montrent une augmentation progressive des MO d'origine lacustre au passage hiver 1998 - printemps 1999.

Il a déjà été remarqué précédemment une saisonnalité dans les apports organiques d'origine lacustre, durant les périodes estivales, la MO lacustre se répartit entre la MOA-G et les tissus membranaires, alors que durant l'automne-hiver 1998-99, la MO lacustre n'est représentée quasi-exclusivement que par de la matière amorphe ou MOA-G (Fig.20b). Il n'est pas possible d'affirmer quelles en sont les raisons (dégradation des membranes et/ou changement dans la production des espèces planctoniques), mais on peut voir sur la Fig.17, que cette différence dans les apports lacustres s'accompagne d'un changement de la production des diatomées. Durant l'été, les diatomées centriques sont plus nombreuses, alors que les diatomées pennées sont majoritaires durant la période automne-hiver (Fig.17). Ces différences quantitatives s'accompagnent de variations dans la taille des diatomées, en particulier centriques¹. Durant le printemps-été, les diatomées centriques sont plus petites que leurs homologues hivernales, ce qui peut être expliqué par la croissance des plus petites diatomées durant les périodes de surproduction algale printanière et estivale (Amblard & Pinel-alloul, 1995). Ajouté à ces différences dans la production algale, on peut remarquer également que la présence de MO provenant des diptères n'est présente que durant l'été 1998 et 1999 (Fig.18).

Les apports d'origine pédologique ne montrent pas de saisonnalité flagrante entre l'automne-98 et printemps-99, comme il a été mis en évidence par Di Giovanni *et al.* (2000) sur le lac de Chaillexon. Le rapport LC-T/MO pédologique, indicateur pétrographique de la dégradation des MO dans les sols, (Fig.21b) correspond aux valeurs observées dans les horizons organo-minéraux des sols (<20%, chap.II) pour les mois d'octobre-98, de janvier et mars-99, tandis que pour les mois de novembre, décembre 1998 et février-99, il correspond à des valeurs d'horizons humiques (>30%, chap.II). Toutefois, il convient de rester prudent sur l'interprétation de ce rapport. En effet, les apports allochtones sont drainés par le Laudon qui débouche dans le Grand Lac, mais ils peuvent également provenir des affluents du Petit Lac qui représentent l'essentiel des apports liquides (Benedetti-Crouzet, 1972). Il en découle, qu'entre l'embouchure, le Petit Lac et leurs éventuels transports vers le Grand Lac, les MO détritiques provenant du bassin versant du Petit Lac peuvent subir des transports différentiels enrichissant l'une ou l'autre des fractions.

¹ Une observation préliminaire réalisé par Florence Sylvestre (Université d'Angers) semble montrer que les espèces circulaires estivales ne sont pas les mêmes que les espèces circulaires hivernales.

A ces apports pédologiques, s'ajoute une quantité relativement importante de particules opaques (P-O), résidus carbonés d'origine anthropique, qui peuvent représenter en moyenne sur les mois d'automne-hiver 10% des MO particulières (Fig.21), soit entre 25 et 30% des MO allochtones. Hormis les préoccupations environnementales que cela peut engendrer, ces apports proviennent probablement du système routier qui encercle immédiatement le lac, ce qui souligne qu'une part non négligeable des MO pédologiques des versants proximaux du Grand Lac peuvent être incorporées directement dans le lac via ses berges¹.

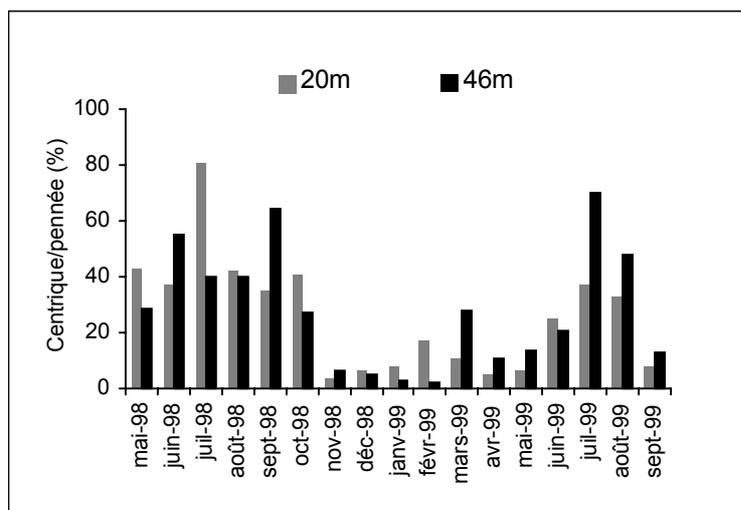


Fig.17 : Comparaison du rapport centrique/pennée déterminé sur les frottis entre les trappes à 20m et à 46m

¹ Si l'on veut à l'avenir, caractériser plus particulièrement les apports organiques allochtones du Lac d'Annecy, il sera indispensable de mettre en place des trappes à sédiment, prélevées simultanément et situées à la fois dans le Petit Lac, le Grand Lac ainsi qu'au niveau de l'étranglement qui sépare les deux lacs.

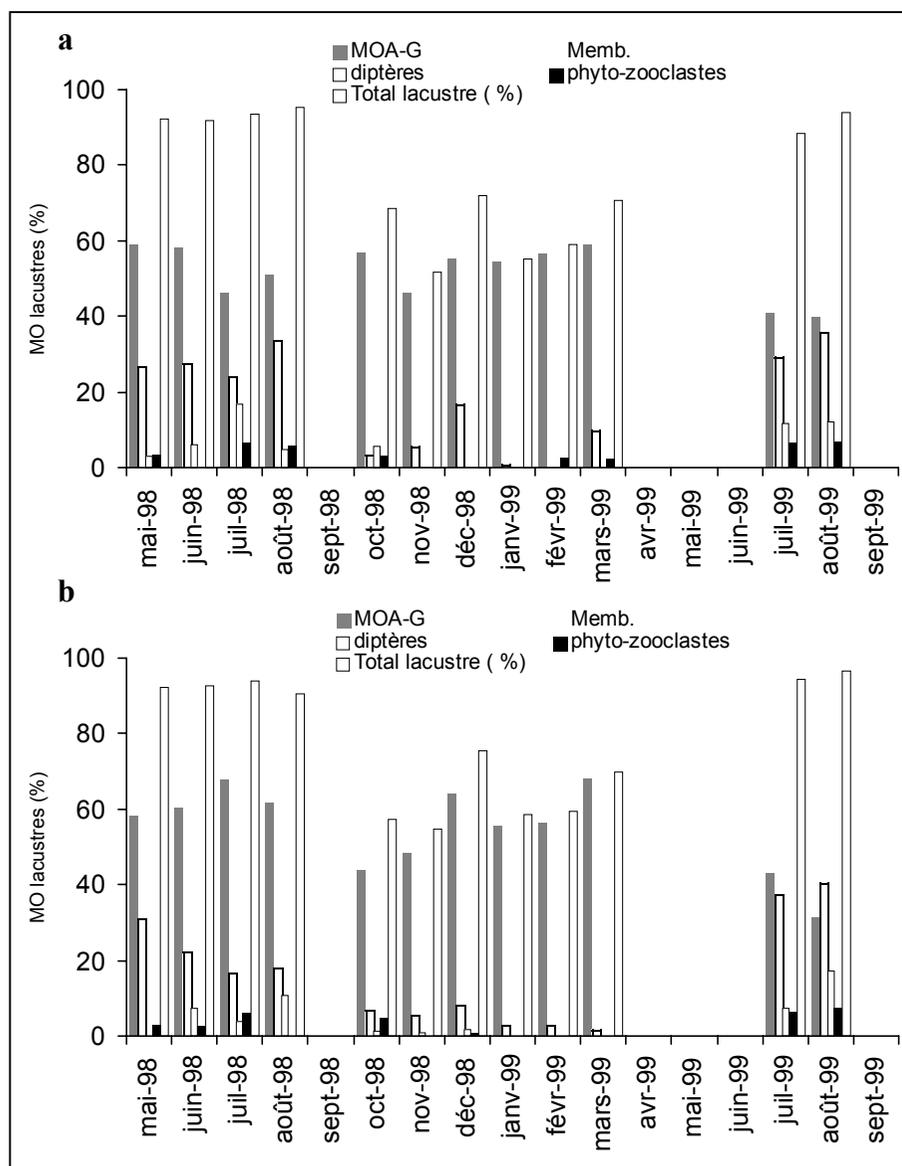


Fig.18 : Quantification relative des différentes MO d'origine lacustre, (palynofaciès) dans les trappes à 20m (a) et 46 (b).

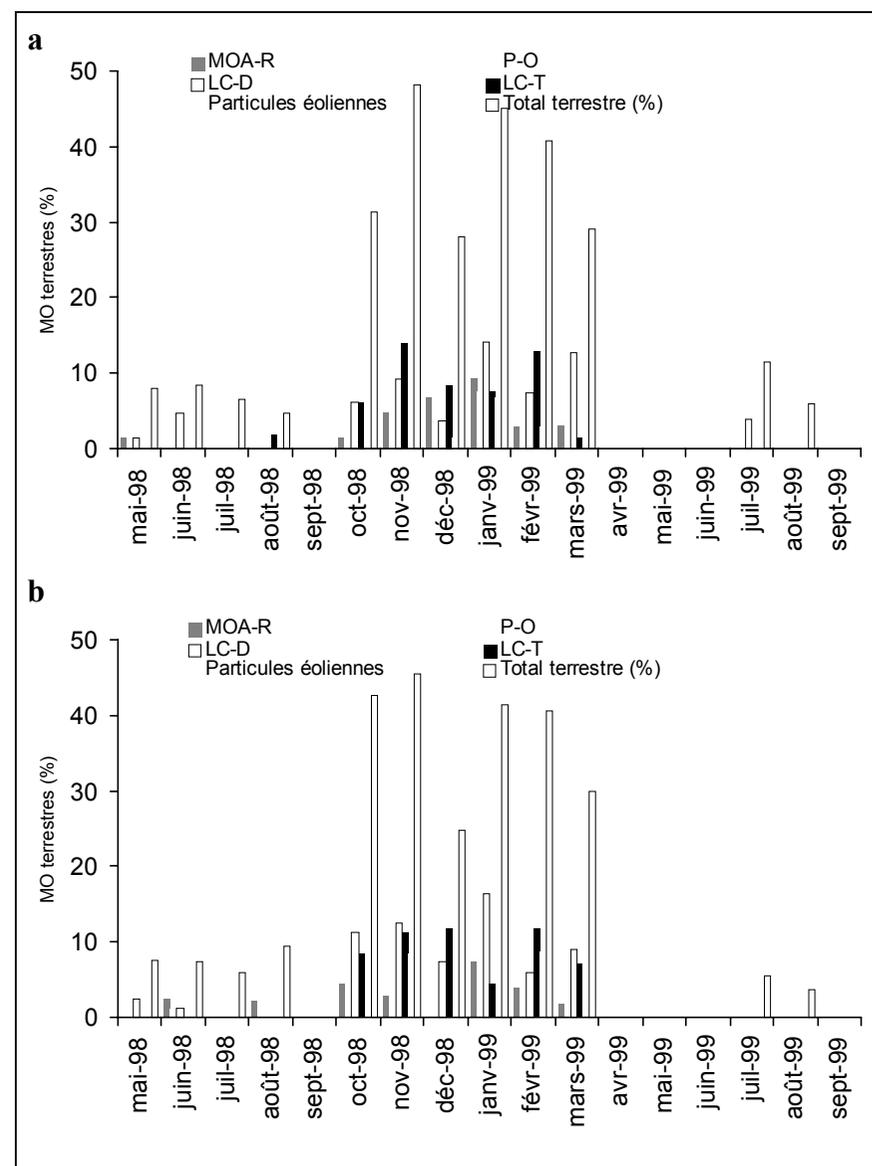


Fig.21 : Quantification relative des différentes MO d'origine terrestre (palynofaciès) dans les trappes à 20m (a) et 46 (b).

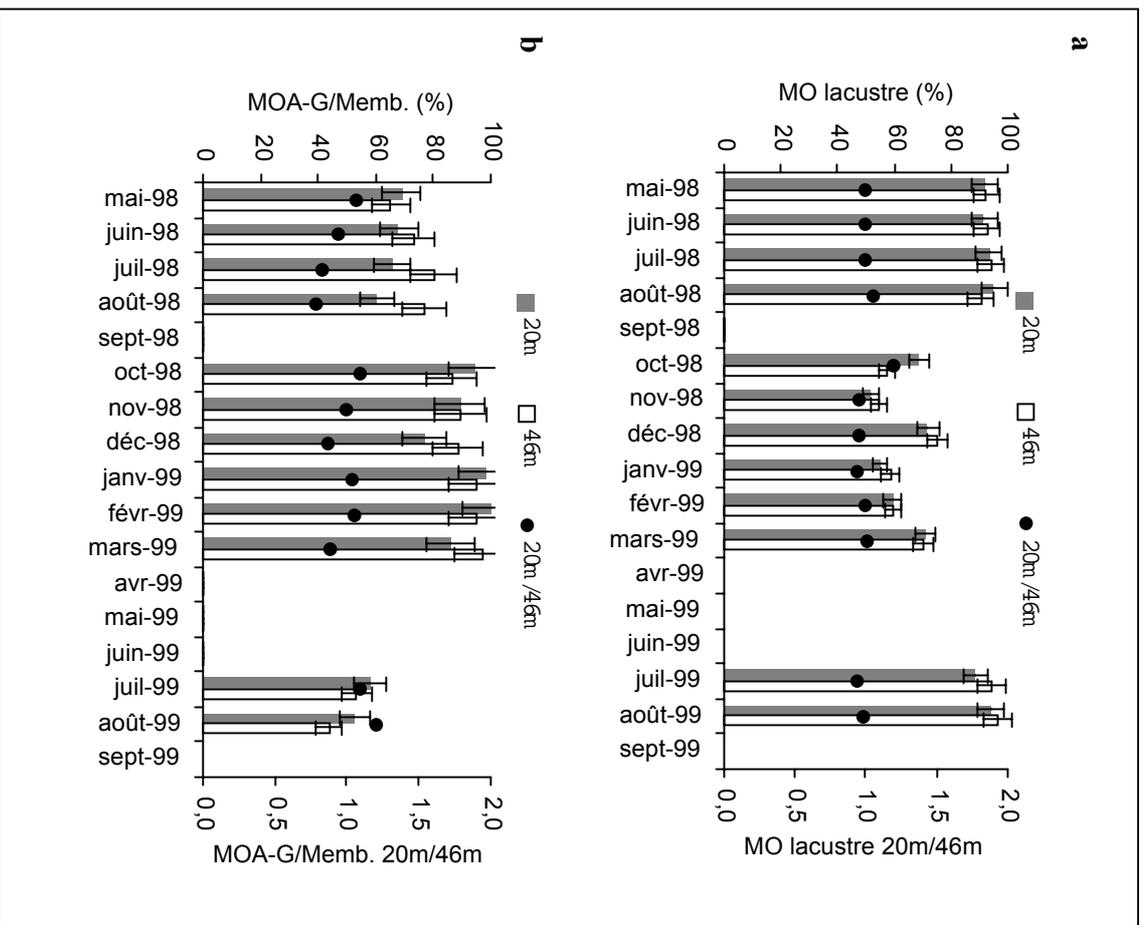


Fig.20 : Quantification relative entre 20m et 46m de la MO lacustre total et du rapport MOA-G/Memb (palynofaciès).

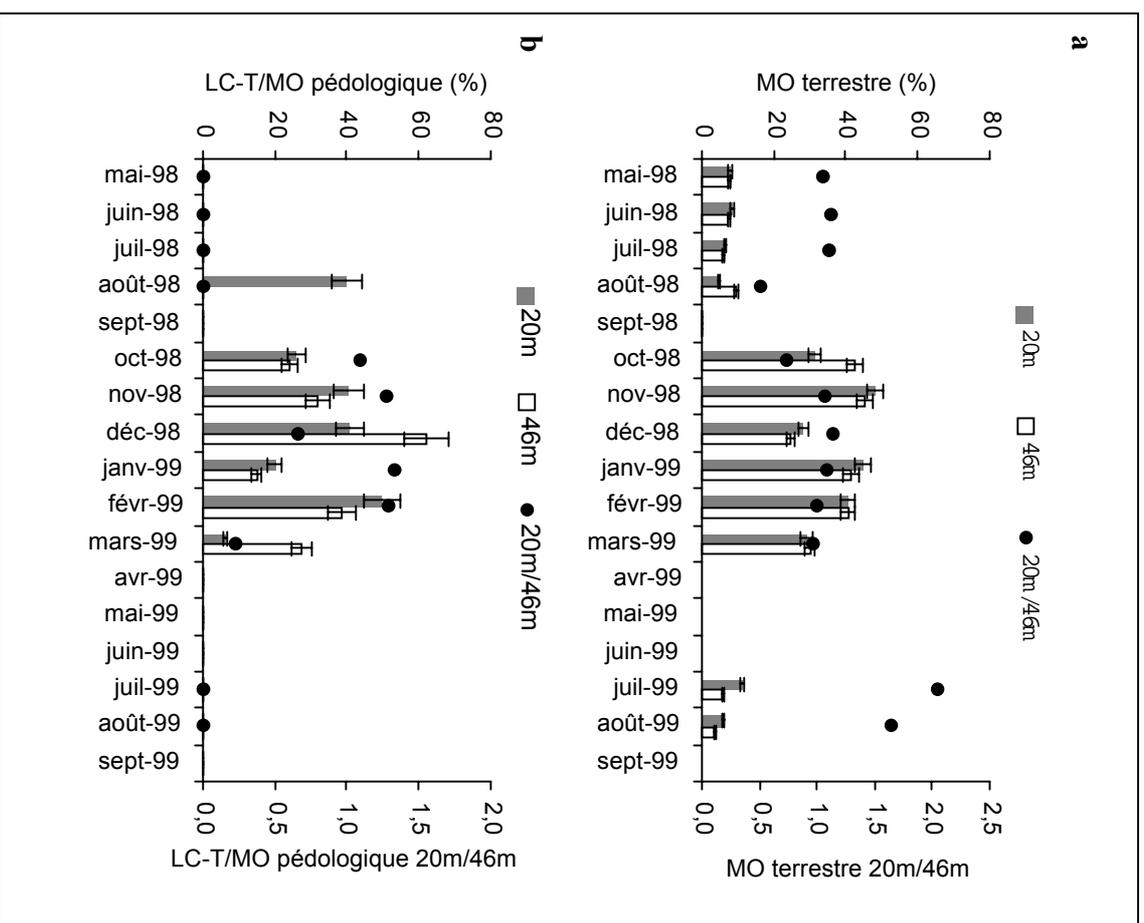


Fig.21 : Quantification relative entre 20m et 46m de la MO terrestre total et du rapport LC-T/MO pédologique (palynofaciès).

III-2-4 Minéralisation et évolution saisonnière de la matière organique dans la colonne d'eau

III-2-4-1 Évolution qualitative de la MO

a) Relation entre paramètres géochimiques et pétrographiques

Que ce soit d'un point de vue géochimique ou pétrographique, on observe peu de différence qualitative entre la MO qui sort de l'épilimnion et la MO qui arrive au fond du lac. Il semble que les faibles variations géochimiques observées dans la colonne d'eau, en particulier durant la fin de l'hiver 1998-99 soient liées à des variations de types de MO allochtones entre les deux profondeurs (LC-T/MO pédologique, Fig.21b). Quoiqu'il en soit, ces anomalies géochimiques et pétrographiques restent peu significatives.

L'étude pétrographique montre clairement que les périodes printanières et estivales sont largement dominées par la production planctonique, tandis que les périodes automne-hiver sont marquées par des apports relatifs non négligeables en MO provenant du bassin versant. Ces variations relatives saisonnières des MO s'accompagnent probablement de changements dans les espèces planctoniques et/ou d'une dégradation plus importante des MO d'origine lacustre se sédimentant, ce qui est marqué durant la période hivernale par la disparition des tissus membranaires par rapport à la MO amorphe (Fig.20b). Tenant compte de ces observations, il apparaît évident que les variations des paramètres qualitatifs déterminés par pyrolyse RE sont essentiellement dictées par les changements saisonniers dans les types de MO.

C'est en particulier le cas de l'IH pour lequel, durant les périodes de fortes productions planctoniques estivales (>90%), les valeurs sont comprises entre 650 et 750mg HC/g COT (Fig.22a). Nous pensons raisonnablement que la diminution de ces valeurs aux alentours de 500mg HC/g COT durant l'hiver sont essentiellement dues à une augmentation relative des MO allochtones moins hydrogénées. Toutefois, cette diminution de l'IH peut être accentuée par le fait que l'on ait un changement de type de MO lacustre éventuellement moins hydrogénée et/ou une dégradation plus importante en liaison avec une oxygénation plus grande de la colonne d'eau durant cette période (colonne d'eau non stratifiée). Il est opportun de remarquer que les valeurs d'IH minimales observées (autour de 500mg HC/g COT) sont généralement plus importantes que les valeurs d'IH observées sur l'ensemble des sols analysés sur le bassin versant (Chap. II). Cette dernière observation est un argument supplémentaire certifiant l'origine lacustre des MO amorphes durant cette période hivernale.

Globalement, le $CP_{S3/S2}$ évolue de façon inverse à l'IH et par conséquent aux teneurs en MO lacustre (Fig.22b). Cependant, si l'augmentation hivernale des MO allochtones se signe par de fortes valeurs du $CP_{(S3/S2)}$ (>0.05), durant les périodes de fortes productions lacustres (MO lacustre > 90%) le $CP_{(S3/S2)}$ n'atteint pas forcément ses valeurs les plus basses. C'est le cas pour les mois de mai et juin 1998 où le $CP_{(S3/S2)}$ est compris entre 0,05 et 0,07 alors que durant les mois de mai et juin 1999 ces valeurs sont inférieures à 0,05.

Hormis son caractère binaire, on voit que les variations de T_{max} (Fig.22d) signalent bien les apports en MO allochtones de novembre-98 à mars-99. En revanche, comme nous l'avons fait remarquer pour les sols (**chap. II**), il est difficile d'interpréter les variations de l' IO_{CO} (Fig.22c). En première approximation, on aurait pu s'attendre à une augmentation de cet indice durant l'hiver, en liaison avec le caractère plus oxygéné de la MO allochtone, mais dans le cas présent, cette tendance est inversée ce qui semble paradoxal.

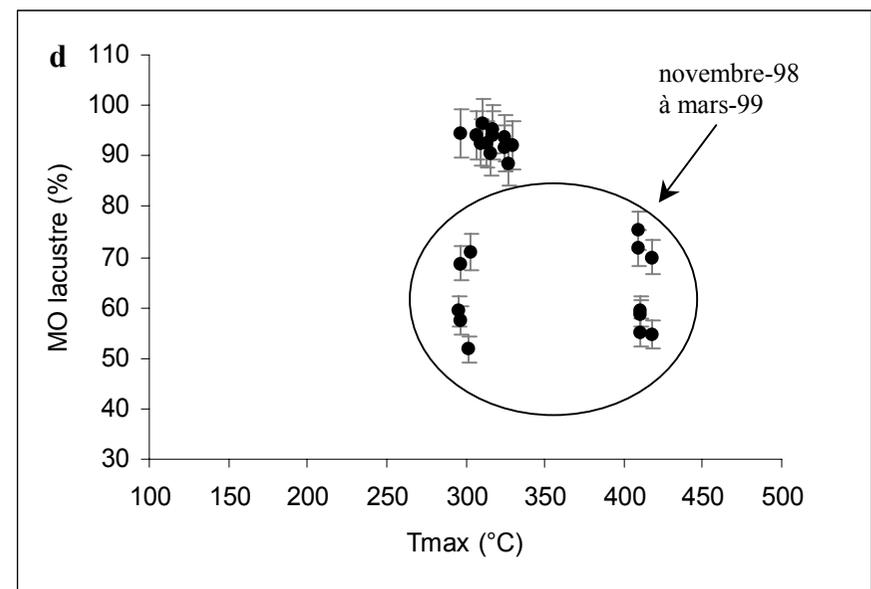
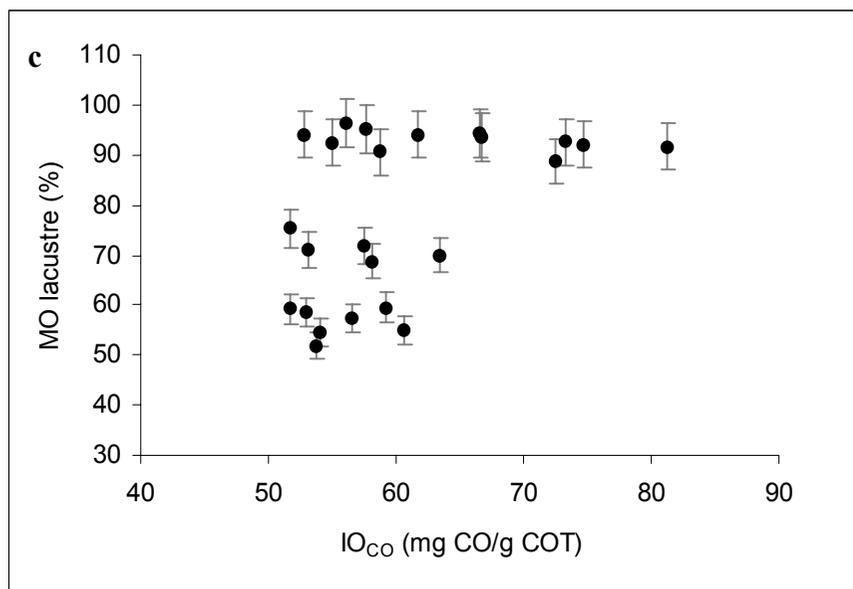
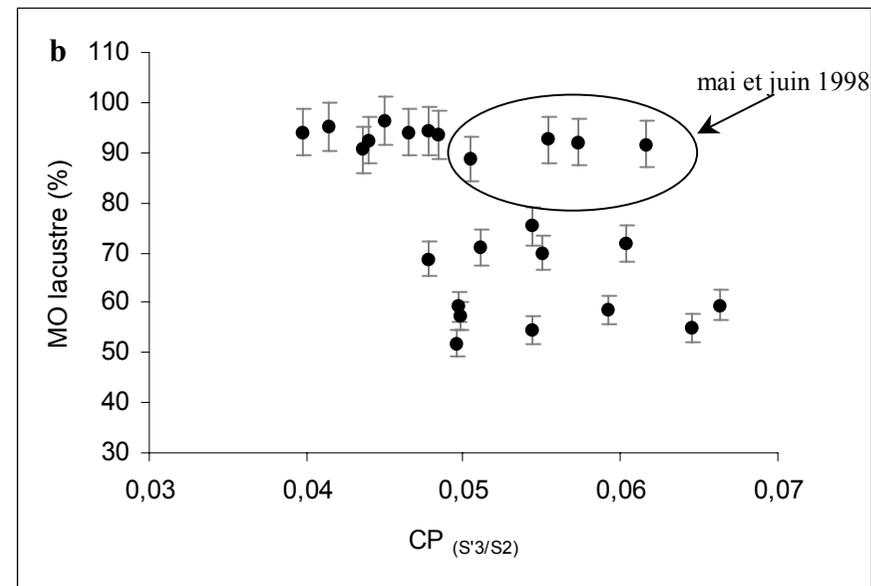
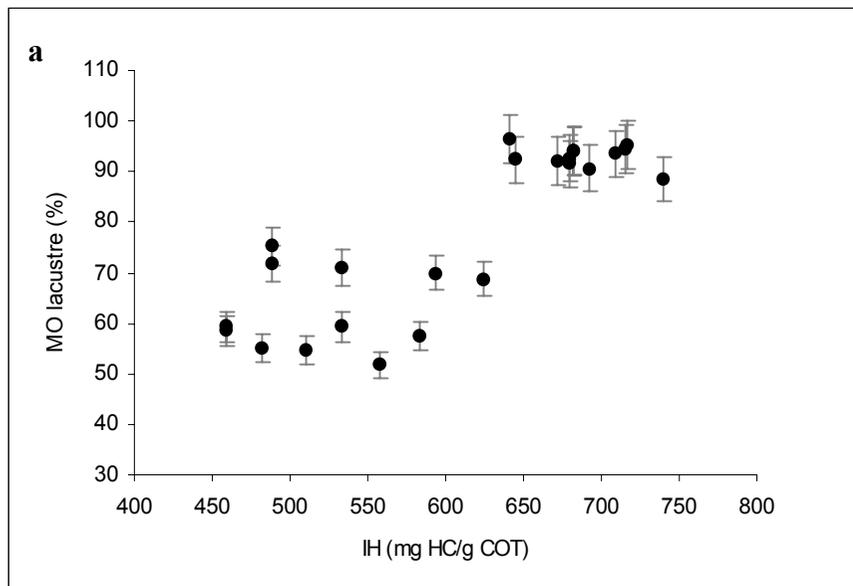


Fig.22 : Relation entre la quantité relative, pétrographiques (palynofaciès) des MO lacustres et les paramètres géochimiques qualitatifs déterminés par pyrolyse RE; (a) IH, (b) $CP_{(S^3/S^2)}$, (c) IO_{CO} , (d) T_{max} .

b) Estimation des valeurs d'IH de la MO d'origine pédologique

Comme montré ci-dessus, l'IH est le paramètre géochimique qui est le plus sensible aux variations relatives entre les MO d'origine lacustre et terrestre. En tenant compte de cette observation, nous avons essayé d'estimer les valeurs d'IH théorique de la MO d'origine terrestre présente dans la colonne d'eau. Ce calcul est réalisé en confrontant les résultats des comptages pétrographiques avec les valeurs d'IH. L'estimation est réalisée sur la base de l'hypothèse selon laquelle 100% de MO lacustre ont un IH de ~ 700 mg HC/g.COT¹. En appliquant l'équation (1), il est possible de retrouver une valeur théorique d'IH pour la MO terrestre.

$$(1) \quad IH = (\% \text{ MO lacustre} * IH \text{ lacustre}) + (\% \text{ MO terrestre} * IH \text{ terrestre})$$

$$\Leftrightarrow IH \text{ terrestre} = (IH - (\% \text{ MO lacustre} * IH \text{ lacustre})) / (\% \text{ MO terrestre})$$

IH terrestre : IH théorique de 100% de MO terrestre

IH lacustre : IH théorique de 100% de MO lacustre, ~ 700 mg HC/g COT

IH : IH réel mesuré

Les valeurs d'IH théorique terrestre sont représentées dans le Tab.4 et sont comprises entre 105 et 460 mg HC/g COT. Les incertitudes sont importantes; on remarquera par exemple que les valeurs anormales puisque négatives d'IH terrestre théorique pour le mois de décembre. Bien que les imprécisions soient grandes, l'IH terrestre théorique tend à augmenter corrélativement au rapport entre les LC-T sur la totalité de la MO pédologique (Fig.23). Nous avons également reporté sur la Fig.23 les plages de valeurs en IH et LC-T/MO-pédologique observées dans les horizons A0 et A1 des sols du BV (**Chap.II**). Nous avons vu dans le **chap.II** que la dégradation de la MO des sols entre les horizons A0 et A1 se signe par une diminution de l'IH et des particules LC-T par rapport aux autres MO pédologiques.

Dans les sédiments de trappe, les échantillons les moins hydrogénés ont des caractéristiques pétrographiques proches des horizons A1 des sols (Fig.23). La majeure partie des autres échantillons ont des IH compris entre 300 et 460 mg HC/g. COT, ce qui correspond aux valeurs observées dans les horizons A0 des sols. Pourtant, quatre de ces échantillons présentent des rapports LC-T/MO-pédologiques inférieurs à ceux observés dans les horizons A0 des sols. En première approximation, nous pouvons imaginer que ces différences de signatures entre les paramètres géochimiques et pétrographiques sont liées à des problèmes de dégradation durant le transport de la MO terrestre des sols vers le lac. Si cela est le cas, la dégradation n'affecte pas la qualité hydrogénée de la MO mais uniquement sa microstructure, ce qui est difficile à admettre. En effet, cela reviendrait à dire que la MO dégradée des horizons A1 des sols s'enrichit en fonction hydrogène durant leur transport vers la cuvette lacustre. Ce résultat serait opposé

à ce qui est observé dans les processus de dégradation supergène de la MO (**Chap.I**). En réalité, nous pensons qu'au moins pour les échantillons cerclés sur la Fig.23, l'IH est légèrement surestimé. L'exagération de l'IH sur ces échantillons provient probablement d'une sous-estimation de la part relative en MO lacustre dans les palynofaciès. Ce fait peut être illustré par les **photos b et b'** prises sous lumière UV qui laissent apparaître des proportions de MO lacustre plus importantes qu'en lumière naturelle transmise, observation à partir desquelles sont réalisés les comptages. Associé à cette incertitude sur la quantité précise de MO lacustre, s'ajoute notre méconnaissance des valeurs d'IH des particules opaques (PO) issues des pollutions anthropiques.

Quoiqu'il en soit, même si les IH théoriques pédologiques sont légèrement sur-évalués, ces valeurs importantes indiquent qu'entre le sol et la cuvette lacustre, la dégradation géochimique a été très limitée. Autrement dit, nous n'observons pas obligatoirement une dégradation de la MO d'origine terrestre durant son transit du BV vers le lac, et cela, que ce soit d'un point de vue pétrographique ou géochimique.

En résumé, on retiendra que l'on observe une bonne relation entre les paramètres géochimiques, que sont l'IH et le CP_{S^3/S^2} et les comptages pétrographiques. Les dispersions que l'on peut observer sont liées d'une part à l'hétérogénéité géochimique des différentes MO en particulier d'origine pédologique (chap. II), et d'autre part, à la grande différence entre les deux méthodes d'analyse². Toutefois ces observations montrent qu'il est possible d'identifier, en termes d'allochtonie et d'autochtonie, les variations quantitatives organiques à l'aide des seuls indices géochimiques (IH et $CP_{(S^3/S^2)}$, Fig.24).

L'IH semble plus sensible aux variations relatives entre MO lacustre et terrestre, ce qui nous a permis, à l'aide des résultats pétrographiques, de réaliser une estimation théorique de l'IH de la MO terrestre. Ces résultats montrent que la qualité de la MO issue du BV n'est pas forcément altérée durant son transport vers le lac, que ce soit d'un point de vue géochimique (IH) ou textural (microscopie optique).

Dans les sédiments de la carotte LA 13 (Chap.III-3), ces relations entre paramètres géochimiques et pétrographiques serviront de base à la quantification des MO allochtones et autochtones et cela, en continu et à haute résolution tout au long du profil sédimentaire.

¹ Les échantillons contenant entre 90 et 100% de MO lacustre ont des IH compris entre 650 et 750 mg HC/g COT. Nous avons pris comme valeurs d'IH référence la médiane entre ces valeurs, soit 700 mg HC/g COT.

² Aux incertitudes liées à la quantification pétrographique, il faut ajouter le fait que l'on analyse uniquement la MO particulaire visible à l'échelle du microscope optique, et que cette estimation relative ne tient pas compte des volumes des particules, ni des densités de carbone des différentes particules organiques.

dates d'entrées	dates de sorties	profondeurs d'eau (m)	IH réel	IH MO terrestre théorique	σ positif	σ négatif
9-oct-98	6-nov-98	20	624	457	105	95
9-oct-98	6-nov-98	46	583	426	72	65
6-nov-98	14-déc-98	20	558	405	61	55
6-nov-98	14-déc-98	46	511	283	59	53
14-déc-98	15-janv-99	20	489	-54	92	83
14-déc-98	15-janv-99	46	488	-156	104	94
15-janv-99	25-févr-99	20	483	217	56	51
15-janv-99	25-févr-99	46	459	120	58	53
25-févr-99	29-mars-99	20	533	290	69	62
25-févr-99	29-mars-99	46	459	105	59	54
29-mars-99	30-avr-99	20	534	129	97	87
29-mars-99	30-avr-99	46	593	344	104	94

Tab.4 : Calcul de l'IH théorique de la MO terrestre dans les trappes à sédiments, durant l'automne-hiver 1998-99. Les résultats des cellules grisées ne sont pas cohérents et ont été écartés.

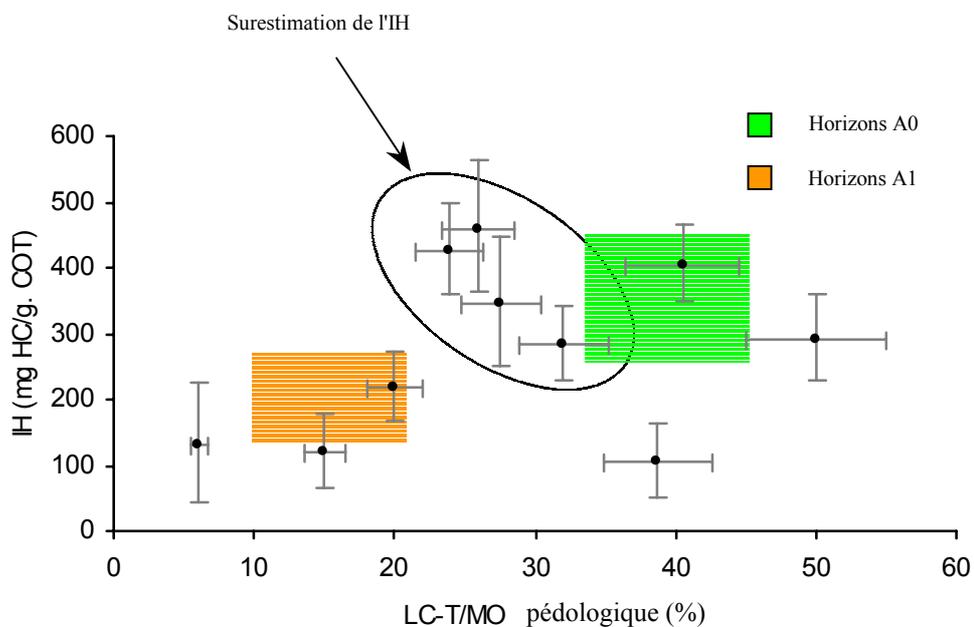


Fig.23 : Comparaison de l'IH théorique de la MO terrestre et du rapport LC-T/MO pédologique dans les trappes à sédiments, durant l'automne-hiver 1998-99. Les particules opaques (PO) n'ont pas été prises en compte dans le calcul de la MO pédologique.

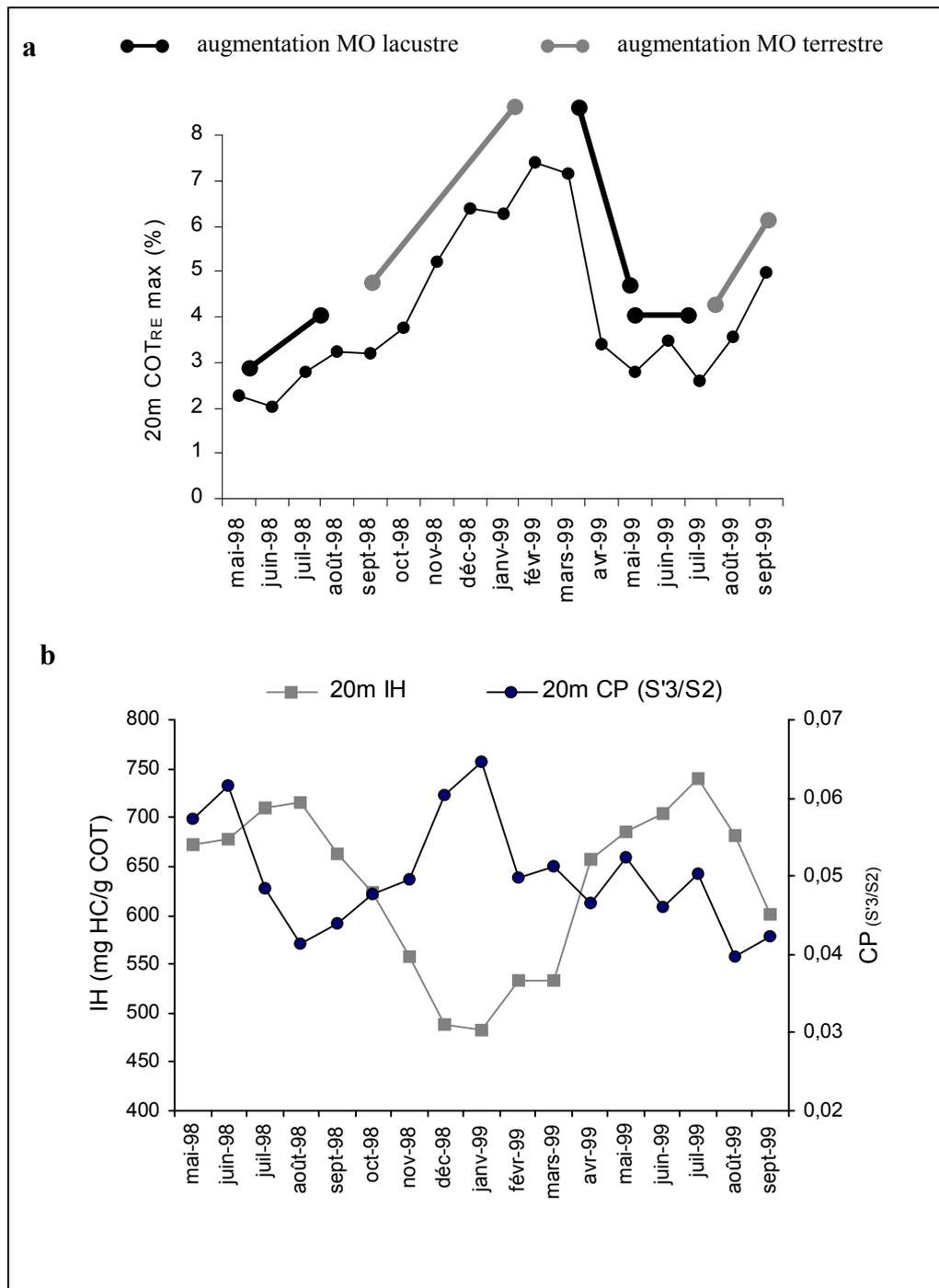


Fig.24 : Relation entre les variations relatives des MO lacustres et terrestres en fonction des concentrations du COT_{RE} (a) dans les trappes à 20m. Les variations relatives des MO sont déterminées en fonction de l'IH et le CP_(S₃/S₂) (b) :

- l'IH diminue et le CP augmente impliquant une augmentation relative des apports terrestres,
- l'IH augmente et le CP diminue impliquant une augmentation relative des apports lacustres.

III-2-4-2 Evolution quantitative des flux particulaires, des flux de carbonates et de matière organique

La détermination des flux a été réalisée à partir des données collectées par l'Institut Forel entre mai-98 et mars-99 (Tab. 5, 6 et 7). Les flux de carbonates et de carbone organique ont été calculés sur la base des données déterminées par pyrolyse RE ($\text{CaCO}_{3(\text{RE})}$, COT_{RE}). Les flux de MO lacustre et terrestre sont des estimations réalisées à partir des comptages sur palynofaciès³.

	Flux Particule Total F_{PT}	Flux $\text{CaCO}_{3(\text{RE})}$ F_{Ca}	Fux COT_{RE} F_{COT}	Flux MO lacustre F_{La}	Flux MO terrestre F_{Te}
Flux mensuel ($\text{g}/\text{m}^2\text{j}$)	$m_{\text{PT}} / (\text{S} \cdot \text{t})$	$F_{\text{PT}} \cdot \text{CaCO}_{3(\text{RE})}$	$F_{\text{PT}} \cdot \text{COT}_{\text{RE}}$	$F_{\text{COT}} \cdot \text{MO lacustre}$	$F_{\text{COT}} \cdot \text{MO terrestre}$
Flux annuel ($\text{g}/\text{m}^2\text{an}$)	$(\sum m_{\text{PT}} / (\sum \text{t} \cdot \text{S})) \cdot 365$	$(\sum m_{\text{Ca}} / (\sum \text{t} \cdot \text{S})) \cdot 365$	$(\sum m_{\text{COT}} / (\sum \text{t} \cdot \text{S})) \cdot 365$	$(\sum m_{\text{La}} / (\sum \text{t} \cdot \text{S})) \cdot 365$	$(\sum m_{\text{Te}} / (\sum \text{t} \cdot \text{S})) \cdot 365$
			Incertitude relative (%)	+/- 5	+/- 5

Tab.5 : Calcul des flux mensuels et annuels des différentes fractions. m = masse en g; S = la surface de prélèvement en m^2 ; t = le temps en j; $m_x = m_{\text{PT}} \cdot x$, x étant le pourcentage de la fraction considérée.

a) Évolutions saisonnière et annuelle

L'essentiel des flux particulaires et des flux de carbonates est produit durant la période estivale (Tab. 6, Fig.25a et b), ces flux présentent des valeurs maximales au mois de juin 1998 (respectivement à 20m : 5,418 et 3,613 $\text{g}/\text{m}^2\text{j}$) et minimales aux mois de décembre et février 1999 (respectivement à 20m : 0,618 et 0,232 $\text{g}/\text{m}^2\text{j}$). La moyenne annuelle à 20m de ces flux est de 714,2 $\text{g}/\text{m}^2\text{an}$ pour les particules et de 453,1 $\text{g}/\text{m}^2\text{an}$ pour les carbonates (Tab.7).

Les flux de carbone organique suivent la même tendance mais la différence quantitative entre périodes estivale et hivernale est moins importante (Tab.6, Fig.25c). Ces flux présentent des maximums à 20m aux mois de juin et juillet 1998 ($\approx 0,11 \text{ g}/\text{m}^2\text{j}$) et des minimums en octobre, novembre et décembre 1998 ($\approx 0,04 \text{ g}/\text{m}^2\text{j}$). Le flux annuel moyen à 20m est de 23,9 $\text{g}/\text{m}^2\text{an}$ et se répartit entre le flux de MO lacustre (19,1 $\text{g}/\text{m}^2\text{an}$) et terrestre (4,8 $\text{g}/\text{m}^2\text{an}$) soit quatre fois plus de MO lacustre (Tab.7). Comme pour le carbone organique et les carbonates, les flux de MO lacustre sont maximums pendant l'été (Fig.26a), tandis que les apports en MO terrestres sont les plus importants pendant l'automne-hiver (Fig.26b). Les flux de carbonates et de MO lacustre sont corrélés, ce qui n'est pas le cas quand on compare les flux de carbonates et de MO terrestre (Fig.27b). Cette dernière observation confirme la nature essentiellement bio-induite des carbonates, qui avait été montrée dans les sédiments holocènes

³ Pour que le calcul des flux de MO terrestre et lacustre soit exact, il serait nécessaire de déterminer la densité de carbone de chaque particule. Ces mesures, difficilement réalisables analytiquement n'ont pas été faites dans cette étude. Néanmoins, nous postulons que pour un même type de particule la densité de carbone est identique. Par conséquent les variations de flux sont représentatives de ce qui se passe dans la réalité.

du Grand Lac (Manalt, 1998). On remarquera également que l'anti-corrélation observée entre les concentrations en CaCO_3 et COT se transforme en corrélation quand on considère les flux (Fig.27a).

dates d'entrées	dates de sorties	profondeur (m)	Flux de Particules Total (g/m ² j)	Flux de CaCO _{3(RE)} (g/m ² j)	Flux de COT _{RE} (g/m ² j)	Flux de MO lacustre (g/m ² j)	Flux de MO terrestre (g/m ² j)
7-mai-98	11-juin-98	20	3,221	2,036	0,073	0,0674	0,0058
7-mai-98	11-juin-98	46	2,983	1,851	0,087	0,0806	0,0066
11-juin-98	10-juil-98	20	5,418	3,613	0,110	0,1011	0,0092
11-juin-98	10-juil-98	46	5,255	3,694	0,114	0,1059	0,0085
10-juil-98	6-août-98	20	4,006	2,877	0,111	0,1042	0,0072
10-juil-98	6-août-98	46	3,362	2,317	0,089	0,0836	0,0052
6-août-98	11-sept-98	20	3,247	2,183	0,104	0,0994	0,0050
6-août-98	11-sept-98	46	3,254	2,233	0,095	0,0862	0,0089
11-sept-98	9-oct-98	20	1,646	1,101	0,053	0,0433*	0,0095*
11-sept-98	9-oct-98	46	1,822	1,232	0,065	0,0480*	0,0169*
9-oct-98	6-nov-98	20	1,016	0,710	0,038	0,0262	0,0119
9-oct-98	6-nov-98	46	1,073	0,650	0,042	0,0241	0,0179
6-nov-98	14-déc-98	20	0,818	0,454	0,043	0,0221	0,0205
6-nov-98	14-déc-98	46	0,999	0,594	0,044	0,0241	0,0201
14-déc-98	15-janv-99	20	0,618	0,324	0,039	0,0284	0,0111
14-déc-98	15-janv-99	46	0,848	0,475	0,052	0,0388	0,0128
15-janv-99	25-févr-99	20	0,797	0,455	0,050	0,0274	0,0224
15-janv-99	25-févr-99	46	1,043	0,564	0,058	0,0341	0,0242
25-févr-99	29-mars-99	20	0,739	0,232	0,055	0,0324	0,0223
25-févr-99	29-mars-99	46	1,276	0,464	0,062	0,0369	0,0252
29-mars-99	30-avr-99	20	0,746	0,238	0,053	0,0379	0,0155
29-mars-99	30-avr-99	46	0,967	0,401	0,051	0,0356	0,0153
Incertitude relative (%)						+/- 5	+/- 5

Tab.6 : Flux mensuels de Particules Total, de CaCO_{3(RE)}, COT_{RE} et des fractions lacustre et terrestre de MO, déterminés dans les trappes à sédiments. Les flux marqués par une astérisque * pour le mois de septembre-octobre 1998 sont des valeurs moyennes entre août et novembre 1998.

	Flux annuel de particule (g/m ² an)	Flux annuel de CaCO _{3(RE)} min (g/m ² an)	Flux annuel de COT _{RE} max (g/m ² an)	Flux annuel de MO lacustre (g/m ² an)	Flux annuel de MO terrestre (g/m ² an)
20m	714,2	453,1	23,9	19,1 +/- 0,96	4,8 +/- 0,24
46m	739,6	465,2	25,0	19,5 +/- 0,98	5,5 +/- 0,27
Δ absolue 46-20m	25,4	12,1	1,1	0,4 +/- 1,93	0,7 +/- 0,51
Δ relatif 46-20m (%/20m)	3,6	2,7	4,5	2,1 +/- 10	14,0 +/- 10

Tab.7 : Flux annuels de particule Total, de CaCO_{3(RE)}, COT_{RE} et des fractions lacustre et terrestre de MO, déterminés dans les trappes à sédiments.

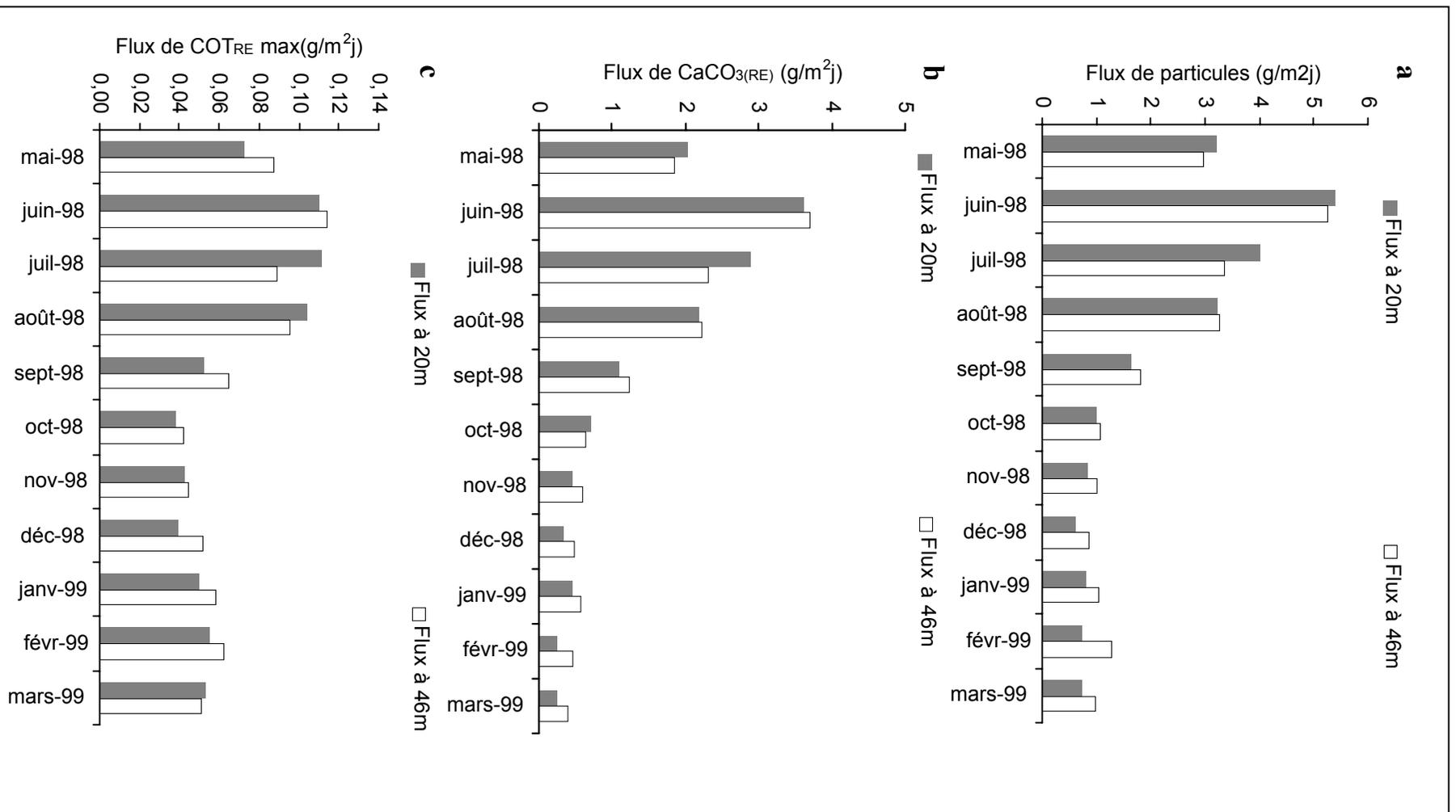


Fig.25 : Flux mensuels à 20m et 46m, de particules (a), de CaCO_{3(RE)} (b), et COT_{RE} (c).

v

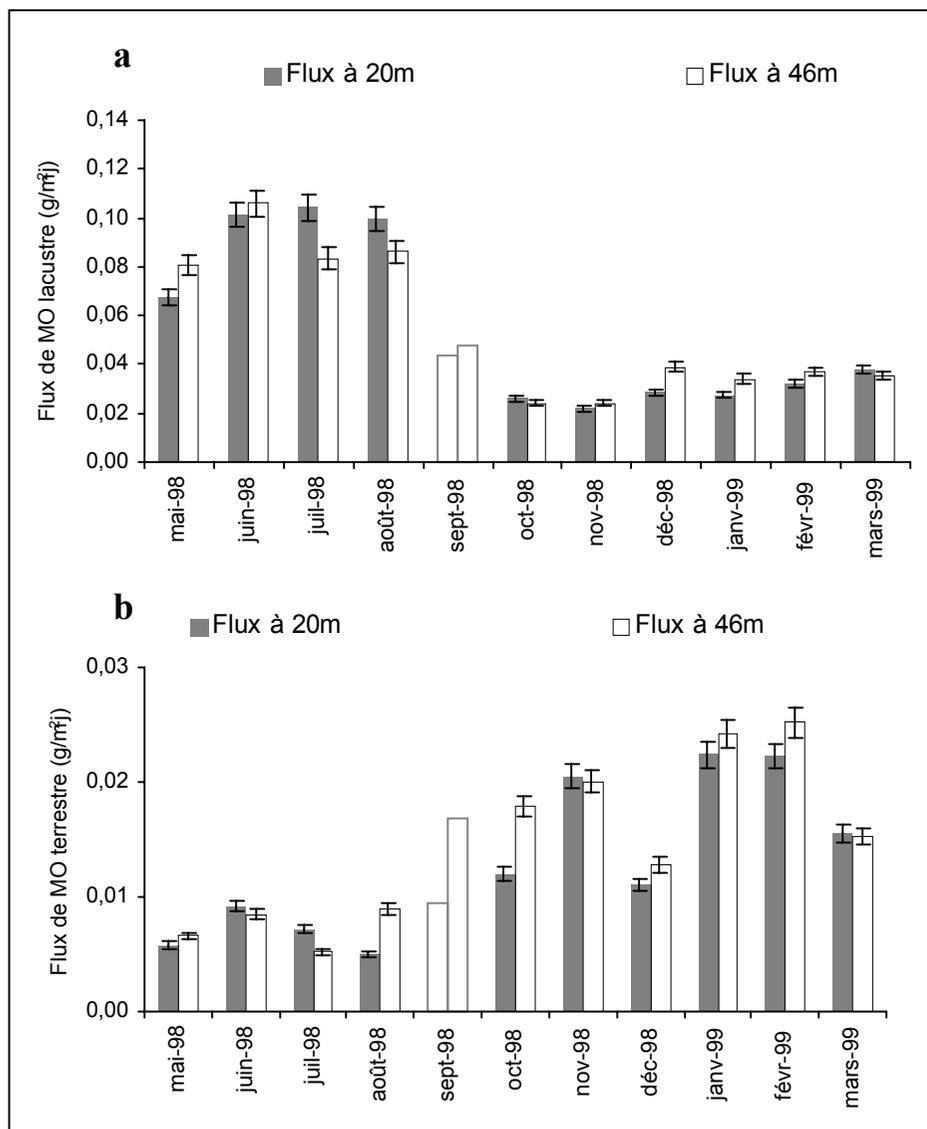


Fig.26 : Flux mensuels à 20m et 46m, des fractions lacustres (a) et terrestres (b) de MO. Les flux mensuels laissés en blanc pour le mois de septembre-octobre 1998 sont des valeurs moyennes calculées entre août et novembre 1998.

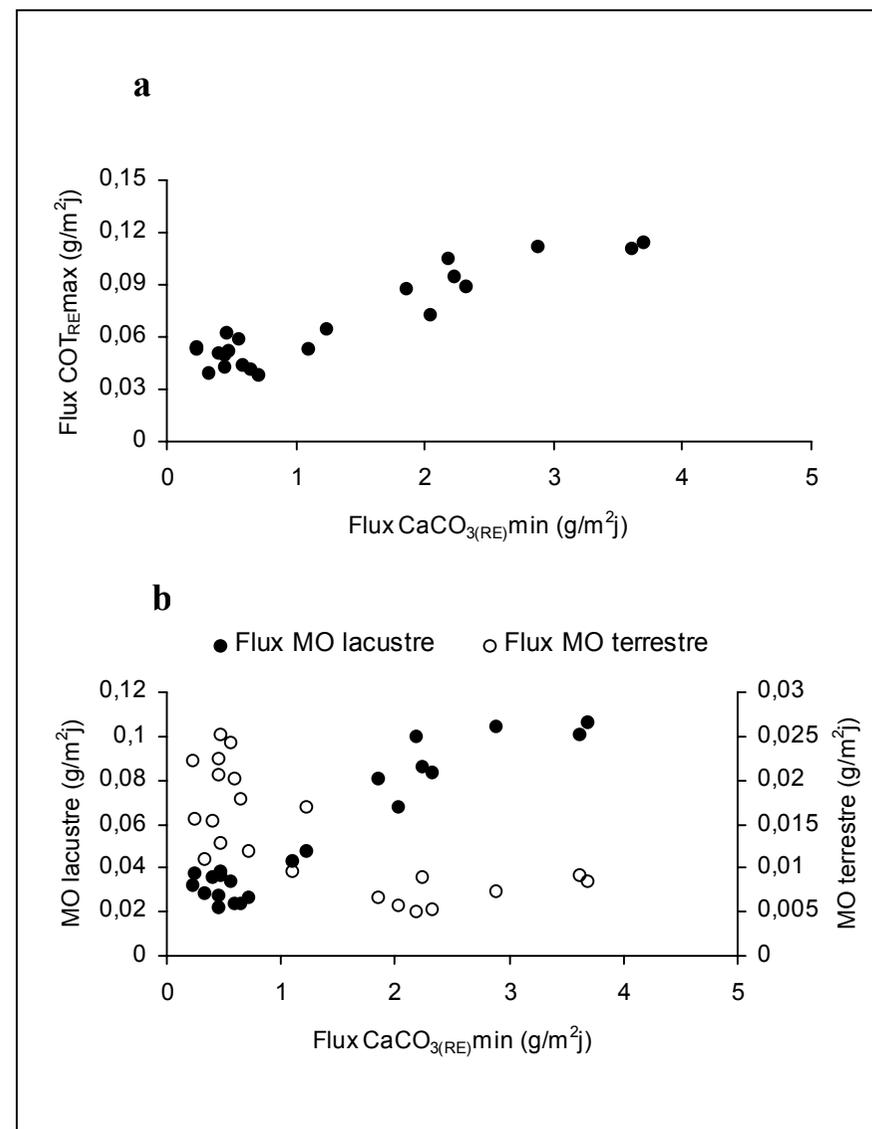


Fig.27 : Relation entre (a) les flux mensuels en CaCO_{3(RE)} et le COT_{RE} et (b) le CaCO_{3(RE)} min et les flux de MO terrestre et lacustre

b) Évolution dans la colonne d'eau

L'évolution des flux de matière dans la colonne d'eau a été approchée en considérant la différence (Δ) entre flux de matière à 46m et flux de matière à 20m, exprimée en % par rapport au flux à 20m ($\%_{20m}$). Si le flux à 20m est plus important qu'à 46m, cette valeur Δ est donc négative, on parlera de pertes en profondeur; inversement, si le flux à 46m est plus important qu'à 20m, cette valeur Δ devient positive et on parlera alors d'excédents en profondeur. Cette valeur est présentée sur les Fig.28 et 29 sous la forme 46m-20m ($\%_{20m}$, g/m^2j ou g/m^2an).

L'évolution annuelle de ce paramètre montre que pendant la période estivale, on observe une légère perte en profondeur au niveau des flux de particules et de carbonates, avec un maximum autour de -10% en juillet-99 (Fig.28a et b). En revanche, au cours de l'automne-hiver 1998-99, on observe des flux excédentaires, supérieurs à +100 % pour les carbonates en février-99 (>+60 % pour les flux particulaires, Fig.28b). Les flux de carbone organique obéissent à la même logique avec toutefois pour la période automne-hiver 1998-99 des flux excédentaires en profondeur légèrement inférieurs (maximum de +40 % en décembre-99) à ceux observés pour les flux particulaires et les flux de carbonates (Fig.28c). Les variations des flux de MO lacustre (Fig.29a) dans la colonne d'eau se superposent presque parfaitement aux différences de flux de COT (Fig.28c). Il n'en est pas de même en ce qui concerne les flux de MO terrestre où l'on observe un excédent très net en août et octobre 1998 (respectivement $\Delta = +80$ et $+50$ %, Fig.29b). En ce qui concerne l'hiver 1998-99, les flux excédentaires de MO terrestre sont moins importants que ceux observés sur l'ensemble des autres constituants. De plus, si l'on tient compte des incertitudes, les variations de flux de MO terrestre pendant cette période hivernale pourraient être proches ou égales de zéro.

L'un des problèmes rencontrés pour interpréter ces variations de flux mensuels dans la colonne d'eau, est lié à la dynamique de sédimentation des particules venant de l'épilimnion. En effet, si la vitesse de sédimentation est suffisamment lente, une particule exportée de l'épilimnion peut mettre plus de temps à arriver sur le fond que la durée d'exposition des trappes. Il en découle un retard sur la sédimentation qui peut avoir pour conséquence dans un premier temps, une perte de matière en profondeur, puis à l'inverse, dans les mois suivants, un excédent. La solution classiquement utilisée pour pallier ce problème et d'annuler ce retard à la sédimentation en raisonnant sur les flux annuels. Le Tab.7 et la Fig.30 montrent que le bilan annuel dans la colonne d'eau est positif et correspond à un excédent total de +3,6 % (soit 25,4 g/m^2an). L'enrichissement n'est pas réparti de façon homogène sur les autres fractions, puisqu'on observe pour les carbonates un enrichissement légèrement inférieur, $\Delta = +2,7$ % (soit 12,1 g/m^2an) tandis qu'il est plus important pour le carbone organique, $\Delta = +4,5$ % (soit 1,1 g/m^2an). C'est dans les fractions organiques que l'on trouve les plus grandes différences puisque l'essentiel de l'enrichissement observé en carbone organique correspond à une augmentation des flux annuels en MO terrestre de +14 % (25,4 g/m^2an) contre seulement +2,1 % (0,4 g/m^2an) pour la MO lacustre, avec toutefois dans ce dernier cas, une incertitude qui peut faire pencher l'excédent en perte (Tab.7, Fig.30).

Quoi qu'il en soit, on observe annuellement, aux valeurs d'incertitudes près, un excédent de matière à 46m quelles que soient les fractions observées. Cet enrichissement se signe par des apports relatifs en particules allochtones minérales et organiques plus élevés que leurs homologues autochtones. Ce constat implique l'existence d'apports provenant, (1) du remaniement des sédiments de fonds et/ou (2) du transit latéral de particules détritiques entre les deux profondeurs de trappes. Ces apports "externes" (ne passant pas par le piège à 20m) peuvent s'accompagner dans le premier cas, d'une remise en suspension de minéraux carbonatés, silico-clastiques mais également de MO lacustre et terrestre; dans le deuxième cas, d'apports allochtones pouvant être de même nature à l'exception de la MO lacustre, dont l'excédent ne peut provenir que du remaniement des sédiments superficiels lacustres.

Toutefois, à ce système d'enrichissement particulière des sédiments de fond vient se soustraire les flux de dissolution des carbonates et de minéralisation de la MO dans la colonne d'eau. Il n'est pas aberrant d'estimer que l'essentiel de la minéralisation de la MO affecte presque uniquement la MO lacustre, plus labile que la MO terrestre. De ce fait, seule la re-mobilisation des sédiments superficiels peut annuler en termes de bilan l'effet d'une éventuelle minéralisation de la MO lacustre dans la colonne d'eau.

Un des objectifs de cette étude étant de quantifier la minéralisation de la MO dans la colonne d'eau, il apparaît indispensable, d'estimer les flux de MO provenant du remaniement des sédiments superficiels lacustres, s'ils existent. Nous ne disposons d'aucune analyse sur les sédiments de fond superficiels du Grand Lac, de sorte qu'il n'est pas possible de quantifier les flux de remobilisation des sédiments de fond. Malgré cela, moyennant quelques hypothèses, il est possible en utilisant les marqueurs organiques de déterminer si cette re-mobilisation est ou n'est pas prépondérante.

S'il existe des remises en suspension de MO sédimentaire, cela implique qu'une part de l'excédent du flux organique a les caractéristiques des MO des sédiments superficiels. Nous pouvons estimer que leur composition organique se rapproche de celle déterminée annuellement dans les trappes à 46m. Cette hypothèse implique, que le rapport des MO lacustre/terrestre dans les sédiments superficiels devrait se situer autour de 3,5 (Flux lacustre/terrestre annuel à 46m, Tab.7). Si on tient compte également d'une dégradation préférentielle de la MO lacustre dans les premiers centimètres du sédiment, on peut estimer que ce rapport de 3,5 est maximal dans la MO remise en suspension. D'autant que dans la colonne d'eau, l'influence éventuelle des apports organiques latéraux en MO terrestre ne peut que diminuer ce rapport. A titre de comparaison, le rapport lacustre/terrestre dans les sédiments superficiels du Petit Lac d'Annecy se situe autour de 1 (Chap. III-3).

Durant les mois d'hiver (mai et décembre 1998, janvier et février 1999), où il y a la fois un enrichissement des MO lacustres et terrestres, le rapport lacustre/terrestre des excédents est au moins égal à cette valeur de 3,5 (Δ 46-20m lacustre/terrestre, Tab.8, Fig.31). Le seul moyen d'expliquer cet excédent en MO lacustre est d'admettre qu'elles proviennent pour l'essentiel de la production dans la colonne d'eau des mois précédents. De plus, le rapport lacustre/terrestre des excédents durant les mois de février et mars 1999 correspond aux valeurs observées à 20m durant le mois précédent (Tab.8, Fig.31).

dates d'entrées	dates de sorties	Δ 46-20m lacustre/terrestre	20m lacustre/terrestre
7-mai-98	11-juin-98	16,3 +/- 21,7	11,6 +/- 1,2
14-déc-98	15-janv-99	6,1 +/- 6,1	2,6 +/- 0,3
15-janv-99	25-févr-99	3,8 +/- 6,7	1,2 +/- 0,1
25-févr-99	29-mars-99	1,5 +/- 2,5	1,5 +/- 0,1

Tab.8 : Rapport lacustre/terrestre du Δ 46-20m et de la MO correspondante à 20m, calculé pour les mois où on observe simultanément un enrichissement à 46m en MO lacustre et terrestre

Bien que les incertitudes sur les mesures et l'estimation du rapport lacustre/terrestre des sédiments de fond soient très grandes, il apparaît que la remise en suspension des MO lacustres sédimentaires est peu importante. Dans ce cas, il ne peut exister d'excédent annuel en MO lacustre. Il en découle que l'augmentation annuelle de 2,1 %/20m en flux de MO lacustre est sur-estimé et en tenant compte des barres d'erreurs, la minéralisation annuelle devrait être comprise entre 0 et 7,9% (les 2,1%/20m annuel auquel on soustrait l'incertitude négative, soit 2,1–10% /20m). Cependant il faut signaler que selon certains auteurs, 70 à 80 % de la minéralisation de la MO se produit dans l'épilimnion (Stabel & Tilzer, 1981; Polli & Simona, 1992). A ce bilan de perte s'ajoute la minéralisation de la MO au niveau de l'interface eau-sédiment. A titre d'exemple, Hofmann (1996) et Hofmann *et al.* (2001) et montre que la minéralisation de la MO entre 30m et 90m dans le lac Lugano est d'environ 6% pour un flux annuel à 30m de 58 g/m²an. Elle remarque également que la minéralisation de la MO est plus importante proche du fond (278m) que dans toute la colonne d'eau.

Cela implique également, que d'un point de vue mensuel, les pertes observées à 20m durant la période estivale 1998 sont entièrement compensées par un enrichissement à 46m durant l'hiver 1999. Ces décalages temporels seraient liés à des vitesses de sédimentation relativement lentes des MO lacustres. En ce qui concerne la MO terrestre, l'enrichissement annuel du flux observé à 46m, de 14%/20m (± 10) provient uniquement des apports détritiques latéraux. Ces enrichissements latéraux sont essentiellement limités à la fin de l'été et au début de l'automne 1998, mais peuvent être augmentés, *via* un décalage dans la sédimentation, de MO allochtone provenant des mois précédents (bilan de perte en MO terrestre durant les mois de juin, juillet et août 1998).

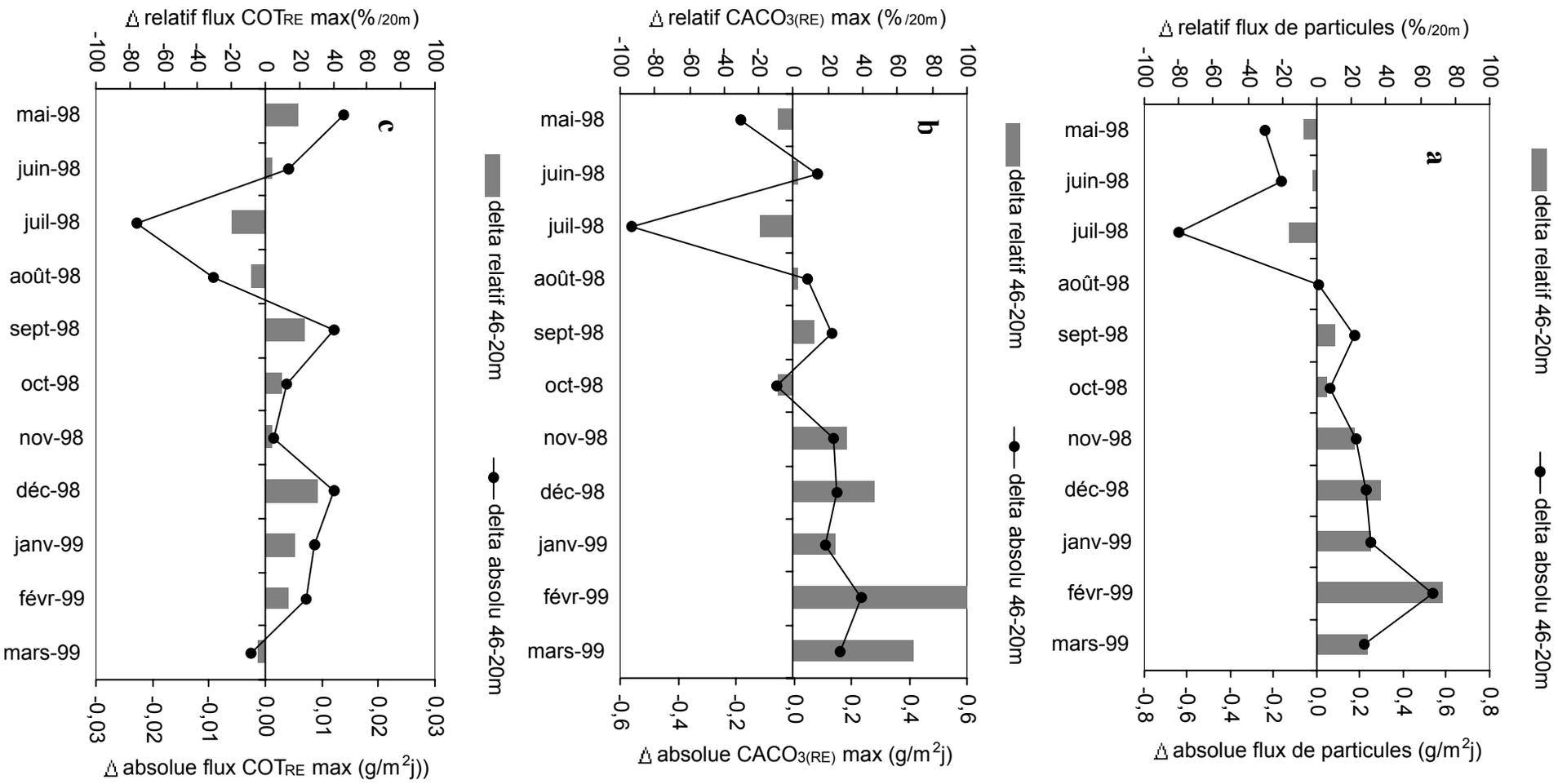


Fig.28 : Δ 46-20m mensuels des flux de particule (a), de CaCO_{3(RE)} (b), et COT_{RE} (c).

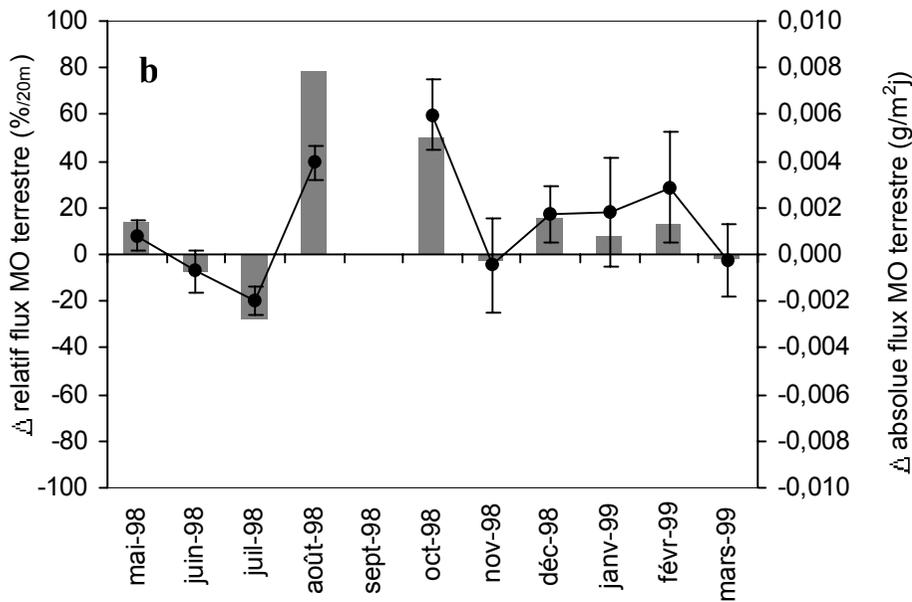
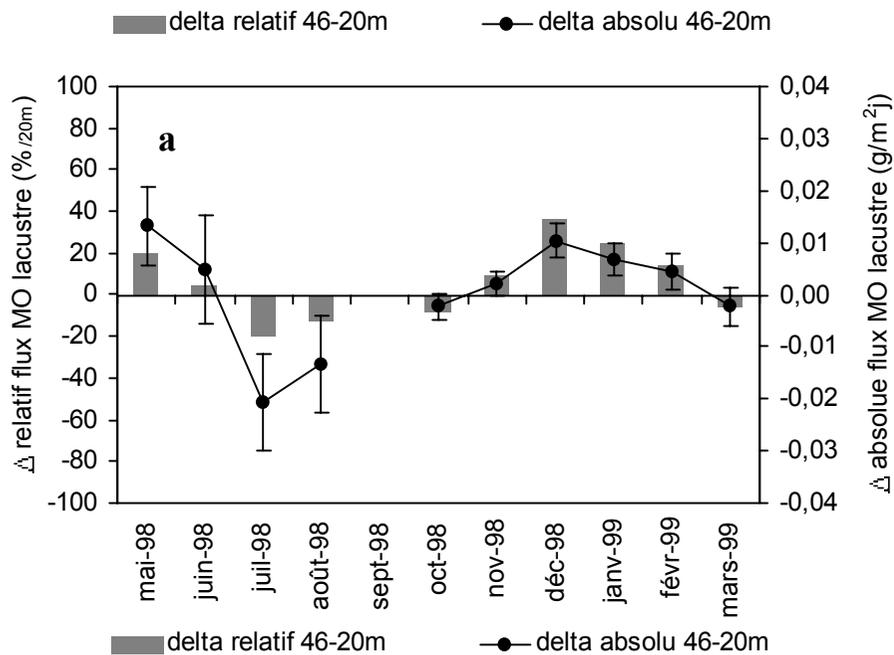


Fig.29 : Δ 46-20m mensuels des flux de MO lacustre (a) et terrestre (b),

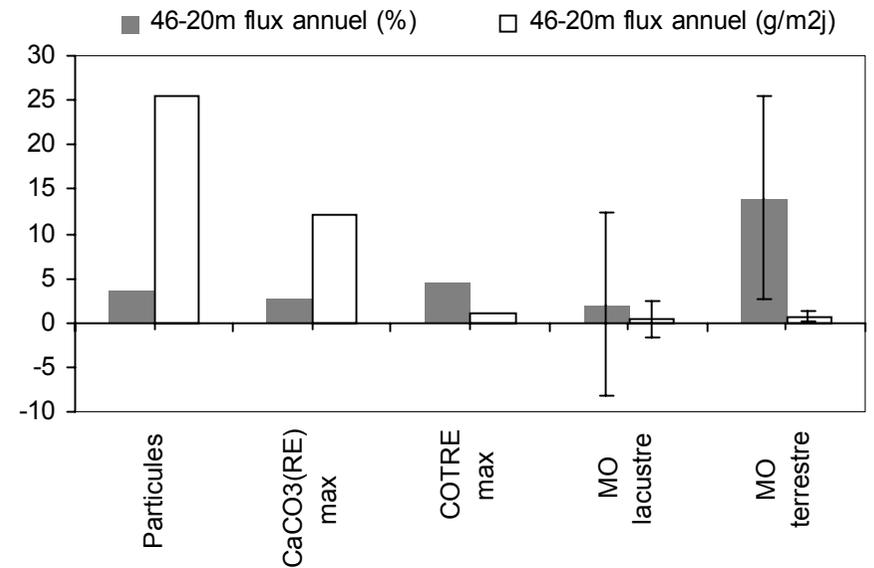


Fig.30 : Δ 46-20m annuels des flux de particule, de CaCO₃(RE) min, COTRE max, de MO lacustre (a) et terrestre (b),

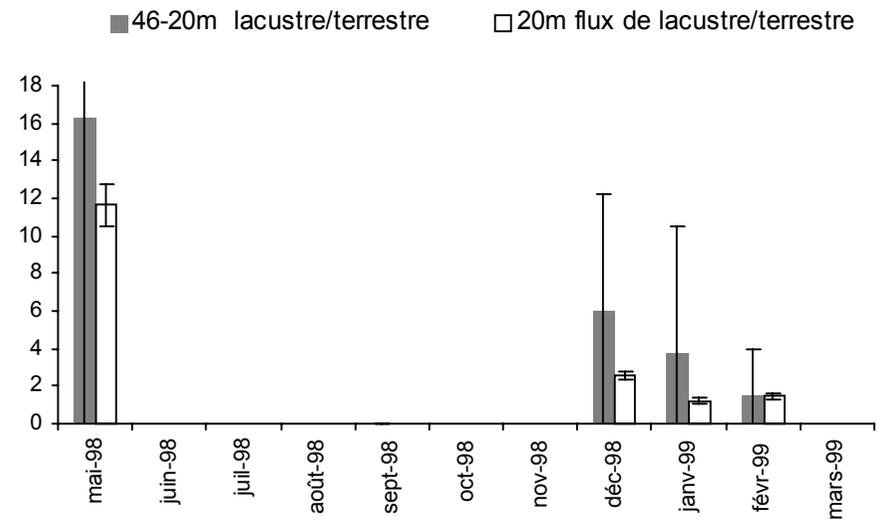


Fig.31 : lacustre/terrestre du Δ 46-20m et de la MO correspondante à 20m, calculés pour les mois où l'on observe simultanément un enrichissement à 46m de MO lacustre et terrestre

III-3- Les sédiments lacustres

III-3-1- Présentation de la carotte

La carotte LA 13 a été prélevée en 1997 au centre du Petit Lac à l'aide d'un carottier Küllenberg et présente une longueur de 814 cm. Un carottier pilote a permis d'extraire parallèlement les sédiments de surface sur une longueur de 70 cm. La comparaison directe des concentrations en COT (Fig.32) montre que le top de la carotte principale correspond à la cote de 39 cm des sédiments de surface, ce qui porte à 852 cm (814 cm + 38 cm) la longueur totale de la carotte sédimentaire.

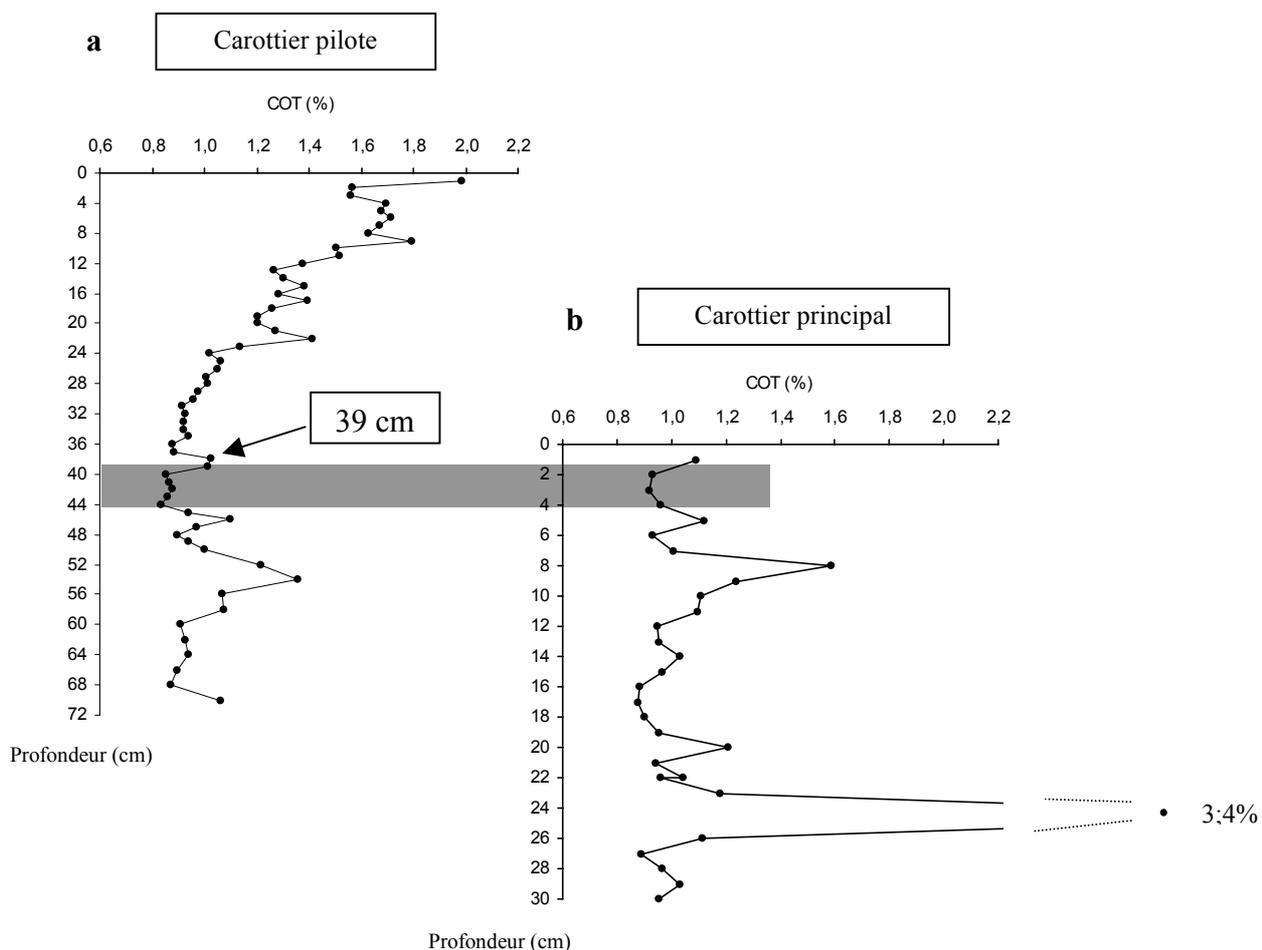


Fig.32 : Correspondance entre les teneurs en COT des sédiments du carottier pilote (a) et les sédiments du corps principal (b) de la carotte LA 13.

III-3-1-1- Lithologie

L'ensemble de la carotte est essentiellement composé de carbonates micritiques et présente une lamination infra-millimétrique entrecoupée par des événements détritiques dont la récurrence et l'épaisseur ont permis de différencier quatre lithozones (LZ, Fig.33).

La lithozone P1 (852 à 687 cm) ne présente pratiquement aucun événement détritique. La lamination générale peut être interrompue par des niveaux blancs très carbonatés (70%) inférieurs à 5 mm auxquels il faut également ajouter la présence importante de coquilles de *Pisidium*.

La lithozone P2 (687 à 353 cm) débute par un niveau turbiditique de 8 cm (photo w). L'ensemble de la lithozone est ponctué par des niveaux détritiques d'ordre centimétrique (photo t,u) riche en MO (Fig.6). Dans le premier mètre de la lithozone, les niveaux détritiques se caractérisent par une base non-érosive (Photo u). Cette particularité suggère une mise en place par des courants de surface ("overflow") ou en intrusion au niveau de la thermocline ("interflow" Fig.34). Cependant, ils peuvent également représenter des dépôts de levées de chenal. Au dessus, les événements détritiques à base érosive dominent largement (Photo.t) ce qui caractérise une mise en place par courants de fond (com. pers. E. Chapron).

La LZ P3 (353 à ~ 40 cm) débute également par un niveau turbiditique de quinze centimètres (Photo x). Elle se différencie de la LZ P2 par la présence d'événements détritiques plus nombreux mais en règle générale moins épais (<1 mm, Photo v) dont la base érosive ou non érosive est difficilement distinguable macroscopiquement. Elle a été découpée en trois sous-lithozones définies en fonction de leur abondance relative en événements détritiques. Du bas vers le haut, on observe successivement : un nombre important de niveaux détritiques (LZ P3a, 351 à ~250cm) suivi d'une diminution (LZ P3b, ~250-150 cm) puis de nouveau d'une augmentation (LZ P3c, ~150-50 cm). De plus, les concentrations en carbonates sont en moyenne moins importantes que dans la LZ P2, ce qui souligne une augmentation globale de la fraction siliciclastique détritique.

La lithozone P4 diffère radicalement des autres faciès puisque l'on y observe macroscopiquement aucune lamination générale ; il s'agit d'une boue noire ou *gyttia* riche en MO.

L'analyse minéralogique et l'étude des laminations est en cours d'achèvement par Achim Brauer (GFZ, Potsdam,). Les premiers résultats montrent que la fraction siliciclastique des événements détritiques est composée essentiellement de quartz et minoritairement d'argiles. De façon générale la fraction argileuse varie peu tout au long de la carotte et n'excède pas les 20%. La composition minéralogique des argiles n'est pas connue, mais il est possible de faire une analogie avec les études réalisées sur la grande carotte du Grand Lac¹ par Manalt *et al.*, 2001 et Manalt, 1998. Selon ces auteurs, les argiles présentent des proportions importantes de smectites et d'interstratifiés

¹ Il s'agit de la partie holocène terminale de la grande carotte nommée par les auteurs, sous-unité 3b. Les lamines correspondantes portent le nom de type 4 et/ou 5.

de la fraction authigène des sols. Ces études ont également mis en évidence que les laminations infra-millimétriques étaient issues de la décantation des carbonates dont la précipitation est bio-induite par la production algale dans l'épilimnion en particulier pendant les périodes de "bloom" printanier et estival.

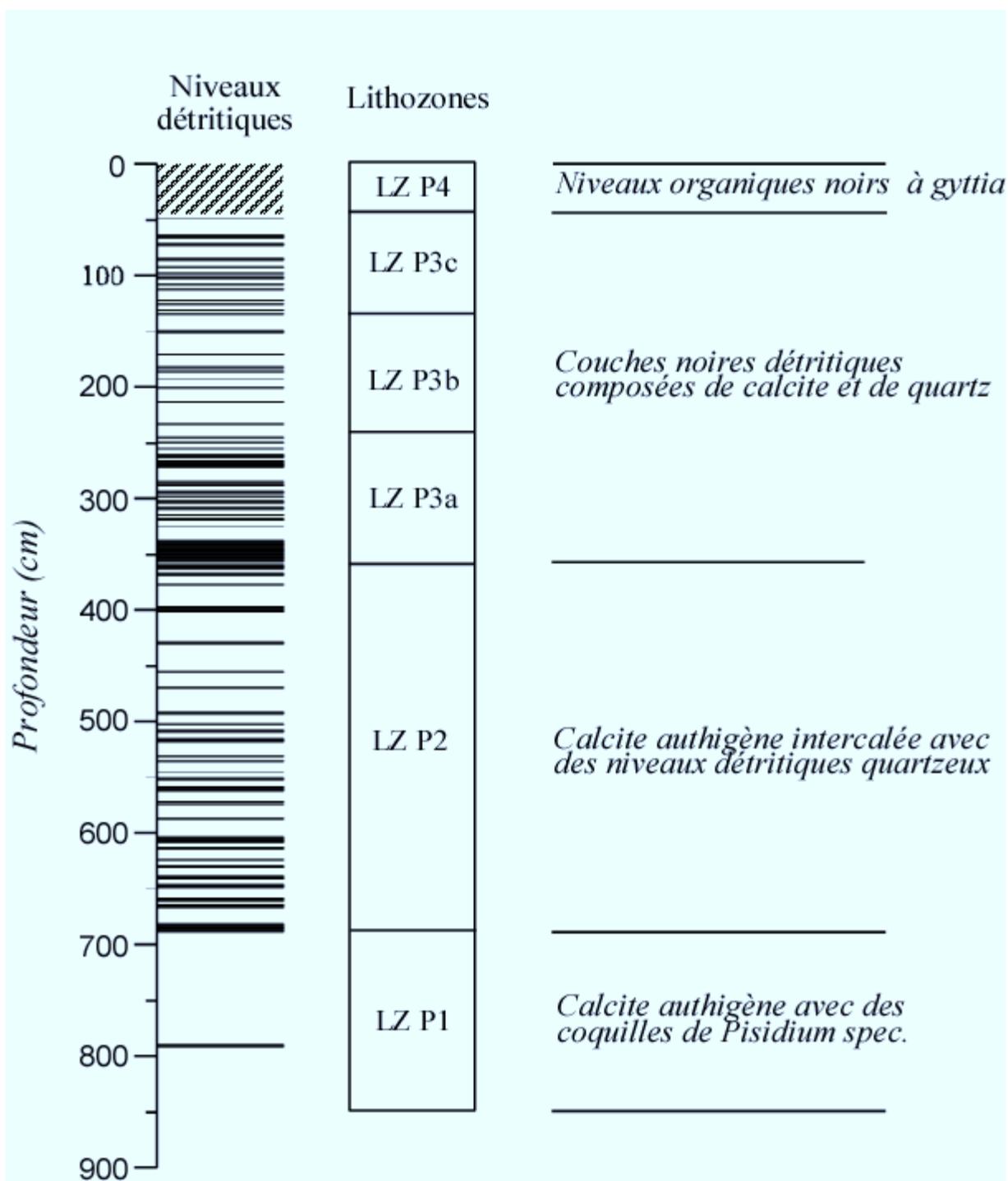


Fig.33 : Découpage lithologique de la carotte LA 13 en fonction de l'épaisseur et la récurrence des niveaux détritiques (Modifié de Noël *et al.*, 2001)

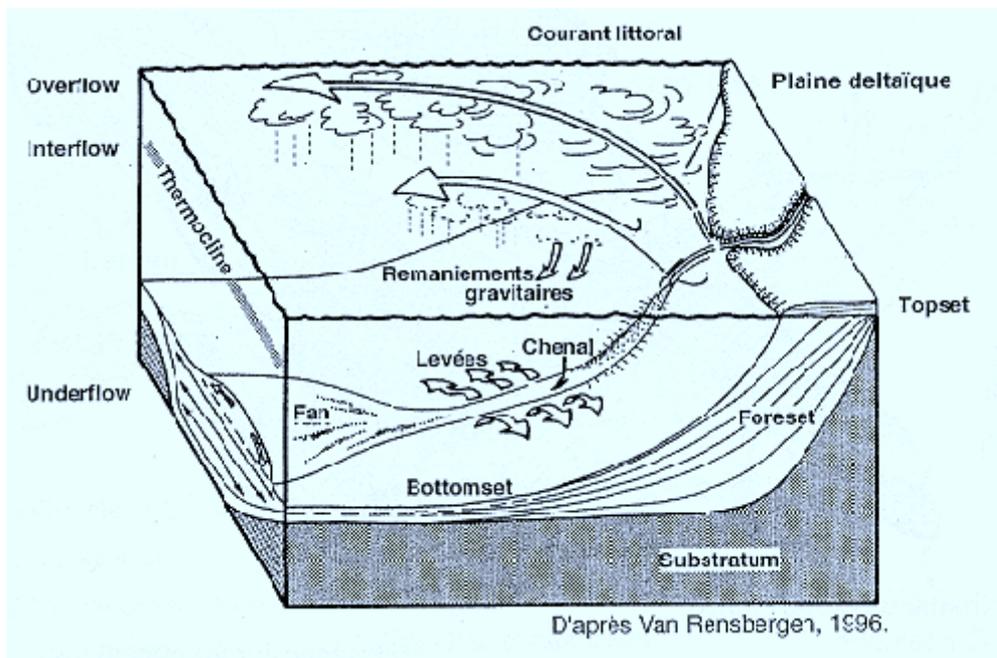


Fig.34 : Modèle de sédimentation clastique en milieu lacustre

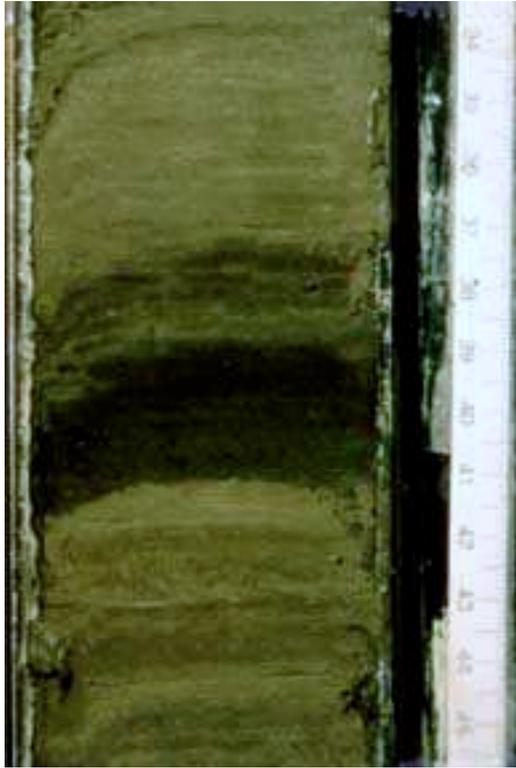


Photo t : Niveau détritique à base érosive, d'épaisseur centimétrique, dans la lithozone P2.



Photo u : Niveaux détritiques à base non érosive, d'épaisseurs centimétrique, dans la lithozone P2.



Photo v : Passés détritiques d'épaisseurs millimétriques de la lithozone P3



Photo w : Turbidite séparant la lithozone P1 et P2



Photo x : Turbidite séparant la lithozone P2 et P3

III-3-1-2- Datation et taux de sédimentation

Au cours du dernier siècle, qui concerne uniquement les trente premiers centimètres des sédiments superficiels (LZ P4), le taux de sédimentation a été estimé à l'aide de l'étude conjointe du ^{210}Pb et du ^{137}Cs réalisée par M. Pourchet (LGGE, Grenoble).

La chronologie ainsi que le calcul des taux de sédimentation du reste de la carotte ont été réalisés sur la base de datations radio-carbones (Tab.9). L'analyse des pollens a été réalisées par E. Garbolino et J-L de Beaulieu (Univ. Marseille-St Jérôme).

a) Sédiments superficiels, ^{210}Pb et ^{137}Cs

Le formalisme utilisé pour le calcul du taux de sédimentation au cours du dernier siècle à l'aide du ^{210}Pb correspond à la méthode détaillée par Pourchet *et al.* 1984.

Le ^{210}Pb provient de la désintégration de radio-nucléïdes lourds comme l'Uranium, sa demi-vie est de 22,3 ans et se désintègre avec le temps selon une loi logarithmique (1). Dans les sédiments, le ^{210}Pb a deux sources, l'une est extérieure au système et d'origine atmosphérique (plomb non supporté) tandis que l'autre est interne au sédiment (plomb supporté).

Le taux de plomb supporté est maintenu constant par la désintégration lente et in-situ de radio-éléments parents du Radon-222 (^{222}Rn). Le ^{210}Pb atmosphérique provient de la désintégration du ^{222}Rn . Son temps de résidence dans l'atmosphère est très court et il se retrouve rapidement, via les précipitations, isolé dans les sédiments où sa concentration décroît avec la profondeur selon la loi logarithmique (2). L'expression de la courbe de tendance de l'activité du ^{210}Pb "non supporté" en fonction de la profondeur (Fig.35) permet de déterminer le taux de sédimentation selon l'équation (3).

Cependant, ce mode de résolution implique que l'on considère le taux de ^{210}Pb atmosphérique et le taux de sédimentation comme constant durant toute la période considérée (~ 100ans). C'est pourquoi les âges déduits de l'étude du ^{210}Pb ont été comparés aux âges obtenus à l'aide du ^{137}Cs (Fig.36). Les niveaux sédimentaires enrichis en ^{137}Cs sont consécutifs à la catastrophe de Tchernobyl (1986) et au maximum d'intensité des essais nucléaires français en Algérie (1963).

$$(1) \quad A = A_0 e^{-\lambda t} \quad \Leftrightarrow \quad t = -T \ln (A/A_0)$$

$$(2) \quad A = A_0 e^{-kp}$$

$$(3) \Leftrightarrow (1) + (2) \quad \lambda t = kp \quad \Leftrightarrow \quad T_x = \lambda/k \quad \Leftrightarrow \quad T_x = (\ln 2) / (T * k)$$

t le temps

A l'activité mesurée au temps t et A0 l'activité au moment du dépôt, exprimés en Bq/g

T la période ou demi-vie du ^{210}Pb ; 22,3 ans

λ la constante de décroissance radioactive du ^{210}Pb ; $\ln 2/T = 0,0311 \text{ an}^{-1}$

p la profondeur (cm) ou au choix, la profondeur massique (g/cm^2)

k la constante déduite de la courbe de tendance exponentielle de l'expression (3), (Fig.35)

T_x le taux de sédimentation exprimé en cm/an ou en $\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$

Les résultats montrent un taux de sédimentation moyen de 0,25 cm/an (0,14 g/cm²/an) ce qui représente environ le double des flux sédimentaires actuels mesurés dans la colonne d'eau du Grand Lac (~ 0,07 g/cm²/an, Tab.6). Compte-tenu du pas d'échantillonnage qui est de 1 cm, l'incertitude de nos mesures peut être estimée à environ 5 ans (1 cm / 0.25 cm an⁻¹). Si l'on compare les dates obtenues à l'aide du ²¹⁰Pb avec celles issues du ¹³⁷Cs, on s'aperçoit que la date de l'accident de Tchernobyl (1986) est concordante, ce qui n'est pas le cas de la date des essais nucléaires français aériens dont le maximum d'intensité est estimé à l'année 1963. La date de 1963 se situe entre 10 et 11 cm d'après le ¹³⁷Cs ce qui correspond à l'année 1956 si l'on observe le taux de sédimentation déduit du ²¹⁰Pb. Ce décalage d'environ 7 ans est significatif puisque légèrement supérieur à l'incertitude de nos mesures (5 ans). Sans aller trop loin dans la discussion, nous pouvons signaler que ce faible décalage peut être lié à une diffusion différentielle des radio-nucléides induit par des voies bio-mécaniques (bioturbation) ou simplement chimique. Cet écart peut s'expliquer également par l'existence de variations de taux de sédimentation entre 1963 et aujourd'hui. Dans ce cas de figure, l'hypothèse d'un taux de sédimentation constant admise pour l'établissement du modèle âge-profondeur à l'aide du ²¹⁰Pb n'est pas respectée. Cela implique que le taux de sédimentation pourrait être légèrement plus élevé entre 1963 et 1986 qu'entre 1986 et 1997.

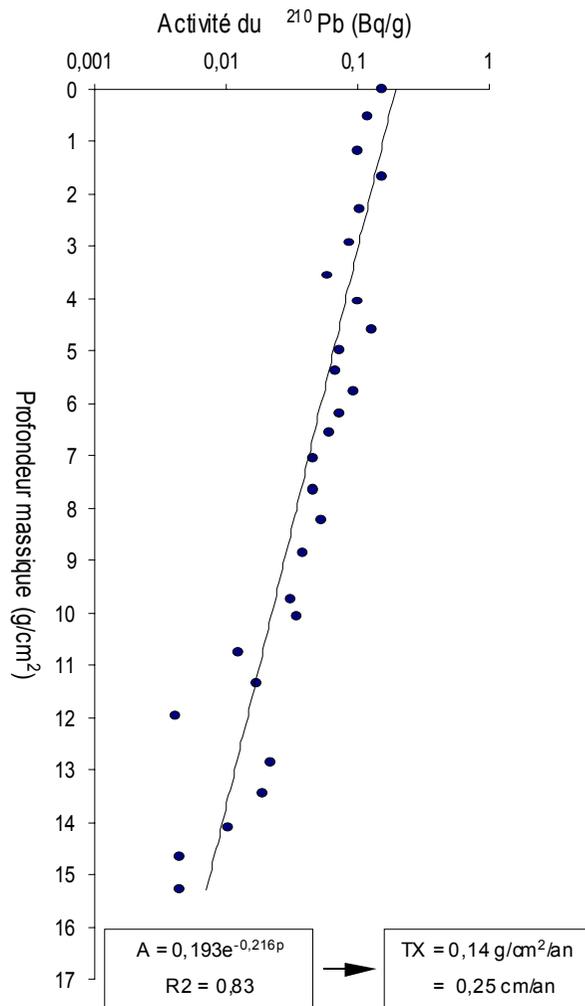


Fig.35: Evolution de l'activité du ^{210}Pb en fonction de la profondeur massique dans les sédiments de surface de la carotte LA13.

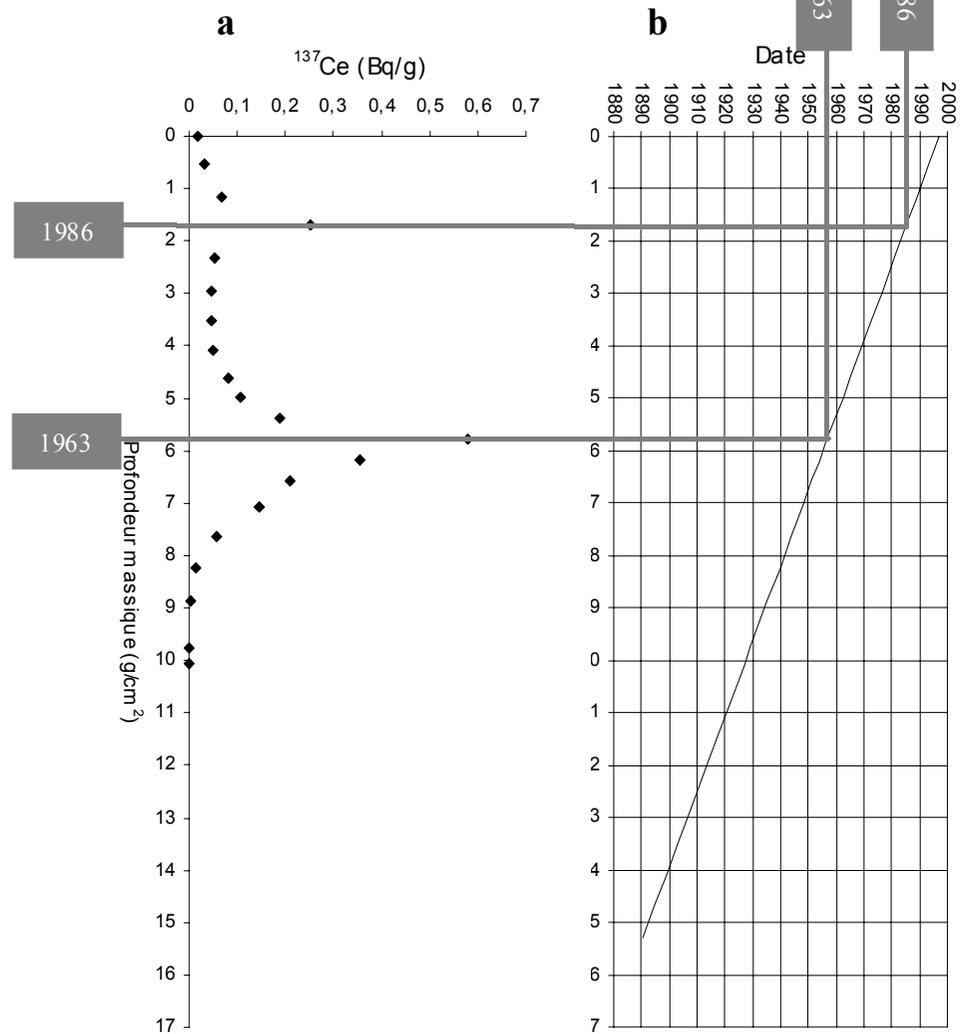


Fig.36: Datation à l'aide du ^{137}Cs (a) et comparaison avec les dates extrapolées du taux de sédimentation (b) déduite de l'étude du ^{210}Pb dans les sédiments de surface de la carotte LA 13.

b) Carotte principale ¹⁴C, Pollens, lithologie

Les datations ¹⁴C (Tab.9) ont été réalisées sur des fragments organiques et les âges ont été calibrés à l'aide du programme "CALIB" de Stuiver & Reimer (1993). Tenant compte des âges radio-carbones, la Fig.37 montre que le taux de sédimentation semble constant de la base de la carotte jusqu'à l'évènement turbiditique qui marque le passage entre la lithozone P2 et P3. En extrapolant cette relation linéaire, l'âge de la base de la turbidite séparant la LZ P2 et P3 peut être fixé à ~1100 cal. AD. Ce niveau a déjà été repéré et daté sur une carotte voisine à 1000 AD par Higgitt *et al.* (1991). L'âge radio-carbone de 3620 cal. BP déterminé à la profondeur de 689 cm, s'écarte du modèle linéaire et n'est pas pris en compte, d'autant que ce niveau se situe dans la partie basale de la turbidite qui sépare les lithozones P1 et P2.

Malheureusement aucun calage chronologique n'a été possible dans la lithozone P3. Nous avons tenté de réaliser des datations ¹⁴C sur MO totale, mais toutes (cinq au total) donnent des âges plus anciens à la limite inférieure de la lithozone (~1100 cal. AD). L'exagération de ces âges radio-carbones obtenus sur MO totale est probablement liée à la présence de MO ancienne remanié du substratum géologique (Chap.II).

Profondeur corrigée (cm)	ages ¹⁴ C année BP	erreur +/-	ages calibré ¹⁴ C année cal. BP	erreur +	erreur -
394	1231	59	1172	88	109
494	2218	56	2208	123	75
559	2650	50	2760	90	40
643	3520	50	3790	130	160
688 rejeté	3370	70	3620	200	160
696	3860	60	4260	160	180
730	4200	100	4730	200	290
798	4550	70	5290	160	310
Moyenne des erreurs				136	166

Tab.9 : Datation ¹⁴C de la carotte LA 13 réalisé sur micro-fragment organique et calibré avec le programme "CALIB" de Stuiver & Reimer (1993)

c) Modèle des taux de sédimentation

Compte tenu des dates déterminées le long de la carotte LA 13, nous proposons le modèle de sédimentation représenté sur la Fig.37.

Le taux de sédimentation de la base de la carotte (~6000 cal. BP / 4000 cal. BC) jusqu'à la base de la lithozone P3 est estimé constant; il est de ~0,096 cm/an soit 20,8 ans par échantillon. Compte tenu des mesures

radio-carbones, l'incertitude des âges proposés est en moyenne de +140 et -150 ans (**Tab.1**). L'apparition des événements détritiques à partir de ~4300 cal. BP / ~2350 cal. BC (LZ P1 / LZ P2) ne semble pas affecter les taux de sédimentation moyens. Cependant, il peut y avoir des variations dans les taux de sédimentation à partir de ~4300 cal. BP qu'il est difficile d'appréhender compte tenu de l'incertitude des âges radio-carbones.

En l'absence de données chronologiques, le taux de sédimentation a été estimé constant au travers de toute la lithozone P3. Le taux de sédimentation moyen est de 0,42 cm/an soit ~2,4 ans par échantillon, de 339 à 138 cm, et de ~4,4 ans à partir de 138 cm. L'âge initial de ~850 cal. BP / ~1100 cal. AD de cette période a été fixé au sommet de la turbidite séparant la lithozone P3 de la lithozone P2. L'âge de la limite supérieure de la lithozone P3 (LZ P3 / LZ P4) a été déterminé en extrapolant les taux de sédimentation calculés à l'aide du ^{210}Pb dans les sédiments superficiels (0,25 cm/an, LZ P4), soit un âge de ~150 cal. BP / 1800 cal. AD. Le choix de la limite entre les LZ P3 et P4 (50 cm) pour faire changer brutalement les taux de sédimentation de 0,42 à 0,25 cm/an est arbitraire. En réalité la variation des taux de sédimentation entre les deux lithozone est probablement progressive. En l'absence de datations dans la LZ P3, il est difficile de faire la jonction avec la LZ P4 de façon différente. D'autre part, compte tenu des variations du nombre d'événements détritiques dans la LZ P3, il est probable que le taux de sédimentation ne soit pas constant. Cette fois encore, il est impossible dans l'état actuel de nos connaissances de pouvoir distinguer les éventuelles variations de taux de sédimentation dans cette partie de la carotte.

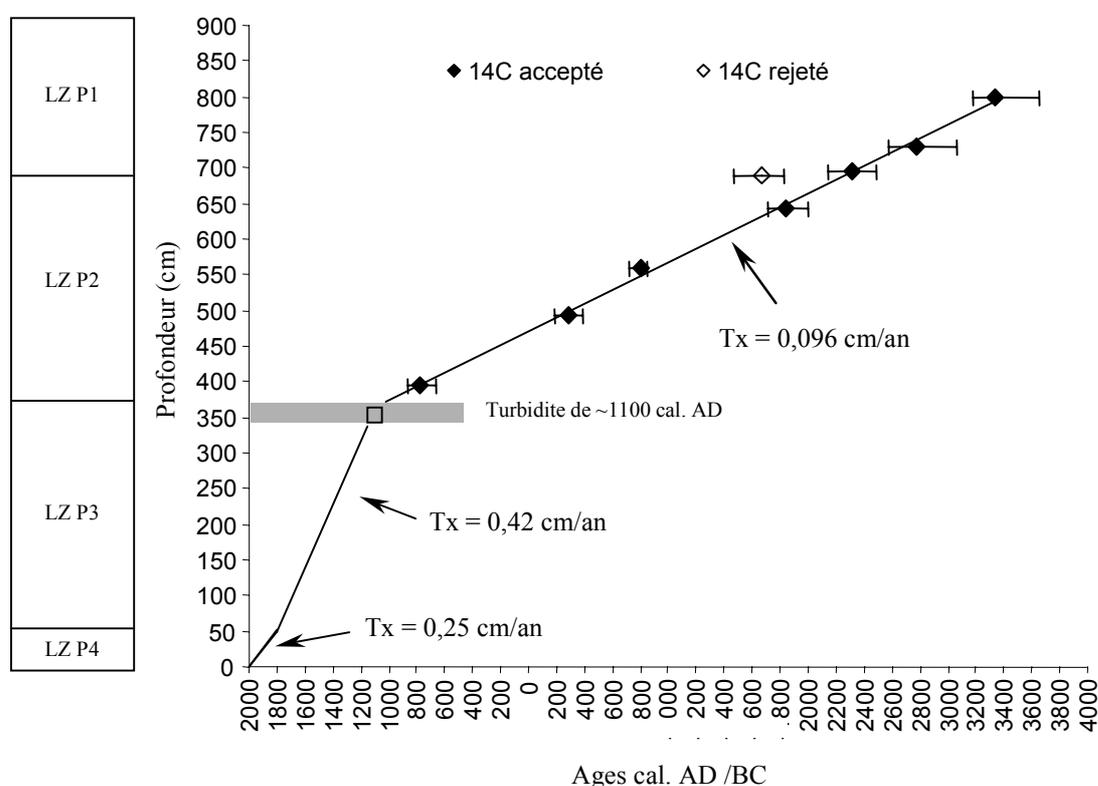


Fig.37 : Modèle des taux de sédimentation de la carotte LA 13

III-3-2- Etude géochimique par pyrolyse Rock-Eval

L'étude par pyrolyse Rock Eval a été réalisée en continu sur l'ensemble de la carotte LA 13. Le pas d'échantillonnage est de 1 cm du sommet à 140 cm, puis de 2 cm jusqu'à la base de la carotte, ce qui représente un total de 500 échantillons. Comme nous l'avons précisé dans le Chap.I, les paramètres IO_{CO_2} et IO_{RE6} ne seront pas commentés dans ce chapitre mais sont indiqués en Annexe.

III-3-2-1- Evolution du COT et du $CaCO_3$ avec la profondeur

Globalement la teneur moyenne en COT² est de 1,3% (Fig.38-39) ce qui représente approximativement le double des concentrations observées dans les sédiments de l'Holocène terminal du Grand Lac (Manalt *et al.*, 2001). A l'inverse, les teneurs en $CaCO_3$ sont plus faibles que dans le Grand Lac (~70%) et sont en moyenne de 45% (Brauer & Casanova, 2001).

Une observation plus précise montre que les quatre lithozones délimitées sur des arguments lithologiques (Fig.38) présentent des particularités au regard des teneurs en COT et $CaCO_3$.

Dans la lithozone P1, les teneurs en COT sont relativement faibles et varient autour de 1,2%. La concentration moyenne en $CaCO_3$ est de 53% et l'on observe une tendance globale à l'augmentation des carbonates et du COT jusqu'à la base de la lithozone P2. La base détritique grossière de la turbidite séparant la lithozone P1 et P2 est marquée par de fortes teneurs en COT supérieures à 3% et une diminution importante en $CaCO_3$ qui atteint des valeurs inférieures à 30%.

Dans la première partie de la lithozone P2, les concentrations moyennes en COT (~1,5%) sont plus importantes que dans la LZ P1. A l'inverse les teneurs moyennes en carbonates diminuent et se situent autour de 47%. Cette anti-corrélation entre les carbonates et la MO s'accroît durant les épisodes détritiques qui sont caractérisés par des fortes teneurs en COT (>2%) et de faibles concentrations en $CaCO_3$ (<35%). Compte tenu du pas d'échantillonnage³, ces valeurs de 35% en $CaCO_3$ donnent une idée des concentrations maximales en carbonate allochtone dans cette partie de la carotte. La partie supérieure de la LZ P2, située entre 460 cm et la base de la LZ P3 diffère du reste de la lithozone. Elle débute par une chute du COT aux alentours de 0,5% qui est suivie par une augmentation progressive ponctuée par des niveaux détritiques d'épaisseurs moins importantes qu'en dessous. Parallèlement, la concentration en carbonate augmente et c'est dans cette partie de la carotte que l'on observe les valeurs maximales en $CaCO_3$ (>60%).

² Comme nous l'avons indiqué dans le Chap.I, les valeurs de COT et de $CaCO_3$ présentées pour la carotte LA 13 correspondent à des valeurs moyennes.

³ Le pas d'échantillonnage utilisé (2 cm) est généralement supérieur ou égal à l'épaisseur des niveaux détritiques (1 à 2 cm). Par conséquent, on intègre systématiquement dans l'analyse d'un échantillon, une proportion de sédiment autochtone qui est très riche en carbonates (Chap. III-2). Quand nous sommes proches des événements détritiques, la proportion de $CaCO_3$ allochtone est minimale mais reste présente. Par conséquent les teneurs en $CaCO_3$ qui sont minimales à l'approche des événements détritiques peuvent être estimées comme étant les valeurs maximales des concentrations en $CaCO_3$ allochtones.

Le grano-classement décroissant de la turbidite basale de la lithozone P3 se signe également par une augmentation brutale puis une décroissance progressive du COT ou l'inverse si l'on considère le CaCO_3 . Sur l'ensemble de la lithozone P3, les concentrations moyennes en COT sont relativement faibles et se situent autour de 1,2%. Les événements détritiques ne sont pas marqués par des teneurs en COT importantes comme cela était marqué dans la LZ P2. Seuls deux pics présentant des concentrations en COT importantes se détachent du fond constant en MO et se situent entre 60 et 66cm. L'examen macroscopique de ces deux niveaux détritiques a fait apparaître de nombreuses épines de conifères. Contrairement au COT, l'évolution des teneurs en CaCO_3 est fluctuante et conforme au découpage lithologique de la LZ P3. La base de la lithozone (LZ P3a, Fig.38) est marquée par des teneurs très faibles en CaCO_3 autour de 32% ce qui s'explique par la concentration importante des niveaux détritiques dans cette partie de la carotte. Dans la lithozone P3b, la diminution du nombre de niveaux détritiques se traduit par une augmentation moyenne des carbonates autour de 43%. Comme c'est le cas pour le nombre d'événements détritiques, la teneur moyenne en carbonates de la lithozone P3c est intermédiaire entre la LZ P3a et b.

La lithozone P4 se caractérise par une augmentation de la MO et est ponctuée par des pics de COT de faible amplitude (Fig.40). L'augmentation en MO est également suivie par la croissance des concentrations en CaCO_3 . Cependant, on remarquera que l'augmentation des carbonates se fait brutalement entre 40 et 30cm puis se stabilise autour de 53% jusqu'au sommet de la carotte. Au contraire l'évolution des teneurs en COT se fait progressivement de 50 cm au top de la carotte.

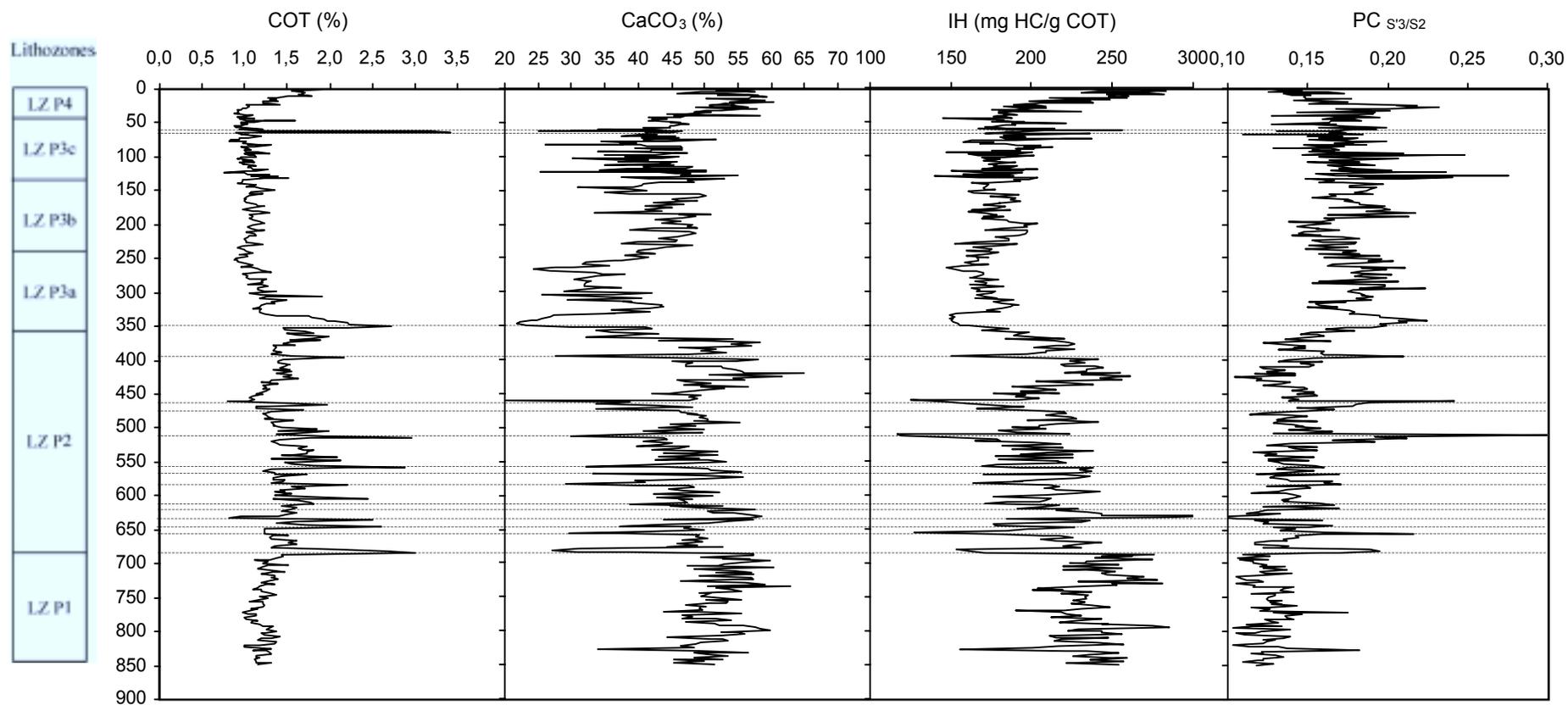


Fig.38 : COT, CaCO₃, IH et CP_{S₃/S₂} déterminés par pyrolyse RE et exprimés en fonction de la profondeur dans la carotte LA 13. Les traits en pointillé soulignent les niveaux détritiques riches en MO.

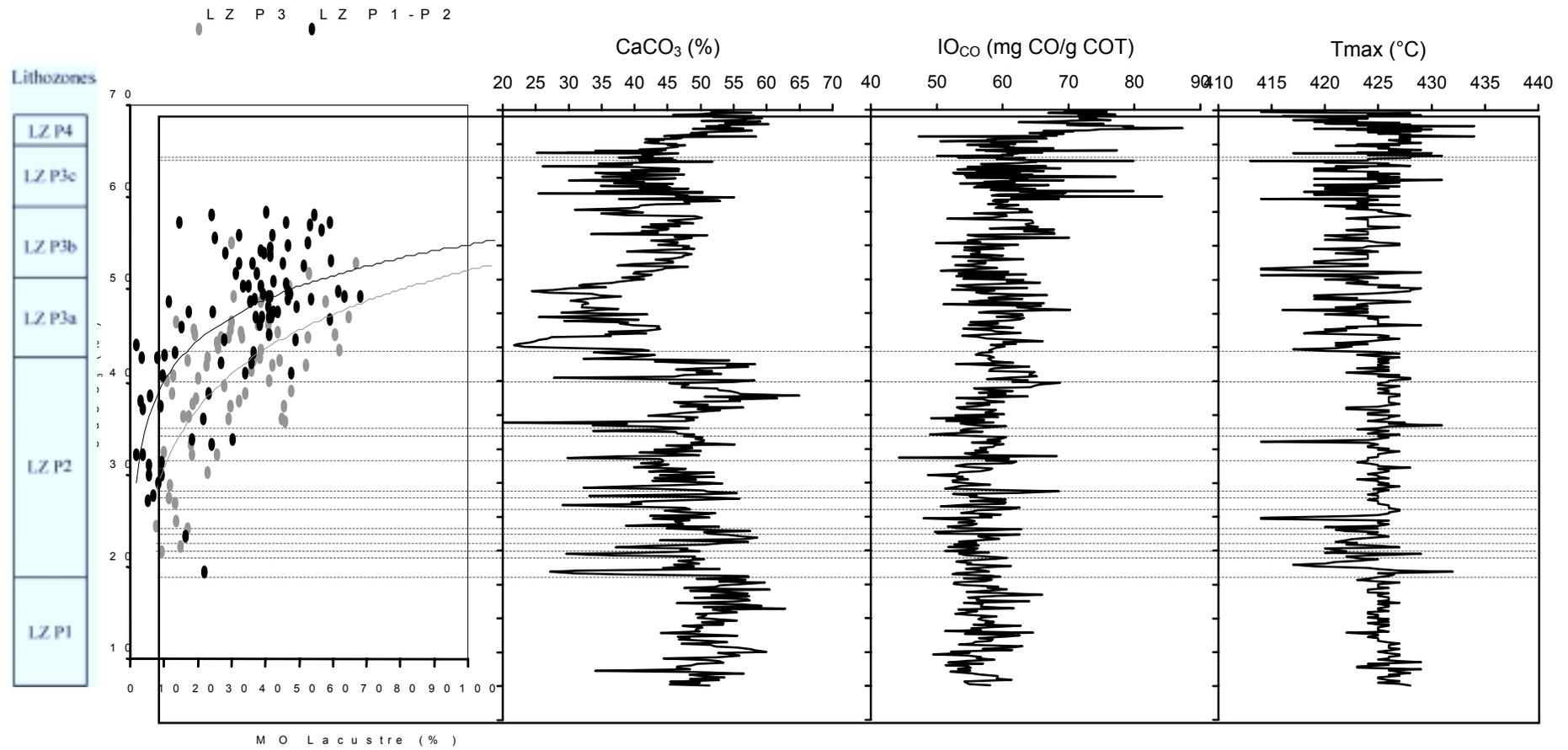


Fig.39 : COT, CaCO₃, IO_{CO} et Tmax déterminés par pyrolyse RE et exprimés en fonction de la profondeur dans la carotte LA 13. Les traits en pointillés soulignent les niveaux détritiques riches en MO.

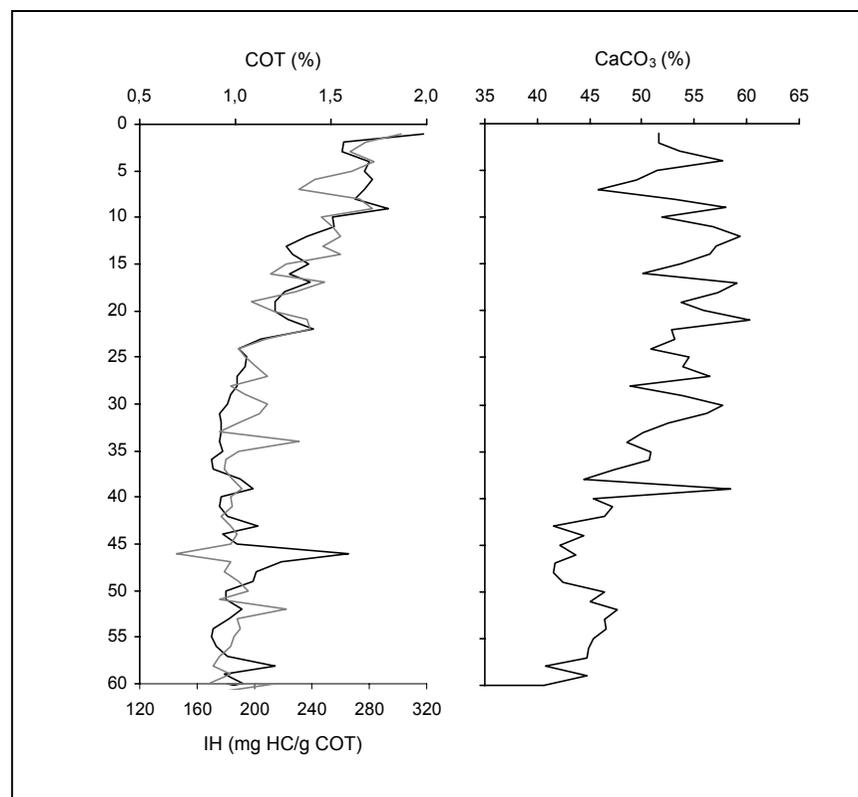


Fig.40 Comparaison en fonction de la profondeur, du COT, CaCO₃ et l'IH déterminé par pyrolyse RE dans les sédiments de surface de la carotte LA 13 (LZ P4).

III-3-2-2- Evolution des paramètres géochimiques qualitatifs, comparaison avec les teneurs en COT et CaCO_3

a) Evolution de l'IH et le $\text{CP}_{\text{S3/S2}}$

L'IH varie entre 290 et 120 mg HC/g COT et est en moyenne de 200 mg HC/g COT (Fig.38). Les valeurs du $\text{CP}_{\text{S3/S2}}$ se situent entre 0,09 et 0,3 et sont en moyenne de 0,16 (Fig.38). Comme nous l'avions déjà remarqué dans les sols et les trappes à sédiments, ces deux paramètres sont anti-corrélés. Dans le cas des sédiments de la carotte LA 13, cette anti-corrélation est particulièrement bien marquée comme le montre la Fig.41. Le coefficient de corrélation de 0,7 est relativement modeste en raison d'une légère dispersion vers des valeurs mesurées sur les sédiments de surface (LZ P4).

La Fig.38 montre que les augmentations de COT contenues dans les niveaux détritiques de la LZ P2 correspondent systématiquement à des chutes d'IH et de façon corrélative à des augmentations du $\text{CP}_{\text{S3/S2}}$. A l'identique, l'augmentation moyenne des apports organiques allochtones de la LZ P3 se signe par des valeurs moyenne d'IH relativement basses et des valeurs de $\text{CP}_{\text{S3/S2}}$ plus élevées.

Dans la LZ P4, l'augmentation progressive de l'IH (diminution du CP) suit l'évolution du COT et non celle du CaCO_3 (Fig.40).

Dans le reste de la carotte, on observe une bonne relation entre l'IH et le $\text{CP}_{\text{S3/S2}}$ d'une part et les concentrations en carbonates d'autres part. Si l'on se réfère aux observations réalisées sur les sédiments prélevés dans la colonne d'eau (Chap.III-2), une partie des carbonates est bio-induit par l'activité phyto-planctonique. La MO d'origine algale étant plus hydrogénée que la MO issue du BV (Chap.II), cela explique probablement les liens existants entre l'IH (ou le $\text{CP}_{\text{S3/S2}}$) avec les carbonates dans les sédiments. Cependant, la Fig.42 montre que cette relation n'est pas linéaire mais tend à être logarithmique. De plus il est possible de faire une distinction entre le bas de la carotte, comprenant les lithozones P1 et P2 avec la partie supérieure prenant en compte uniquement la LZ P3. Dans la lithozone P3, l'augmentation relative entre les teneurs en CaCO_3 et l'IH se fait plus lentement que dans les lithozones P1 et P2. Cela se traduit par une minoration des amplitudes de l'IH (ou $\text{CP}_{\text{S3/S2}}$) par rapport aux carbonates dans la LZ P3 sur laquelle nous reviendrons plus tard.

b) Évolution de l' IO_{CO} et du Tmax

Les valeurs d' IO_{CO} varient entre un minimum de 42 mg CO/g COT et un maximum de 87 mg CO/g COT. De la base jusqu'au sommet de la lithozone P3, la teneur moyenne de l' IO_{CO} est de ~58 mg CO/g COT et fluctue, sauf exception de +/- 10 mg CO/g COT. La LZ P3c est marquée par des pics qui atteignent des valeurs supérieures à 70 mg CO/g COT. Dans la partie supérieure de la carotte, l' IO_{CO} augmente progressivement et atteint ses valeurs maximales (>75 mg CO/g COT). Il est difficile d'établir un lien entre les variations de l' IO_{CO} , la lithologie et les autres paramètres géochimiques des sédiments. Les pics d' IO_{CO} , positifs ou négatifs, se corrélaient ou non de façon aléatoire avec les niveaux détritiques. L'augmentation de l' IO_{CO} au sommet de la carotte semble obéir à la même

logique que l'évolution des carbonates et de l'IH. Cependant, cette relation n'est pas vérifiée sur le reste de la carotte. A titre d'exemple, la LZ P3a présente les valeurs les plus faibles en CaCO_3 et IH de toute la carotte, pourtant les valeurs d' IO_{CO_2} y sont aussi importantes que dans les zones comme la LZ P1 où les teneurs en CaCO_3 et IH sont significativement plus élevées.

Le T_{max} ne fluctue pratiquement pas et se situe autour de 425°C avec un écart type très faible de $\pm 3^\circ\text{C}$. Cette stabilité peut apparaître surprenante au regard des différences pouvant être supérieures à 100°C dans les sols et les sédiments de trappes. Cependant, nous avons vu que ces écarts étaient liés à la domination des HC de craquage centrés sur des températures d'environ $\sim 300^\circ\text{C}$ ou $\sim 400^\circ\text{C}$ appelées respectivement $T_{\text{max}_{\text{min}}}$ et $T_{\text{max}_{\text{max}}}$. Dans les sédiments de la carotte LA 13, les HC libérés aux températures correspondant aux $T_{\text{max}_{\text{min}}}$ sont très minoritaires (Fig.43a). Seuls les échantillons riches en MO allochtones, correspondant aux niveaux détritiques se différencient par l'apparition d'un pic centré sur une température de $T_{\text{max}_{\text{min}}}$ d'environ 330°C (Fig.43b). Dans ce cas de figure, le $T_{\text{max}_{\text{(min)}}}$ est plus proche de celui observé dans les sols (Chap.II) que de celui issu du craquage de la MO d'origine algale mesuré dans les sédiments de trappes ($\sim 300^\circ\text{C}$, Chap.III-2). La diminution du haut vers le bas du T_{max} dans les sédiments superficiels (LZ P4) signe probablement la dégradation et/ou le changement de nature de la MO mais ces variations, d'une quinzaine de degrés, restent peu significatives.

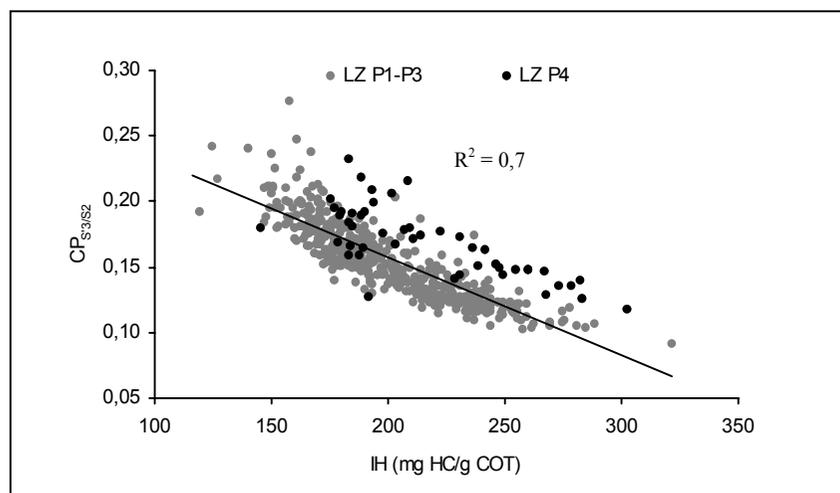


Fig.41 : Relation entre l'IH et le $CP_{S3/S2}$ des sédiments de la carotte LA 13

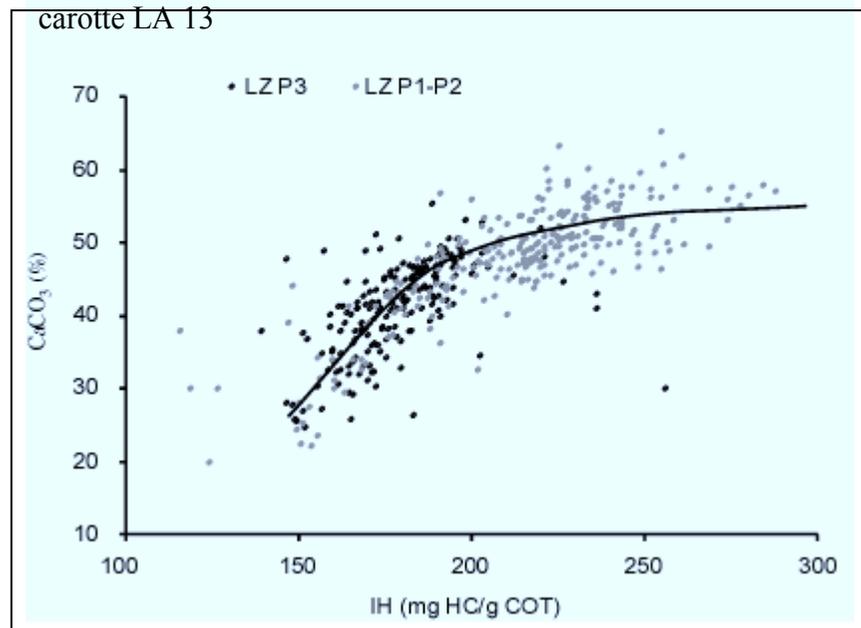


Fig.42 : Relation entre l'IH et les teneurs en $CaCO_3$ des sédiments de la carotte LA 13. Les courbes ont été tracées visuellement et expriment les tendances entre la LZ P3 et les LZ P1 et P2, mais n'ont aucune réalité mathématiques.

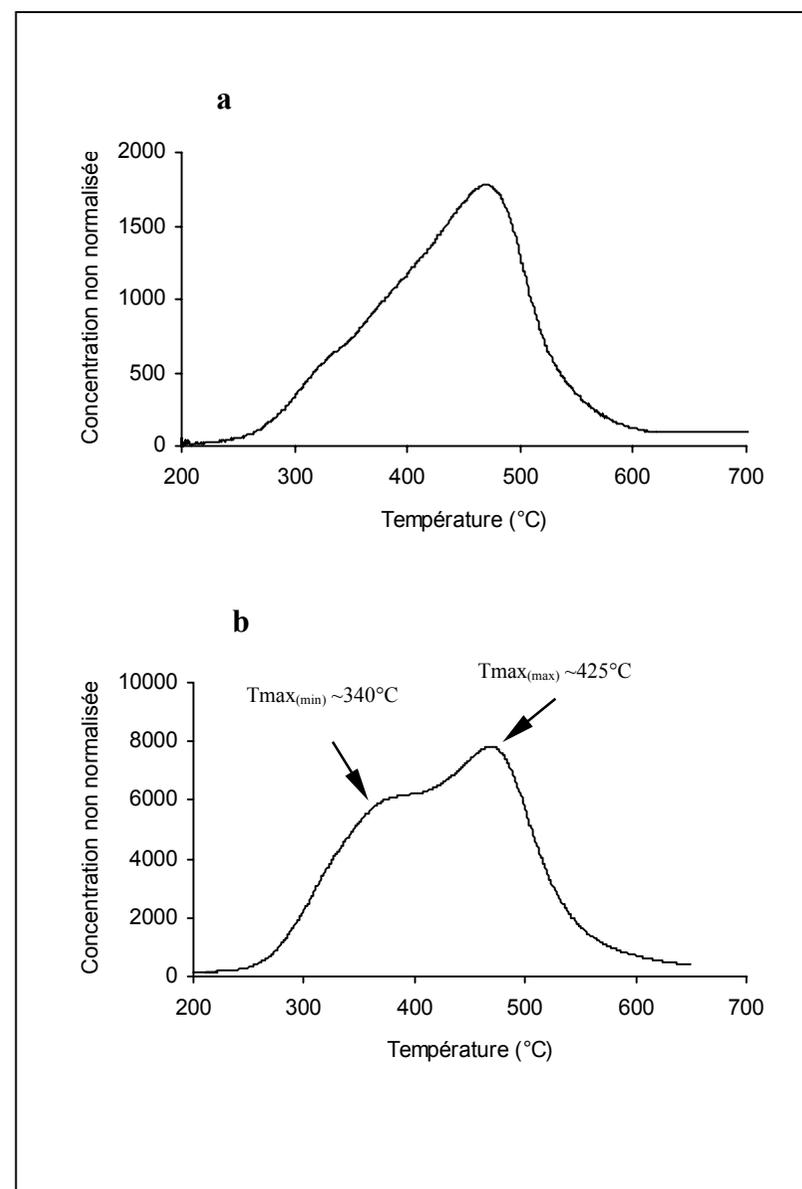


Fig.43 : Formes du pic S2 de la MO des sédiments de la carotte LA 13; a) dans la grande majorité des sédiments et b) dans les niveaux détritiques riches en MO. La figure b présente des valeurs de T_{max} minimum et maximum voisines de celles observées dans les sols du BV (Chap.II).

L'ensemble de ces résultats montre que le découpage lithologique basé sur l'épaisseur et la récurrence des niveaux détritiques est également caractérisé par l'évolution des paramètres géochimiques de la MO déterminés par pyrolyse Rock Eval.

Globalement, les variations en apports détritiques sont inversement proportionnelles aux variations des teneurs en carbonates. Toutefois, il existe une part de CaCO_3 allochtone que l'on peut estimer au maximum à ~35%. Dans la première moitié de la carotte (LZ P1 à P2), les niveaux détritiques sont riches en MO ce qui n'est plus le cas par la suite. Au contraire, dans la lithozone P3, l'augmentation globale du taux de sédimentation associée à des apports détritiques plus importants s'accompagnent de faibles teneurs en MO.

La corrélation entre les concentrations en carbonates et l'IH (ou anti-corrélation avec le $\text{CP}_{\text{S}^3/\text{S}^2}$), indique que nous sommes probablement en présence d'un mélange entre une MO d'origine algale de nature plus hydrogénée et une MO issue du bassin versant moins hydrogénée. Cependant, la relation entre carbonates et IH (ou $\text{CP}_{\text{S}^3/\text{S}^2}$) n'est pas linéaire et l'amplitude relative des paramètres diffère entre la première et la deuxième moitié de la carotte. Ces différences entre les deux parties de la carotte peuvent être liées à des variations dans la quantité d'apports en carbonates détritiques et/ou dans la qualité de la MO (degré d'oxydation ou source).

Les variations d' IO_{CO} sont difficilement corrélables aux observations lithologiques et aux autres paramètres géochimiques. Comme nous l'avons déjà remarqué dans les sols et les sédiments de la colonne d'eau, il apparaît que l' IO_{CO} n'est pas un marqueur discriminant de ce type de MO sédimentaire. Le même constat peut être réalisé en ce qui concerne le T_{max} dont les variations sont faibles et peu significatives.

III-3-3- Etude pétrographique de la MO

L'étude pétrographique des sédiments de la carotte LA 13 a été réalisée sur la MO isolée par attaques acides. Comme cela a été le cas dans l'étude de la MO des substrats du BV et des sédiments de trappes, le caractère fluorescent de la MO a également été déterminé. L'étude des palynofaciès a donné lieu à un comptage relatif des différents constituants organiques sur un total de 204 échantillons prélevés inégalement tout au long de la carotte sédimentaire. Seule, la lithozone P4 a été échantillonnée à un pas continu de 1 cm tandis que dans le reste de la carotte, des échantillons de 1 à 2 cm d'épaisseur ont été prélevés tous les 10 à 20 (voir détails en Annexe).

Sept échantillons sélectionnés équitablement le long de la carotte ont été étudiés en lumière naturelle réfléchi sur sections polies, dans le but de déterminer l'origine des particules qui apparaissent opaques en lumière naturelle transmise, celles-ci pouvant être issues du substrat géologique et/ou de la combustion de bois durant les incendies de forêts (Chap.II).

III-3-3-1- Classification et origine des constituants organiques particuliers

Que ce soit en lumière naturelle transmise (étude des palynofaciès) ou réfléchi (étude des sections polies), le mode de classification a été réalisé de la même façon que pour l'étude de la MO du BV et des sédiments de trappes (Chap.II et Chap. III-2).

a) Classification et origine de la MO définie en lumière naturelle transmise.

Tous les types de MO présents dans les sédiments ont déjà été observés dans les substrats du BV et/ou dans les sédiments de trappes. Par conséquent, il n'existe pas de "néo-formation" organique particulière dans les sédiments.

A l'opposé, quatre types de particules observées dans les sédiments de trappes ne sont présentes que de façon anecdotique dans les sédiments et ne feront l'objet d'aucune classe à part entière. Dans trois de ces cas, il s'agit de particules d'origine lacustre que nous avons nommé :, "membranes", "diptères", "phyto-zooclastes" (Chap.III-2).

Les débris membranaires sont en quantité importante dans la colonne d'eau et peuvent représenter plus de 30% de la MO totale (Chap.III-2). Devant la quasi-disparition des "membranes" dans les sédiments, il est difficile de ne pas invoquer des phénomènes de dégradation lors de leur incorporation dans les sédiments. Cependant, comme nous l'avions souligné au cours de l'étude des sédiments de trappes, une partie de la matière amorphe grisâtre (MOA-G) peut provenir de la dégradation des "membranes". Ceci avait été déjà suggéré sur la base d'observations pétrographiques par Buillit *et al.* (1997). Les caractéristiques morphologiques de la MOA-G des sédiments sont identiques à celles observées dans la colonne d'eau. L'origine lacustre de la MOA-G sédimentaire est confirmée par sa fluorescence sous excitation UV qui était déjà caractéristique de la MOA-G prélevée dans la colonne d'eau (Chap.III-2). Cependant, la fluorescence de la MOA-G sédimentaire apparaît globalement moins

intense que celle présente dans la colonne d'eau. Nous pensons que la chute d'intensité de la fluorescence de la MOA-G sédimentaire met en relief la dégradation de la MO d'origine lacustre entre la colonne d'eau et les sédiments.

Un autre type de MO intégré dans les particules opaques (P-O) des trappes à sédiments ne fait plus partie du cortège organique sédimentaire. Il s'agit de la MO identifiée comme provenant de la combustion des moteurs à explosion et/ou des pneumatiques d'automobiles. Ce type de particule se retrouve uniquement en trace dans les premiers centimètres de la carotte LA 13 (sommet de la LZ P4). Compte tenu de l'accroissement de l'impact industriel (trafic automobile) durant la deuxième moitié du dernier siècle, il apparaît normal de retrouver ces particules uniquement dans les sédiments datant des dernières décennies. En revanche, il est étonnant que leur

concentration relative apparaisse élevée dans les sédiments de trappes (jusqu'à 15%, Chap.III-2) alors que dans les premiers centimètres de la carotte sédimentaire, leur présence n'est qu'exceptionnelle. Ces différences sont probablement liées aux lieux de prélèvement des sédiments. Les trappes à sédiments ont été posées dans le Grand Lac en essayant de minimiser le plus possible le rôle des apports allochtones provenant pour l'essentiel du Laudon. Par conséquent, nous pensons que les apports allochtones les plus proximaux, passant immédiatement par les berges et les routes cerclant le lac y sont significatifs. A l'opposé, le centre du Petit Lac est directement soumis aux apports de ses affluents qui drainent l'ensemble de son BV. Dans ces conditions, nous pensons que la quantité de MO allochtone y est à la fois plus importante et d'origine plus distale, ce qui dilue les apports immédiats de bordure du lac riches en polluants d'origine automobile.

Les quatre types de particules cités ci-dessus ayant été exclus du comptage, la quantification relative a été réalisée sur neuf classes de particules dont les résultats sont représentés par leurs moyennes Tab.10. La Fig.44 présente les résultats de l'analyse en composantes principales (ACP) des proportions relatives des différents constituants organiques. Nous observons sur cette figure, une opposition nette entre la fraction organique d'origine lacustre, dont la MOA-G est le seul témoin, et un pôle d'origine terrestre représenté par les particules à divers stades de dégradation (LC-T, LC-D et la MOA-R). La dispersion statistique des autres particules originaires du BV avait déjà été observée dans les sédiments de trappes. La dispersion des débris gélifiés (DG) et des mycéliums est probablement liée au fait qu'ils ne sont pas systématiquement présents dans tous les sols du BV (Chap.II) et que leurs proportions relatives y sont faibles (<10%). Dans le cas des spores-pollens (S-P) et des restes d'incendies (pyrofusinite), le facteur quantitatif intervient probablement mais se surimpose à la bivalence de leurs modes de transport qui peut être l'eau des rivières *via* le ruissellement, mais également le vent.

Les débris ligneux opaques (LC-O) apparaissent dissociés de l'ensemble organique terrestre composé par les LC-T, LC-D et la MOA-R; les faibles concentrations en débris LC-O dans les sédiments ne pouvant être invoqués pour expliquer leur dispersion statistique. En effet, les proportions relatives des LC-O sont en moyenne de 12% sur l'ensemble de la carotte sédimentaire ce qui représente les proportions de MO terrestre les plus abondantes après les LC-T (Tab.10). Nous avons vu dans le Chap.II que les LC-O peuvent avoir comme origine le substrat géologique sédimentaire et/ou le bois brûlé durant les feux de forêts. La MO d'origine géologique ne peut avoir que l'eau

comme vecteur, tandis que le bois brûlé peut être également transporté par le vent. Ces différences dans le mode d'apport expliquent probablement la dispersion statistique des particules LC-O par rapport aux autres MO d'origine terrestre. Ces observations mettent en évidence l'intérêt de déterminer l'origine de ces particules opaques sédimentaires, objet d'étude de la partie suivante.

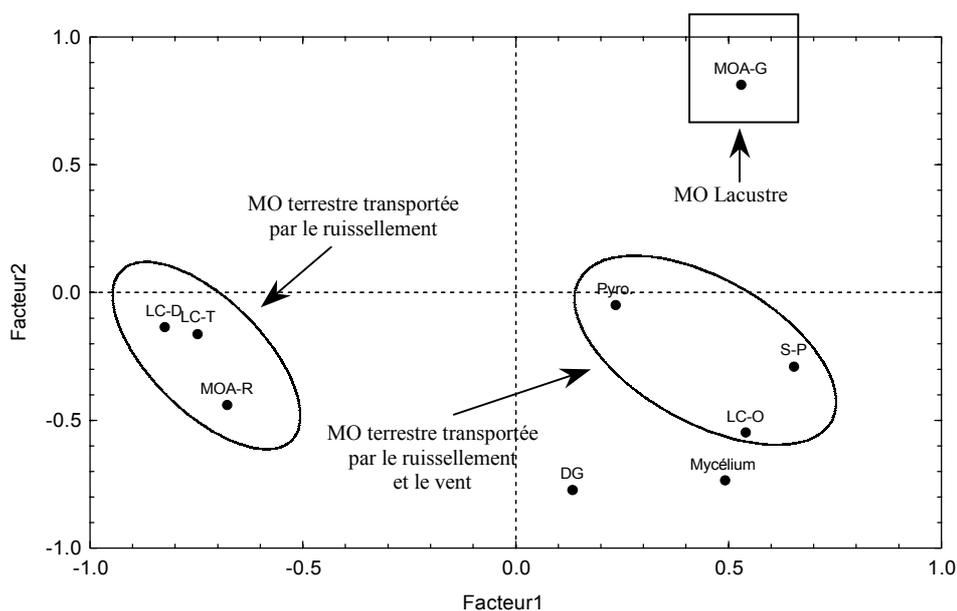


Fig.44 : Analyse en composantes principales (ACP), centrée réduite, des comptages relatifs des MO particulières isolées par attaques acides (palynofaciès) dans les sédiments de la carotte LA 13. La variance expliquée cumulée pour les facteurs 1 et 2 est de 68%.

	Lithozone / nb d'échantillons	MOA-G (%)	MOA-R (%)	LC-O (%)	LC-D (%)	LC-T (%)	DG (%)	Mycélium (%)	Pyro. (%)	S-P (%)
moyenne	LZ P4	52	5	9	12	13	5	3	0,1	1
σ absolu	49	19	4	4	7	7	3	2	0,3	1
moyenne	LZ P3	31	6	18	11	13	9	9	0,3	3
σ absolu	66	15	4	8	9	9	4	4	0,4	2
moyenne	LZ P2	30	25	14	8	6	5	9	0,4	2
σ absolu	75	18	12	8	5	3	3	5	0,6	2
moyenne	LZ P1	43	16	6	4	7	7	10	0,9	5
σ absolu	13	10	9	3	3	3	3	4	0,7	3
moyenne	Total	36	7	12	12	18	7	6	0,3	2
σ absolu	204	19	5	7	8	11	4	4	0,5	2

Tab.10 : Résultats des comptages relatifs des MO particulières isolées par attaques acides (palynofaciès) dans la carotte LA 13. Les résultats sont exprimés en moyenne par lithozone.

b) Etude de la MO en lumière naturelle réfléchie : origine des débris LC-O.

Pour cette étude, nous avons conservé la classification adoptée dans le chap.II concernant la MO du BV. Pour rappel, trois fractions organiques ont été définies comme étant soit homogènes grises (PH-G), soit homogènes blanches (PH-B) ou soit à structure végétale visible (PSV). Les PH-G forment le cortège presque exclusif des roches marno-carbonatées en particules réfléchissantes. Les PH-G géologiques peuvent également se retrouver dans les sols sus-jacents à la roche, sous la même forme, ou avec une réflectance plus vive (PH-B), signe d'une dégradation oxydative au cours de l'incorporation de la particule géologique dans le sol. Cependant, les PH-G pédologiques peuvent aussi provenir de la désagrégation mécanique des PSV quand ces particules sont présentes dans le sol. La mise en évidence de ce fait a été réalisée en comparant le pouvoir réflecteur (PR) des PSV et PH-G dans les sols où elles coexistent. Nous avons montré qu'il y a un enrichissement dans les sols par rapport à la roche sous-jacente, en PH-G ayant le même pouvoir réflecteur que les PSV. Nous rappelons également que les PSV se retrouvent uniquement dans quelques sols et sont issus de la combustion de bois durant les incendies de forêt.

Dans les sédiments de la carotte LA 13, les PSV sont prédominantes (Fig.45, 45') et ce, quelle que soit la lithozone concernée. Les surfaces relatives (observées en optique) des particules réfléchissantes sont comprises entre 40 et 70% pour les PSV, 20 et 30% pour les PH-G et 5 et 40% pour les PH-B. La répartition des tailles des PSV est comprise entre 10 et 100 μm et ne laisse apparaître aucune valeur dominante commune à l'ensemble des échantillons (Fig.45, 45'). De la même façon, nous n'observons pas de taille prédominante récurrente chez les PH-G, qui sont toutefois systématiquement plus petites que les PSV et n'excèdent pas 60 μm . La taille des PH-B est toujours inférieure à 40 μm et présente des maximums de fréquence entre 10 et 20 μm . Comme nous l'avons vu dans les sols du BV, la petite taille des PH-B associée à leur réflectance vive est le signe d'un remaniement et d'une oxydation poussée.

A ce stade de l'étude, on peut affirmer que l'essentiel des particules réfléchissantes des sédiments, avec structures végétales visibles, provient des incendies de forêt qui sont contemporains de la sédimentation.

L'origine des particules homogènes, grises ou blanches, est plus délicate à déterminer.

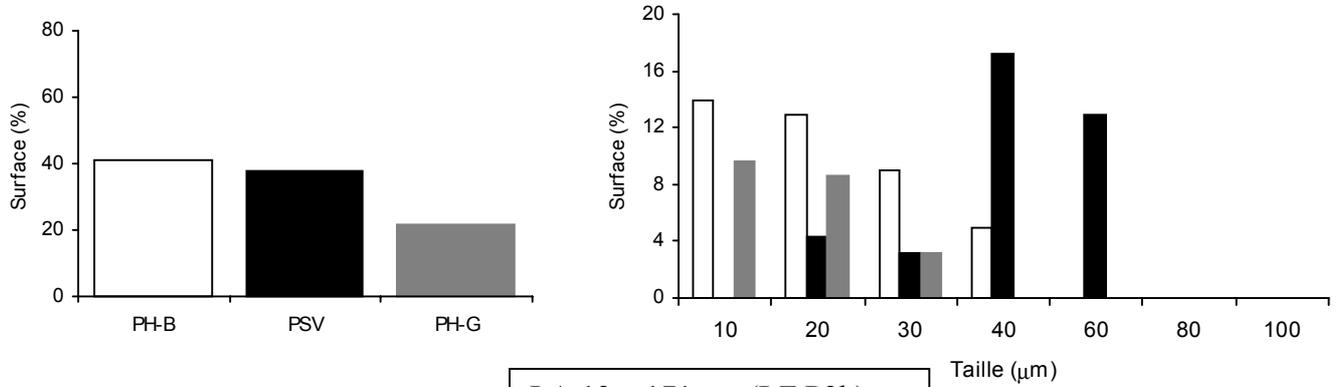
Sur le bassin versant, la taille prédominante des particules homogènes grises (PH-G), pédologiques et géologiques est systématiquement comprise entre 10 et 20 μm (Chap.II), ce qui est souvent inférieur aux fréquences de taille maximale observée dans les sédiments. Compte tenu des remaniements successifs, il n'est pas possible qu'entre le BV et le bassin de sédimentation, la taille des PH-G puisse croître. Par conséquent, il est probable qu'au moins une partie des PH-G sédimentaires provienne de la désagrégation mécanique de particules plus grandes uniquement représentées par les particules à structures végétales visibles (PSV). De plus, les Fig.46 et

46' montrent que le pouvoir réflecteur des PSV et PH-G sédimentaires se situe dans la même fourchette de valeur. Ce résultat suggère également que les PH-G peuvent provenir du bris mécanique des PSV mais n'en apporte pas la preuve absolue. Ce constat est d'autant plus vrai, que la répartition des PR des PH-G est située majoritairement entre 0,5 et 4%, ce qui correspond globalement à la gamme de valeurs observées dans les substrats pédologiques et géologiques du BV. Compte tenu de ces remarques, il apparaît qu'il n'est pas possible de déterminer la part respective entre les PH-G issues du substrat géologique et celles provenant de la désagrégation des PSV.

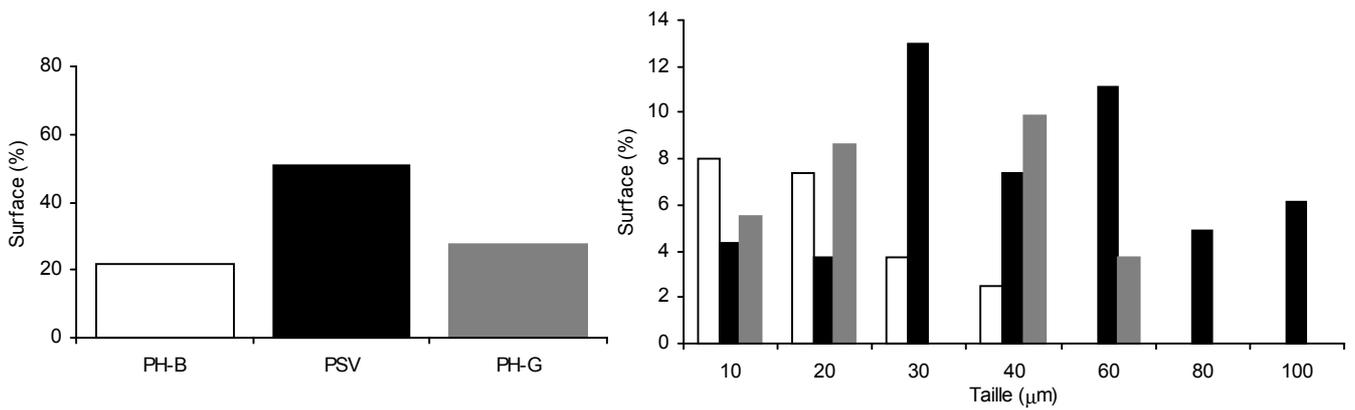
Les particules homogènes blanches (PH-B) provenant de la dégradation des PH-G et/ou des PSV, il est également impossible de déterminer si elles proviennent du substrat géologique et/ou des incendies de forêts. Cependant, nous pouvons remarquer que dans les lithozones P3a et P3c, la part relative des PH-B augmente sensiblement au dépend des PSV (Fig.46). Durant ce laps de temps, les taux de sédimentations sont très élevés ce qui est lié à un détritisme allochtone important. On peut supposer, que durant ces périodes, l'érosion des versants était plus active et pouvait atteindre des horizons pédologiques plus profonds susceptibles de contenir une quantité plus importante de MO d'origine géologique. Ces apports en MO d'origine géologique peuvent expliquer l'augmentation des concentrations relatives des PH-B dans les sédiments dans les LZ P3a et P3b.

En conclusion, on peut dire que les particules réfléchissantes à structure végétale visible représentent la part minimale d'apport en MO issue des incendies de forêt. La somme des particules homogènes blanches et grises représente quant à elle la part maximale de la MO issue du substrat géologique du bassin versant.

LA 13 – 92 cm (LZ P3c)



LA 13 – 171 cm (LZ P3b)



LA 13 – 305 cm (LZ P3a)

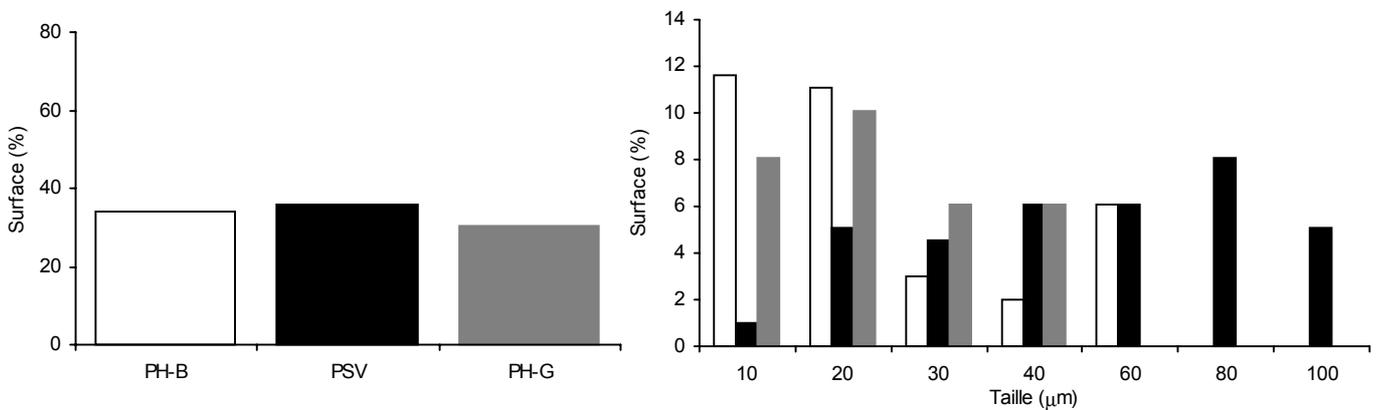


Fig.45 : Variations des proportions relatives des particules réfléchissantes PH-G, PH-B et PSV dans la lithozone P3. Les graphiques de la colonne de gauche représentent les proportions relatives totales des constituants. Les graphiques de la colonne de droite représentent les proportions relatives des constituants en fonction de leur taille.

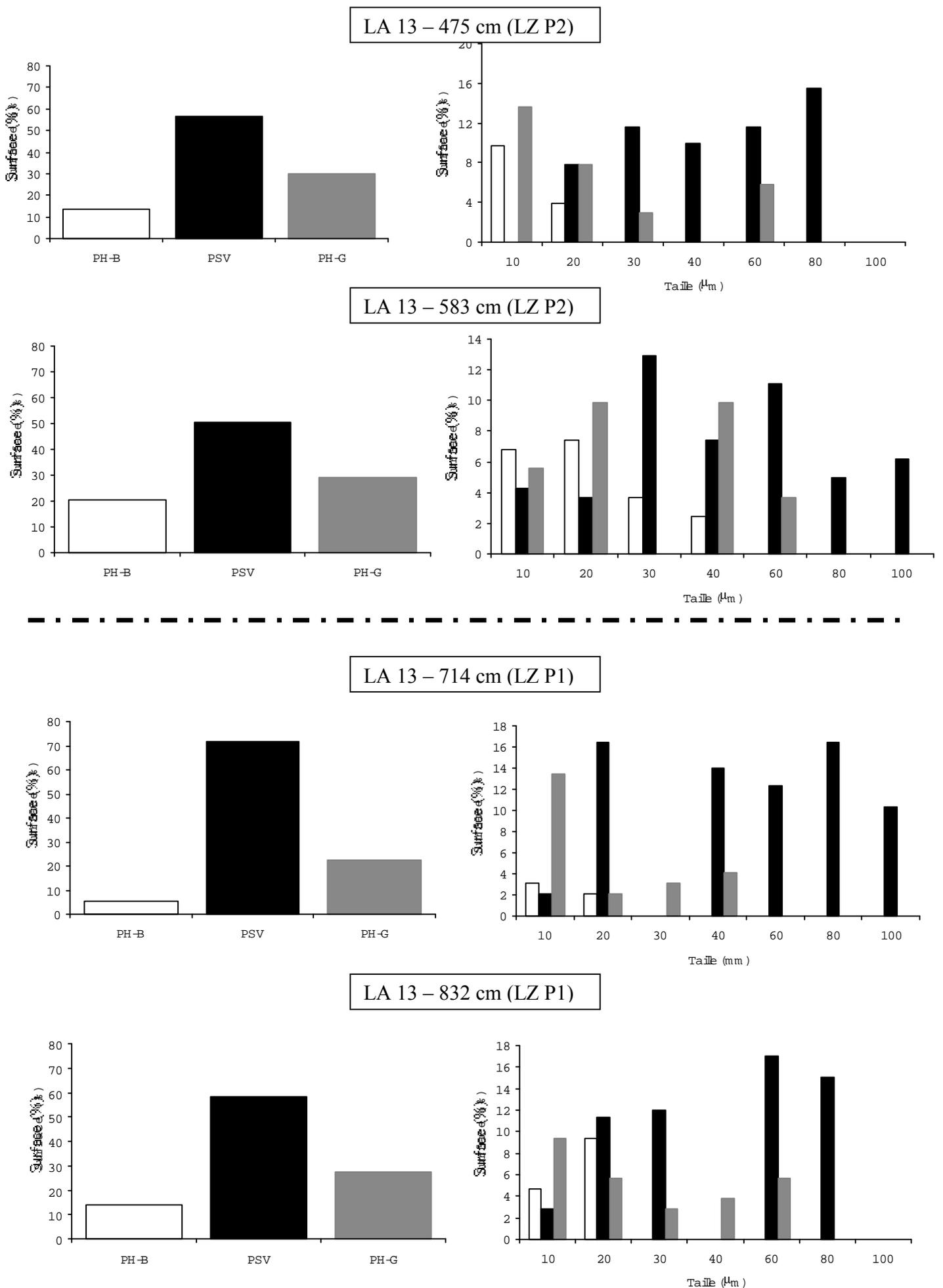


Fig.45' : Variations des proportions relatives des particules réfléchissantes PH-G, PH-B et PSV dans la lithozone P2 et P1. Les graphiques de la colonne de gauche représentent les proportions relatives totales des constituants. Les graphiques de la colonne de droite représentent les proportions relatives des constituants en fonction de leur taille.

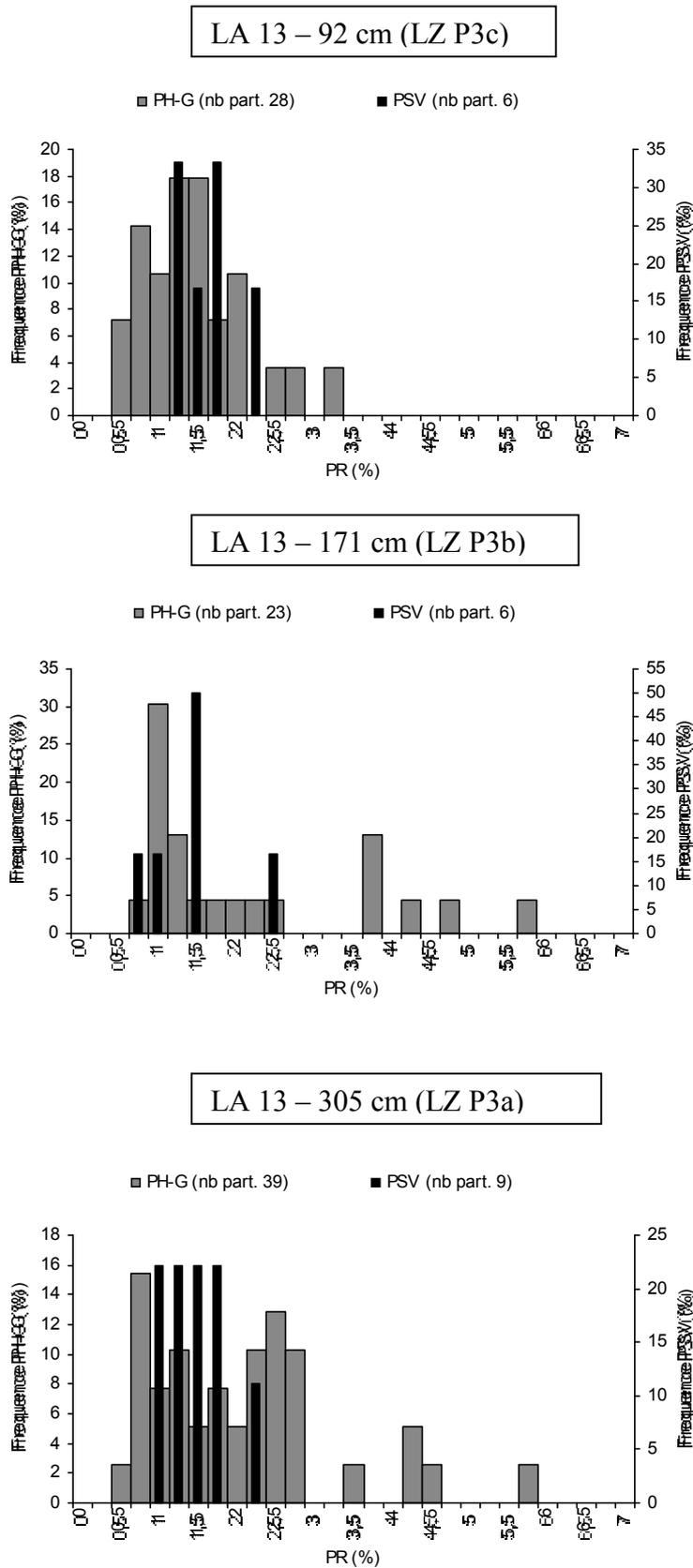


Fig.46 : Répartition du pouvoir réflecteur (PR) des PH-G et des PSV dans la lithozone P3.

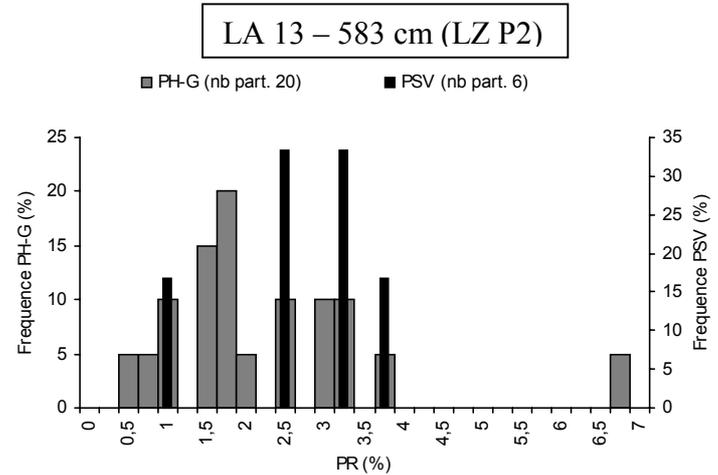
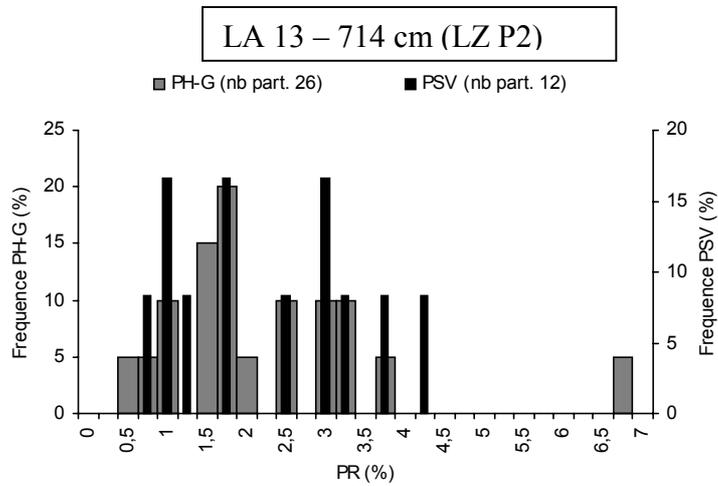
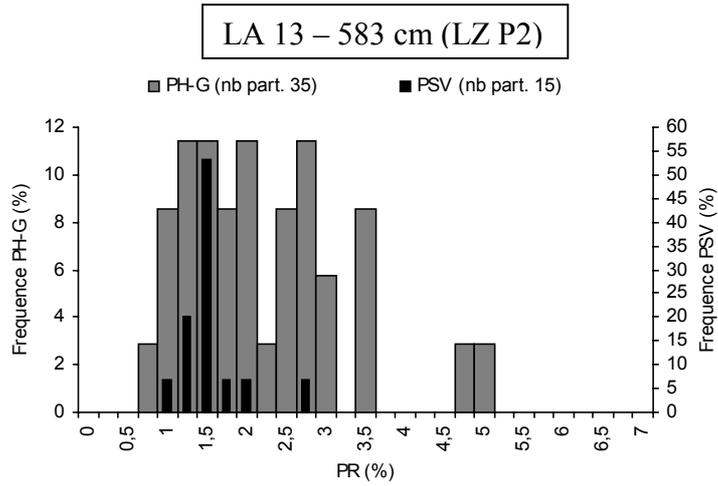
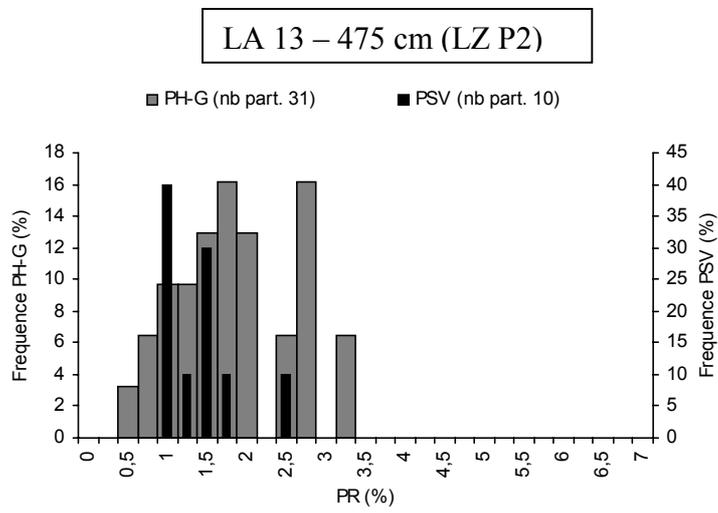


Fig.46' : Répartition du pouvoir réflecteur (PR) des PH-G et des PSV dans les lithozones P2 et P1.

III-3-3-2- Evolution des constituants organiques particulaires dans les sédiments

Les MO ont été regroupées en fonction de leur origine, lacustre ou terrestre, et sont présentées sous forme de valeur moyenne par lithozones dans le Tab.11. Nous avons séparé la MO terrestre en deux fractions, l'une appelée pédologique, au sens strict, qui comprend la somme des MO d'origine terrestre exception faite des particules opaques (LC-O et pyro.), ces dernières formant l'autre fraction organique d'origine terrestre. La MO organique opaque a également été divisée en deux sous fractions : l'une représentant la MO provenant du substrat géologique et l'autre, la MO issue des incendies de forêt. A partir des résultats obtenus de l'étude des sections polies, nous avons estimé qu'environ 60% des particules LC-O provenaient des feux de forêt, mis à part dans les sous-lithozones P3a et P3c où la part relative en charbons de bois se situe aux alentours de 40%. Nous rappelons que l'estimation des concentrations en charbons de bois sédimentaire est minimale tandis que l'approximation des teneurs en MO d'origine géologique est maximale.

A partir du regroupement des MO par origines, nous avons également calculé trois indices qui sont définis comme étant les rapports de :

- MO d'incendie / MO terrestre, qui représente la teneur relative dans la MO allochtone des débris de feux de bois,
- MO géologique / MO terrestre, qui représente la teneur relative dans la MO allochtone des débris organiques issus du substratum géologique,
- débris LC-T / MO pédologique au sens strict, qui indique la richesse en MO issue des horizons A₀ des sols (riches en LC-T) sur celle provenant des horizons A₁ (pauvres en LC-T).

	Lithozone / nb d'échantillons	Total MO Lacustre (%)	Total MO terrestre (%)	Répartition des différents type de MO terrestre			Indices de la MO Terrestre		
				MO Pédologique (%)	MO d'incendie de forêt (%) (valeur minimum)	MO géologique (%) (valeur maximum)	MO d'incendie / MO Terrestre (%)	MO Géologique / MO Terrestre (%)	LCT/MO pédologique (%)
moyenne	LZ P4	52	48	39	5	4	12	8	32
σ absolu	49	19	19	17	2,5	1,6	4,5	2,8	11
moyenne	LZ P3c	36	64	51	6	8	10	14	24
σ absolu	23	16	16	18	2,6	3,7	5,1	7,6	9
moyenne	LZ P3b	35	65	47	11	7	17	11	21
σ absolu	19	14	14	12	3,7	2,5	4,9	3,3	7
moyenne	LZ P3a	23	77	55	9	13	10	14	27
σ absolu	24	14	14	18	3,8	5,8	5,1	7,6	14
moyenne	LZ P2	30	70	61	6	3	9	5	41
σ absolu	75	18	18	20	3,4	2,2	5,5	3,5	13
moyenne	LZ P1	43	57	46	7	4	12	7	33
σ absolu	13	10	10	10	2,9	1,7	4,7	2,8	13
moyenne	total	36	64	51	7	6	11	9	33
σ absolu	204	19	19	19	3,6	4,3	5,6	6,3	14

Tab.11 : Résultats des comptages relatifs des MO particulières (palynofaciès) dans la carotte LA 13. Les fractions organiques sont regroupées en fonction de leurs sources, lacustre ou terrestre. Les résultats sont présentés en moyenne par lithozone.

Globalement, la MO d'origine terrestre est prédominante et représente en moyenne 64% de la fraction organique totale (Tab.11). Bien que le pas d'échantillonnage de nos échantillons ne soit pas régulier, l'évolution des concentrations relatives en MO terrestre et lacustre est en accord avec le découpage lithologique réalisé en fonction de la fréquence en événements détritiques. Ainsi, les lithozones P1 et P4 se différencient par des teneurs moyennes en MO lacustre plus élevées que les lithozones P2 et P3 où le nombre d'événements détritiques est important (Tab.11, Fig.47).

Dans la lithozone P1, les teneurs moyennes en MO lacustre sont élevées (43%) et peu fluctuantes (+/- 10%) par rapport aux autres lithozones.

Dans la LZ P2, la concentration moyenne en MO terrestre est de 70%. Toutefois, dans cette portion de la carotte, l'échantillonnage a été réalisé en essayant de cibler le mieux possible les niveaux détritiques qui se caractérisent par des concentrations en MO terrestre proches de 100% (Fig.47). Entre les niveaux détritiques, les proportions de MO lacustre se situent autour de 40% ce qui correspond aux mêmes gammes de valeurs observées dans la lithozone précédente (LZ P1, Tab.11, Fig.47). Par conséquent, nous pensons que l'échantillonnage préférentiel des niveaux détritiques biaise la valeur moyenne calculée de la MO terrestre qui devrait être plus basse.

Dans la lithozone P3, les valeurs en MO d'origine terrestre restent élevées, en particulier dans la LZ P3a où elle est en moyenne de 77%. Cependant, l'augmentation en MO terrestre est liée uniquement à des apports en MO d'origine géologique (Fig.47) dont la concentration moyenne passe de 3 à 13% de la LZ P2 à la lithozone P3a (Tab.11). En effet, quand on considère la part relative de MO géologique par rapport à la MO terrestre (Tab.11, Fig.48), on s'aperçoit qu'elle est plus importante dans l'ensemble de la lithozone P3 (11 à 14% en moyenne) que dans le reste de la carotte sédimentaire (5 à 8% en moyenne). Ce n'est pas le cas de la part relative en MO issue des incendies de forêt qui demeure presque constante aux alentours de 10% sur l'ensemble de la carotte, mis à part dans la LZ P3b où le rapport MO d'incendie / MO Terrestre augmente jusqu'à une valeur moyenne de 17% (Tab.11).

En résumé, l'augmentation globale en MO terrestre par rapport à la MO aquatique dans la lithozone P3, est liée essentiellement à l'accroissement des apports allochtones en MO d'origine géologique. De par sa nature, la MO d'origine géologique peut être abondante dans les horizons profonds des sols⁴. Ce résultat est confirmé par l'évolution du rapport des LC-T par rapport à la MO d'origine pédologique. La Fig.48 montre que dans la première partie de la carotte (LZ P1-P2), le rapport LC-T / MO pédologique est important, en particulier dans la première partie de la LZ P2 ce qui coïncide avec les niveaux détritiques mis en place par courant d'"interflow" et/ou "overflow". La moyenne du rapport LC-T / MO pédologique dans la LZ P2 (41%, Tab.11) est équivalente à celle observée dans les horizons A₀ des sols du BV (40%, Chap.II). Dans la LZ P3, le rapport LC-T / MO pédologique diminue significativement et se situe en moyenne entre 21 et 27% ce qui est plus proche des teneurs en LC-T constatées dans les horizons A₁ des sols (16%, Chap.II).

⁴ Dans les horizons A₁ (Chap.II), nous avons estimé que la part relative en MO issus du substrat géologique était au maximum de 8%, ce qui est inférieur aux valeurs observées dans la LZ P3 qui sont comprises entre 11 et 14%. Cependant, nous rappelons que l'estimation des concentrations relatives en MO d'origine géologique des sédiments est maximale (Chap.III-3-3-1b) et par conséquent surestimée.

Dans la LZ P4, le rapport LC-T / MO pédologique est de 32%, valeur intermédiaire entre les teneurs observées dans les horizons A₀ et A₁ des sols. C'est également dans les sédiments de surface que les teneurs relatives en MO d'origine lacustre sont les plus importantes et peuvent atteindre des valeurs supérieures à 80% (Fig.49a). D'une part, une étude réalisée sur les mêmes échantillons par Druard & Pelletier (1999) montre que les concentrations en diatomées dans cette partie de la carotte sont beaucoup plus élevées que dans le reste des sédiments (Fig.49b). D'autre part, l'allure de l'évolution des concentrations MOA-G est identique à celle observée sur les concentrations en carbonates (Fig.49a).

L'étude des palynofaciès a permis de différencier les MO sédimentaires issues de la production lacustre de celles provenant du bassin versant.

La MO lacustre est uniquement représentée par de la MO amorphe grisâtre contrairement à ce qui était observé dans la colonne d'eau où les tissus membranaires d'origine algale étaient abondants. Nous pensons que la disparition des membranes est une conséquence de la dégradation de la MO au moment de son incorporation dans le sédiment. Tous les constituants organiques identifiés sur les différents substratums du bassin versant sont présents dans la colonne sédimentaire.

L'étude en lumière réfléchie sur section polie, a permis d'estimer les parts relatives entre la MO issue des incendies de forêt et celle provenant du substrat géologique sédimentaire du bassin versant. Compte tenu des approximations, les proportions relatives sont maximales quand il s'agit de MO d'origine géologique et minimales quand il s'agit de MO provenant de feux de bois. La présence de charbon de bois et de MO géologique est importante tout le long de la carotte où ces derniers représentent respectivement 11 et 9% en moyenne de la MO terrestre.

L'ensemble de ces résultats montre que le découpage lithologique basé sur l'épaisseur et la récurrence des niveaux détritiques est également caractérisé par l'évolution de quantités relatives entre MO d'origine lacustre et terrestre.

Dans la lithozone P1, la MO lacustre est abondante et fluctue autour de 43%. Cette valeur moyenne est comparable aux teneurs en MO lacustre observée entre les niveaux détritiques de la LZ P2 qui pour leur part, contiennent uniquement de la MO d'origine terrestre. Le fait le plus remarquable dans la LZ P2 est que la composition pétrographique en MO terrestre correspond à celle observée dans les horizons superficiels des sols du BV. Ce n'est plus le cas dans la LZ P3 où l'augmentation du détritisme allochtone s'accompagne de l'accroissement des apports organiques pédologiques profonds ainsi que de MO d'origine géologique. Dans la partie supérieure de la carotte sédimentaire (LZ P4), on observe une forte augmentation en MO d'origine lacustre qui peut représenter plus de 80% de la MO totale.

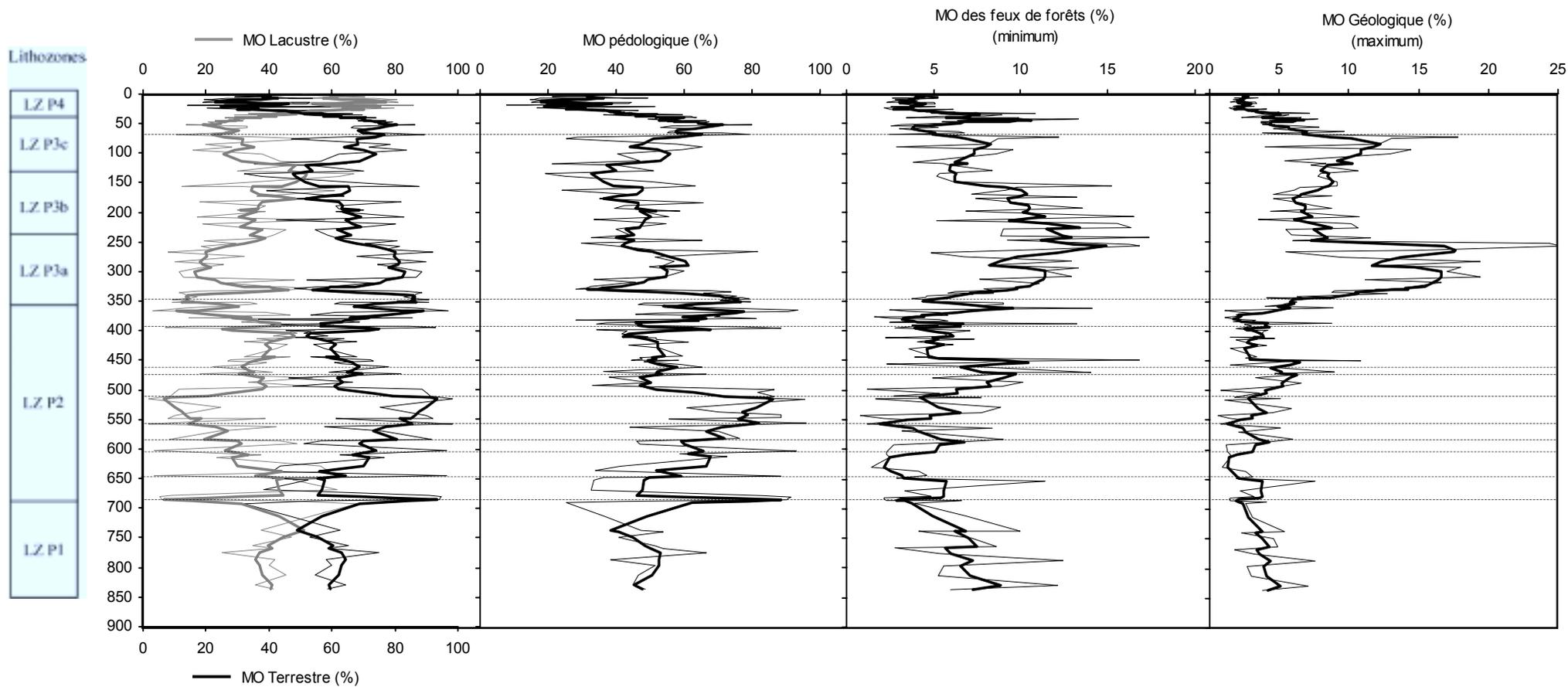


Fig.47 : Évolution en fonction de la profondeur, dans la carotte LA 13, des quantités relatives de MO lacustre, terrestre totale, pédologique, des incendies de forêt et du substrat géologique. Les traits en pointillé soulignent les niveaux détritiques riches en MO.

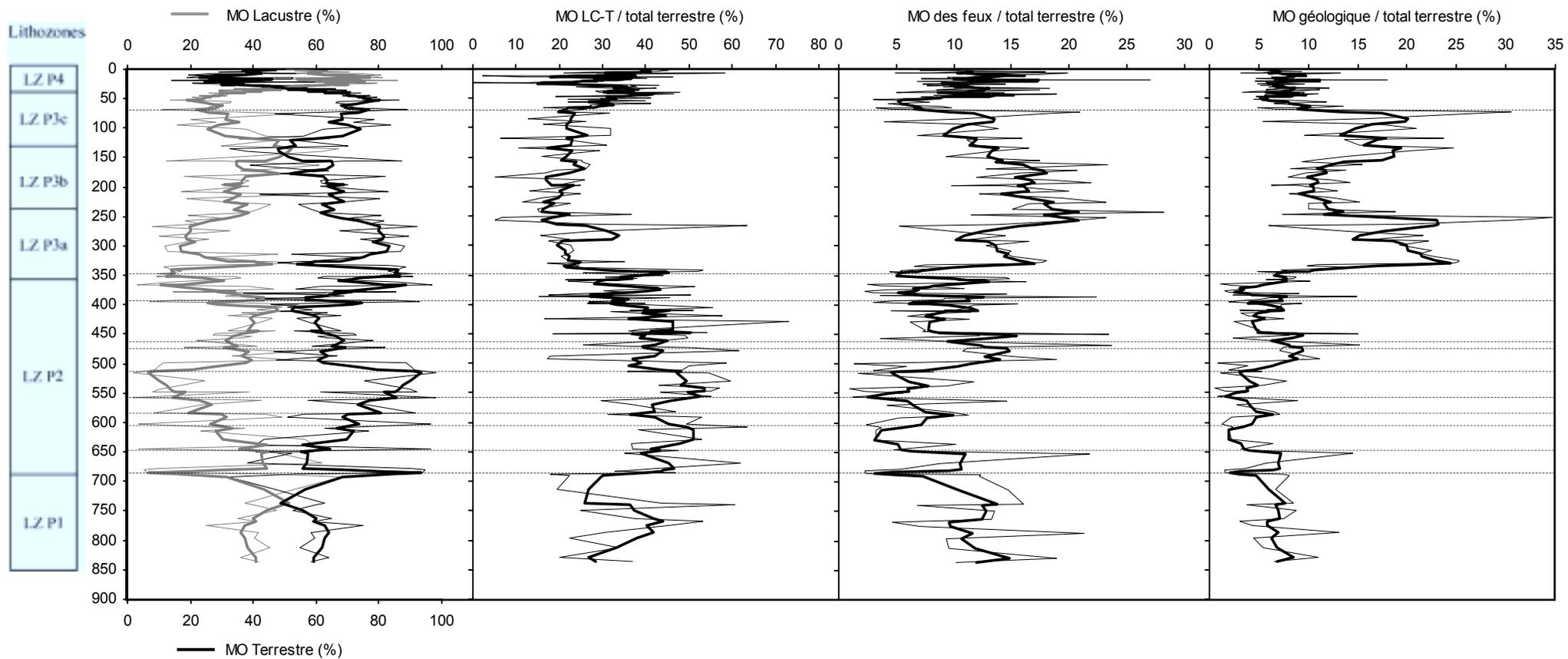


Fig.48 : Évolution en fonction de la profondeur, dans la carotte LA 13, de la quantité relative en MO lacustre et terrestre, ainsi que des rapports, LC-T/MO pédologique, MO d'incendie/MO terrestre et MO géologique/MO terrestre. Les traits en pointillé soulignent les niveaux détritiques riches en MO.

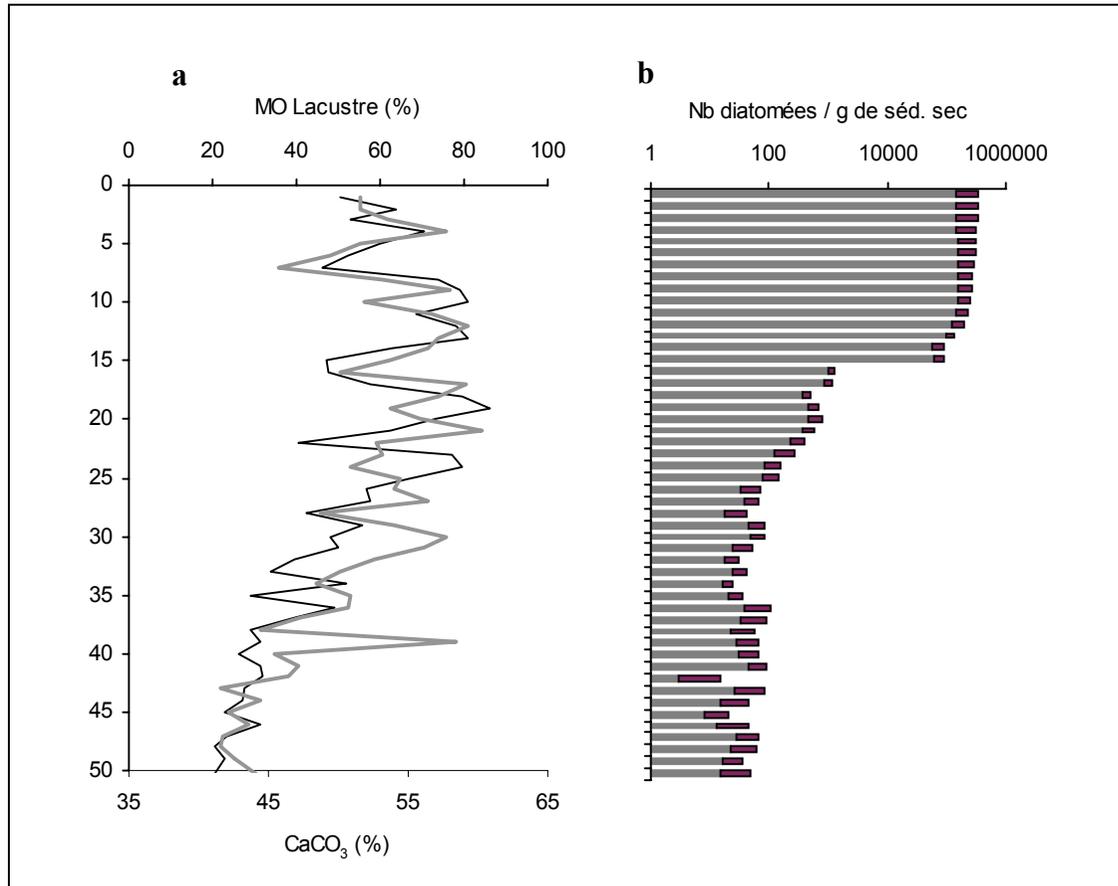


Fig.49 : Évolution en fonction de la profondeur de la quantité de MO lacustre, des carbonates (a) et de la concentration en diatomées dans les sédiments superficiels de la carotte LA 13 (LZ P4). Les résultats de l'étude des diatomées sont extraits de Druart & Pelletier (1999).

III-3-4- Dégradation et calcul des flux organiques lacustres et terrestres

Un des objectifs principal de l'étude est de discuter de l'évolution des flux de MO lacustre et terrestre sédimentaires durant les derniers millénaires. Le calcul des flux sédimentaires nécessite des données analytiques réalisées à un pas d'échantillonnage continu. Dans cette étude, seules les mesures géochimiques par pyrolyse RE ont été faites de façon continue sur l'ensemble des sédiments de la carotte LA 13. Par conséquent, il nous est indispensable de déterminer les compositions en MO terrestre et lacustre des sédiments à partir des paramètres de la pyrolyse RE.

Au cours de cette étude, nous avons cherché à déterminer les paramètres géochimiques discriminants des différents types de MO prélevés sur le BV et dans la colonne d'eau. Au vue des résultats, il apparaît que l'IH et le $CP_{S3/S2}$ sont les plus discriminants des paramètres géochimiques⁵ (Fig.50). Dans tous les cas, l'identification géochimique des différents types de MO se corrèle à des caractères pétrographiques spécifiques. Une question est de savoir si les paramètres géochimiques restent sélectifs quand la MO se retrouve dans les sédiments après qu'elle a subi les processus de dégradation liés à la diagenèse précoce. Une autre question est de savoir si les conditions de dégradation ont eu le même impact sur l'IH et le $CP_{S3/S2}$ pendant toute la période de sédimentation considérée.

Pour répondre à ces questions, nous avons comparé les relations existant entre les paramètres géochimiques et la composition pétrographique de la MO dans les sédiments de la carotte LA 13 par rapport à ceux déterminés dans les différents sites producteurs de MO (BV et milieu lacustre). Les conclusions de cette partie nous permettront d'identifier de quelle façon, il est possible de différencier et calculer les flux de MO lacustre et terrestre à partir des paramètres de pyrolyse RE.

III-3-4-1- Impact de la dégradation sur la qualité optique et géochimique de la MO

a) Mise en évidence de la dégradation géochimique de la MO sédimentaire par rapport à sa composition pétrographique

- Place de la MO sédimentaire dans le diagramme $CP_{S3/S2}$ / IH

Nous avons vu dans la partie consacrée aux sédiments de trappe, que la dégradation de la MO dans la colonne d'eau semble négligeable aux échelles pétrographiques et géochimiques utilisées dans cette étude (Chap.III-2). De plus, nous avons estimé que la qualité pétrographique et géochimique de la MO d'origine terrestre pouvait ne pas avoir été altérée au cours de son transfert vers le lac (Chap.III-2). En est-il de même après que la

⁵ Les variations de Tmax en raison de leurs caractère binaire explicité dans les sols du BV (Chap.II) et les sédiments de trappes (Chap.III-2) ne peu pas être considéré comme un paramètre discriminant de la MO sédimentaire de la carotte LA 13. Cette affirmation est conforté par le fait que les variations de Tmax tout au long de la carotte LA 13 sont négligeable alors que la composition pétrographique de la MO indique des changement de nature important.

MO a subi les attaques oxydantes durant son passage à l'interface eau-sédiment et lors de son transit dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire?

D'un point de vue pétrographique, la seule dégradation identifiée est marquée par la quasi-disparition des particules membranaires (memb.) d'origine aquatique, entre la colonne d'eau et les sédiments. En ce qui concerne les paramètres géochimiques de la MO, un élément de réponse est donné par la Fig.50, qui représente les paramètres $CP_{S3/S2}$ en fonction de l'IH de l'ensemble des échantillons de la carotte LA 13. Sur ce graphique, ont été reportées les plages de valeurs $CP_{S3/S2} / IH$ caractéristiques de la MO des différents substrats du BV (Chap.II) ainsi que celles de la MO lacustre déterminées dans les sédiments de trappe (Chap.III-2). Bien que le $CP_{S3/S2}$ soit un paramètre moins discriminant que l'IH, il apparaît que la MO sédimentaire semble se répartir entre un pôle géologique moins hydrogéné et un pôle pédologique plus hydrogéné. Si l'on s'en tient uniquement à ce graphique la MO sédimentaire du lac d'Annecy semble être issue entièrement du BV. En réalité, ce n'est pas ce qui est observé puisque la composition pétrographique des sédiments montre que la MO lacustre représente en moyenne 36% de la MO particulaire totale (Tab.11). Deux explications extrêmes peuvent être avancées :

1) la MO n'a pas subi de dégradation lors de son incorporation dans le sédiment et les faibles IH (fort $CP_{S3/S2}$) indiquent la prédominance de MO originelle faiblement hydrogénée comme la MO géologique et/ou celle issue des incendies de forêt (Fig.50),

ou / et

2) la MO, en particulier lacustre, a subi une dégradation lors de son incorporation dans le sédiment, auquel cas il convient d'estimer son impact sur les paramètres géochimiques.

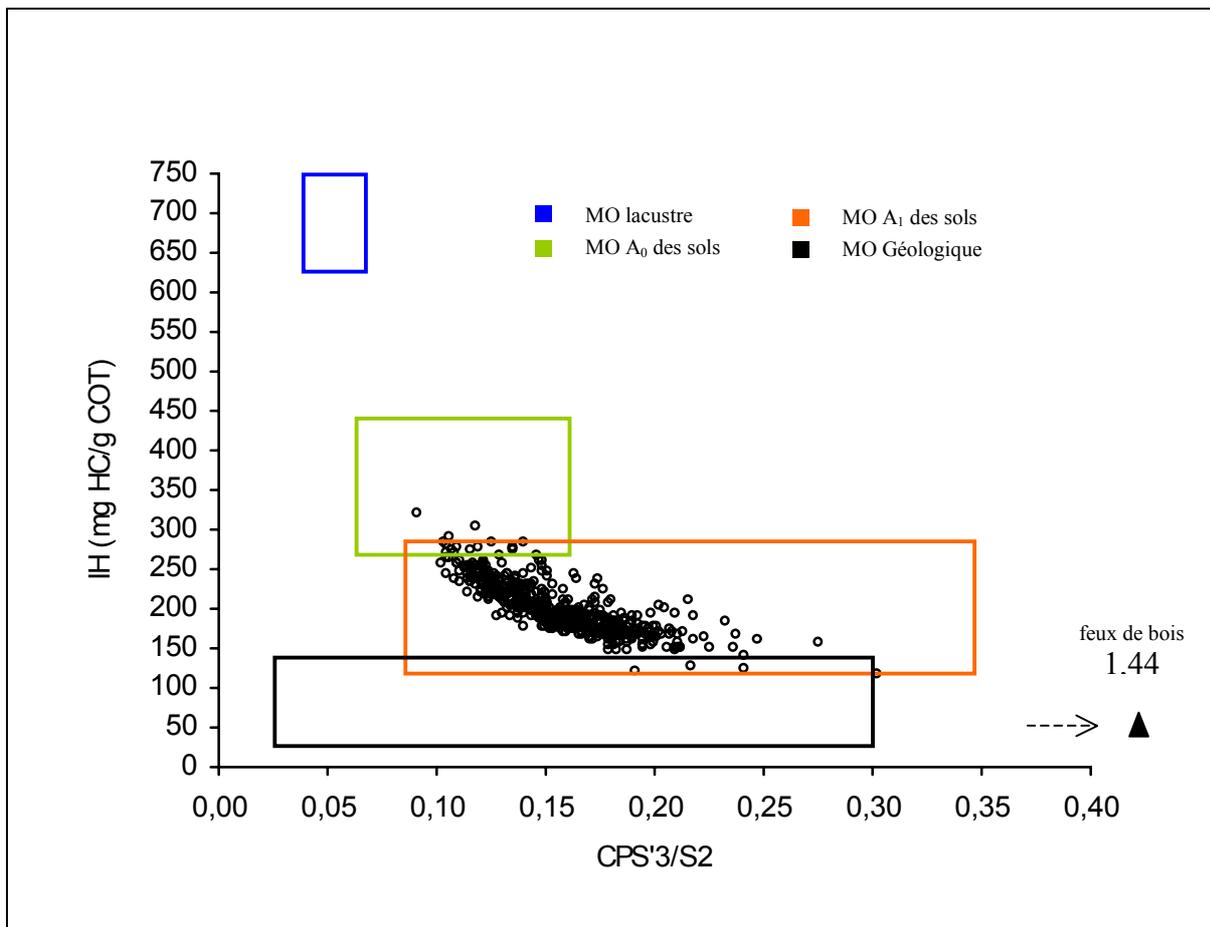


Fig.50 : Relation entre le CP_{S_3/S_2} et l'IH de la MO des sédiments de la carotte LA 13, comparée aux plages de valeurs obtenues dans les différents sites producteurs de MO.

- Calcul d'un IH théorique à l'aide de la composition pétrographique en MO des sédiments : comparaison avec l'IH réel mesuré

En prenant comme référence les valeurs d'IH mesurées sur les différents sites de production de la MO (géologique, pédologique et lacustre), il est possible d'estimer l'IH théorique de la MO sédimentaire à partir de sa composition pétrographique. Compte tenu du chevauchement des valeurs de $CP_{S3/S2}$ de la MO des différents sites producteurs (Fig.50), il apparaît que le calcul d'un $CP_{S3/S2}$ de la MO sédimentaire est beaucoup plus aléatoire.

Si l'incorporation de la MO dans le sédiment n'a eu aucun effet sur l'IH, l'estimation théorique de l'IH devrait correspondre à peu près à l'IH réel mesuré. Pour calculer l'IH théorique des sédiments de la carotte LA 13, nous avons procédé de la même façon que pour déterminer l'IH théorique de la MO terrestre dans les trappes à sédiment (chap.III-2). Nous avons distingué 5 groupes de MO auxquels nous avons affecté les valeurs moyennes d'IH déterminées dans cette étude (Tab.12). Ces cinq groupes sont : la MO géologique, la MO issue des incendies de forêt, la MO des horizons A0 et A1 des sols et la MO d'origine lacustre. L'IH théorique peut donc être estimé en appliquant l'équation (1). Dans cette équation, l'IH de la MO pédologique est déterminé en réalisant une extrapolation linéaire (2) entre les valeurs moyennes d'IH et des rapports LC-T / MO pédologique mesurés dans les horizons A0 et A1 des sols du BV (Tab.12, Fig.51). Soit 100% de MO des horizons A0 ont une valeur d'IH de ~307 mg HC/g COT pour un rapport LC-T / MO pédologique ~40%, soit 100% de MO des horizons A1 ont une valeur d'IH de ~202 mg HC/g COT pour un rapport LC-T / MO pédologique ~16%.

(1) IH théorique = (% MO lacustre * IH lacustre) + (% MO géologique * IH géologique) + (%MO feux * IH feux) +

(%MO pédologique * IH pédologique)

(2) IH pédologique = (4,4 * LC-T / MO pédologique) + 132

IH lacustre : IH théorique de 100% de MO lacustre,

IH géologique : IH moyen de 100% de MO géologique,

IH feux : IH moyen de 100% de MO issue des incendies de forêts,

IH pédologique : extrapolation linéaire entre un pôle 100% MO des horizons A1 et 100% MO des horizons A0

Origine de la MO	Lacustre Chap. III-2	Horizons A ₀ des sols Chap.II- Tab.6	Horizons A ₁ des sols Chap.II- Tab.6	Géologique Chap.II- Tab.6	Feux de bois Chap.II- Tab.6
IH moyen (mg HC/g COT)	700	307	202	62	14

Tab.12 : Valeurs moyennes d'IH déterminées dans les différents sites producteurs de la MO

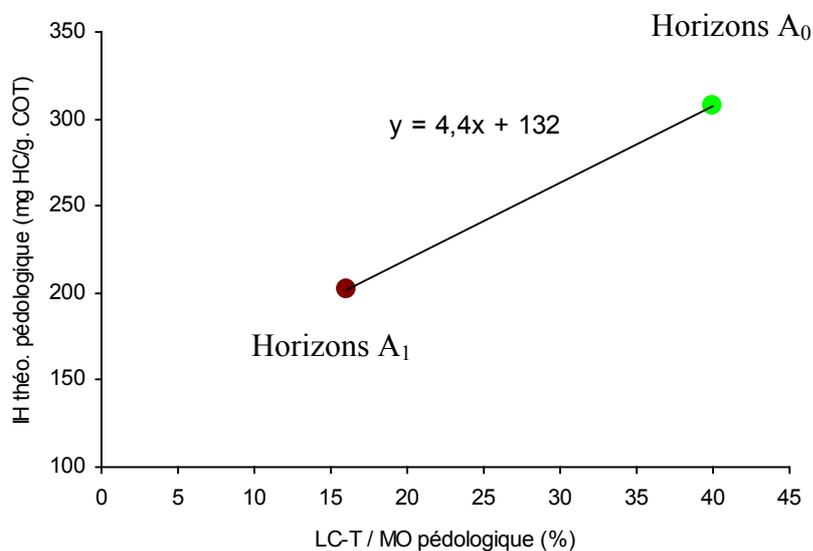


Fig.51 : Estimation de l'IH de la MO terrestre pédologique entre la MO des horizons A₁ et A₀ des sols. Nous avons choisi volontairement la relation la plus simple (linéaire) entre la composition pétrographique (LC-T/MO pédologique) et l'IH de la MO pédologique.

La Fig.52 indique qu'il existe bien une corrélation positive entre les valeurs d'IH réelles et théoriques. Cette observation est importante puisqu'elle confirme l'existence d'un pôle organique moins hydrogéné composé essentiellement de MO terrestre, opposé à un pôle plus hydrogéné riche en MO lacustre. Toutefois, il apparaît que les valeurs absolues entre l'IH calculé et l'IH réel sont très différentes. L'IH calculé à partir de la composition pétrographique des sédiments est en moyenne plus élevé de ~200 mg HC/g COT (Fig.52) que l'IH réel mesuré. Bien que ces calculs ne restent que des estimations réalisées à partir de valeurs moyennes, ils montrent à l'évidence qu'entre l'interface eau-sédiment et les premiers centimètres de la colonne sédimentaire, la dégradation de la MO entraîne une diminution importante de l'IH.

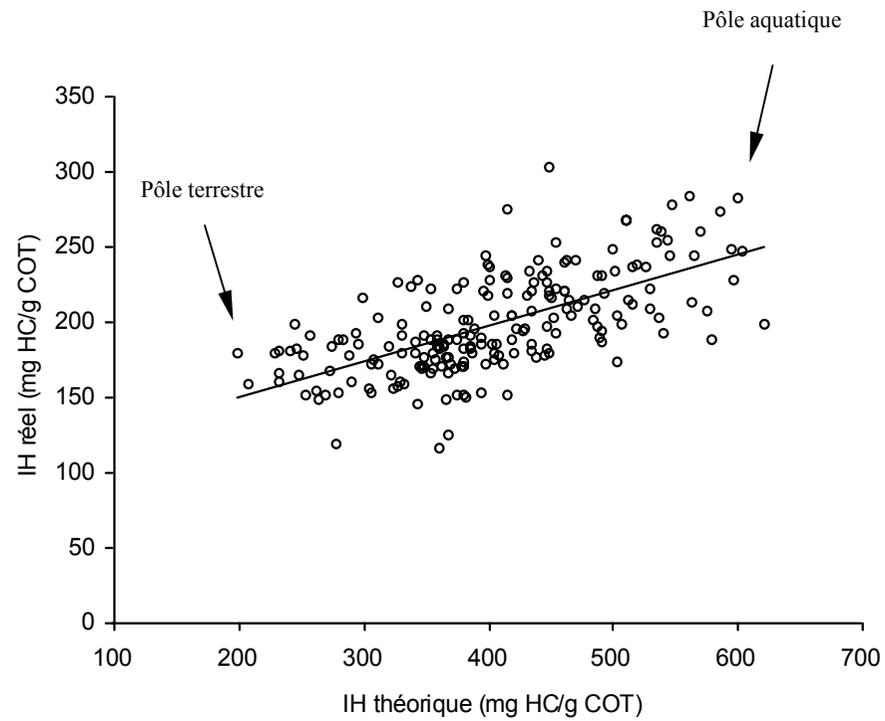
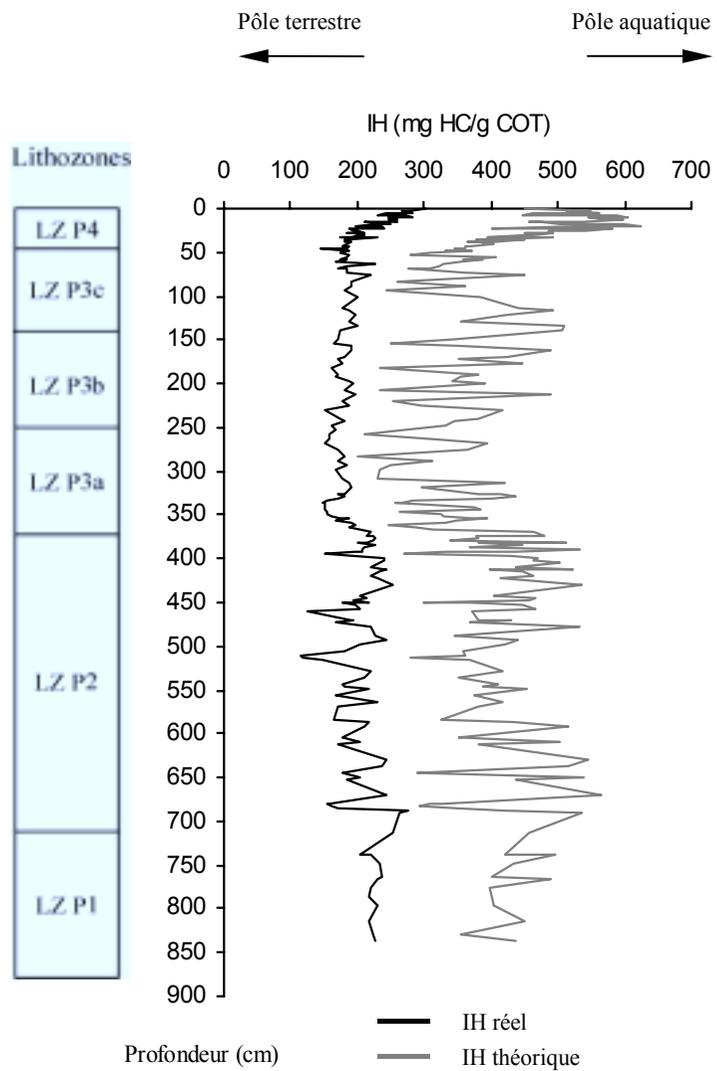


Fig.52 : Relation entre IH réel et IH théorique calculé de la MO sédimentaire de la carotte LA 13. (a) en fonction de la profondeur et (b) IH théorique en fonction de IH réel.

b) Impact de la dégradation sur l'IH et CP_{S_3/S_2} de la MO terrestre et lacustre dans les sédiments lacustres

- Estimation de la variation d'IH et de CP_{S_3/S_2} lié à la dégradation de la MO durant son passage dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire

Dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire (LZ P4, Fig.53a), l'IH théorique est maximum et peut atteindre des valeurs supérieures à 600 mg HC/g COT (Fig.52). Ces fortes valeurs sont liées à des concentrations importantes en MO lacustre qui peuvent dépasser les 80%. Pourtant, les valeurs d'IH réelles mesurées n'excèdent pas les 300 mg HC/g COT ce qui représente un écart proche des 50% avec les valeurs d'IH théoriques calculées. Ces résultats soulignent que l'impact de la dégradation de la MO lacustre lors de son séjour à l'interface eau-sédiment se traduit par une chute d'IH proche des 50%. D'autre part, la confrontation des valeurs réelles d'IH avec les teneurs en MO lacustre montre que la dégradation est encore active dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire. L'IH et les concentrations en MO lacustre diminuent du sommet de la carotte à 50 cm de profondeur. Globalement, la diminution d'IH exprime le changement d'origine de la MO qui passe d'une nature essentiellement lacustre au sommet à terrestre, à 50 cm de profondeur. Cependant, un décalage existe entre l'évolution respective de l'IH et des concentrations en MO déterminées optiquement. Les teneurs en MO lacustre décroissent à partir de 25-30 cm tandis que l'IH diminue progressivement tout le long du profil. Autrement dit, sur les 30 premiers centimètres de la carotte, la baisse d'IH ne correspond pas à un changement originel de la MO (lacustre / terrestre) mais à une baisse de la qualité hydrogénée de la MO, conséquence de sa dégradation dans les premiers centimètres sédimentaires. Si l'on prend comme référence les points entre 0 et 30 cm où la MO lacustre est maximale (~80%), on peut estimer que la chute de l'IH se situe entre 50 et 100 mg HC/g COT ce qui porte la valeur d'IH de la MO lacustre autour de 200 mg HC/g COT.

Même si ces différences entre l'évolution de la MO lacustre et l'IH sont faibles, nous pensons qu'elles sont significatives au regard des concentrations en $CaCO_3$ (Fig.53b). Les variations des teneurs en carbonates miment l'évolution des concentrations en MO lacustre déterminées optiquement et non celui de l'IH (Fig.53a et b). Compte tenu des liens existant entre la production algale et les carbonates (**Chap. III-2**), il apparaît que l'évolution de l'IH enregistre à la fois les variations des concentrations relatives entre MO lacustre et terrestre, mais également la dégradation de la MO lacustre. En résumé, dans les premiers centimètres de la carotte sédimentaire, la dégradation n'est pas visible d'un point de vue optique, mais est signée géochimiquement par une diminution du caractère hydrogéné de la MO lacustre. Les mêmes conclusions ont déjà été avancées par Patience *et al.* 1996 dans les sédiments superficiels du lac du Bouchet (France, Haute Loire). Les auteurs montrent que la proportion pétrographique de la MO lacustre est peu variable et se situe autour de 50% dans les 50 premiers centimètres de la colonne sédimentaire alors que l'IH enregistre la dégradation de la MO lacustre et diminue de ~50 à 100 mg HC/g COT entre le sommet et 30 cm dans la carotte sédimentaire.

De telles relations sont plus difficiles à mettre en évidence quand on considère l'évolution du CP_{S^3/S^2} et les concentrations en MO terrestre. En effet, si le CP_{S^3/S^2} exprime correctement les variations de la MO terrestre dans les vingt premiers centimètres de la carotte sédimentaire (Fig.53c), il n'en n'est pas de même par la suite. Entre 20 et 50 cm, il apparaît délicat d'identifier des liens entre l'évolution de la MO terrestre et le CP_{S^3/S^2} . Nous pensons que les difficultés à mettre en relation les variations de MO terrestre et le CP_{S^3/S^2} sont liées fondamentalement à la grande dispersion des valeurs de CP_{S^3/S^2} dans les différents sites producteurs de MO terrestre (Fig.50).

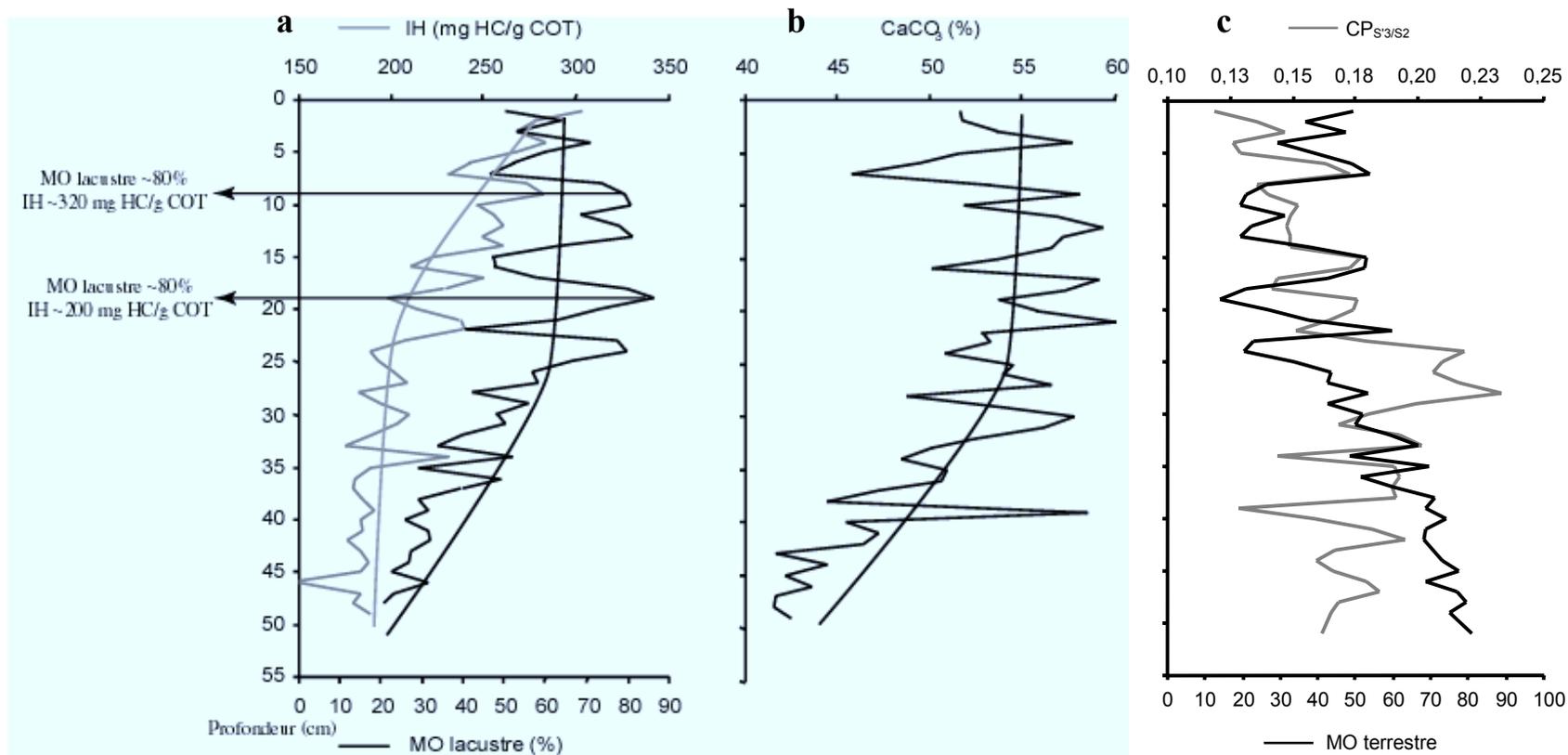


Fig.53 : Évolutions des valeurs d'IH, de la MO lacustre (a), du CaCO₃ (b) et du CP_{S3/S2} en fonction de la profondeur dans les sédiments de surface de la carotte LA 13 (LZ P4). Les courbes surposées (21a et b) soulignent des tendances et n'ont aucune réalité mathématique.

- Estimation de l'IH du $CP_{S3/S2}$ de la MO lacustre et terrestre dans les différentes lithozones

Dans les lithozones P1 à P3, les relations entre teneur en MO lacustre et IH sont linéaires et présentent une corrélation positive (Fig.53). De la même façon, on observe que la MO terrestre et le $CP_{S3/S2}$ sont globalement corrélés (Fig.41). En extrapolant ces relations linéaires, il est possible d'estimer les IH et $CP_{S3/S2}$ moyens de la MO d'origine terrestre et lacustre des sédiments.

• Relation entre l'IH et la composition pétrographique en MO

Nous rappelons que le passage entre les lithozones P1-P2 et la LZ P3 se signe par une chute de la présence de MO caractéristique des horizons superficiels (A_0) des sols aux dépens des MO des horizons pédologiques plus profonds (A_1) et des particules organiques issues du substrat géologique du BV (Fig.47 et 48). La nature originelle de la MO des horizons A_0 des sols est la plus hydrogénée des constituants organiques analysés sur le BV (Tab.12). Par conséquent, on pourrait s'attendre à ce que les valeurs d'IH de la MO terrestre dans les LZ P1-P2 soient supérieures à celles observées dans la LZ P3. Au contraire, la Fig.54a montre que les IH du pôle terrestre convergent vers des valeurs relativement proches situées entre ~140 et 195 mg HC/g COT (Tab.13) et ce, quelle que soit la lithozone concernée. Ces résultats montrent que la dégradation de la MO à l'interface eau-sédiment et dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire, tend à homogénéiser les valeurs d'IH de la MO d'origine terrestre. La composition pétrographique de la MO terrestre des lithozones P1 et P2 conserve le caractère préservé de la MO des horizons A_0 des sols tout en présentant un IH anormalement faible, signe d'une dégradation géochimique.

A l'inverse de ce qui est observé pour la MO terrestre, l'extrapolation linéaire vers 100% de MO lacustre ne converge pas vers les mêmes valeurs d'IH selon la lithozone concernée (Fig.54a). Dans la première partie de la carotte, comprenant les sédiments de la LZ P1 et P2, l'IH moyen de la MO lacustre peut être estimé à ~290 mg HC/g COT +/- 9% (Tab.13). Dans la lithozone P3, l'IH de la MO aquatique est plus faible et se situe autour de 230 mg HC/g COT +/- 9%. On remarquera que cette dernière valeur est approximativement celle observée après que la MO lacustre a subi les attaques oxydantes au passage de l'interface eau-sédiment et dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire (~30 cm, Fig.53a-b).

La différence entre les valeurs d'IH de la MO lacustre entre la LZ P1-P2 et la LZ P3 peut être expliquée par deux phénomènes, 1) l'origine de la MO lacustre n'est pas la même ou/et 2) les conditions de dégradation de la MO lacustre ont changé au cours des 5000 dernières années.

D'un point de vue pétrographique, nous n'avons pas observé de différence fondamentale de la MO lacustre tout au long de la carotte. Ceci n'est cependant pas un argument suffisant pour affirmer que la nature de la MO lacustre ait été la même durant toute la période de sédimentation. La MO lacustre retrouvée dans le sédiment du lac d'Annecy prend uniquement la forme de matière organique amorphe grisâtre (MOA-G), résidu de dégradation

algale proche de ce qui est observé dans d'autres milieux de sédimentation. C'est en particulier le cas dans le milieu marin (Boussafir, 1994) où les organismes source ne sont pas forcément les mêmes qu'en milieu lacustre. Par conséquent, les analyses réalisées dans cette étude, ne nous permettent pas de nous prononcer sur un éventuel changement de source de la MO lacustre durant les 5000 dernières années.

Nous avons établi que les taux de sédimentations passent du simple au quadruple des lithozones P1-P2 à la LZ P3, cette augmentation étant liée essentiellement à des apports détritiques allochtones plus importants. Cette augmentation se traduit par l'élévation de la fréquence des niveaux détritiques en particulier dans les LZ P3a et P3c. Nous pensons que l'accroissement des événements détritiques dans la LZ P3 accentue la possibilité de remaniement des sédiments superficiels. La remise en suspension de la MO, en particulier lacustre, concourt à sa dégradation et c'est probablement la raison essentielle pour laquelle la MO lacustre apparaît d'un point de vue géochimique plus dégradée dans la lithozone P3 que dans les LZ P1 et P2.

• Relation entre le $CP_{S3/S2}$ et la composition pétrographique en MO

Globalement, les valeurs moyennes du $CP_{S3/S2}$ sont plus faibles dans les lithozones P1-P2 que dans la LZ P3. Cette écart est accentué pour le pôle terrestre pour lequel le $CP_{S3/S2}$ se situe autour de 0,16 +/-12,5% dans la LZ P1-2 et de 0,19 +/-16%. Les pôles lacustres entre les lithozones P3 et P1-2 apparaissent plus proches et sont respectivement de 0,12 et 0,13 mais présentent des erreurs importantes supérieures à 20% (Tab.13).

L'augmentation relative du $CP_{S3/S2}$ dans la LZ P3 peut être justifiée par la présence d'une proportion importante de charbons de bois dans cette partie de la carotte (Fig.54b). Ces débris issus des incendies de forêt présentent un $CP_{S3/S2}$ très élevé (Fig.50) et sont susceptibles d'augmenter le $CP_{S3/S2}$ de la MO des sédiments. Cependant, nous pouvons remarquer que les incertitudes sur le CP font se chevaucher les plages de valeurs des pôles terrestre et lacustre des différentes lithozones (Fig.54b et Tab.13). Ce n'est pas le cas des IH des pôles lacustres qui sont bien distincts entre la lithozone P3 et les LZ P1-2. De plus, les barres relatives d'incertitude des pôles lacustres et terrestres du $CP_{S3/S2}$ sont systématiquement supérieures à celles déterminées pour l'IH (Tab.13). Si on ajoute à ces remarques le fait que le $CP_{S3/S2}$ est beaucoup moins discriminant que l'IH quand on considère les différents types de MO sur leurs sites de production (Fig.50), il apparaît que les variations du $CP_{S3/S2}$ de la MO sédimentaire entre les lithozones P3 et P1-2 sont moins significatives que celles de l'IH. Par conséquent, bien que l'on observe une anti-corrélation globale entre le $CP_{S3/S2}$ et l'IH, seul l'IH, plus discriminant entre la MO sédimentaire terrestre et lacustre, nous servira de base de discussion dans la suite de cette étude.

		IH	erreur absolue	erreur relative	$CP_{S3/S2}$	erreur absolue	erreur relative
		mg HC/g COT	mg HC/g COT	(+/-) %			(+/-) %
Pôle lacustre	LZ P3	230	20	9	0,12	0,03	25
	LZ P1-2	290	25	9	0,10	0,02	20
Pôle terrestre	LZ P3	160	20	12,5	0,19	0,03	16
	LZ P1-2	170	25	15	0,16	0,02	12,5

Tab.13 : Valeurs d'IH et de $CP_{S3/S2}$ des pôles de MO lacustre et terrestre sédimentaire en fonction des différentes lithozones

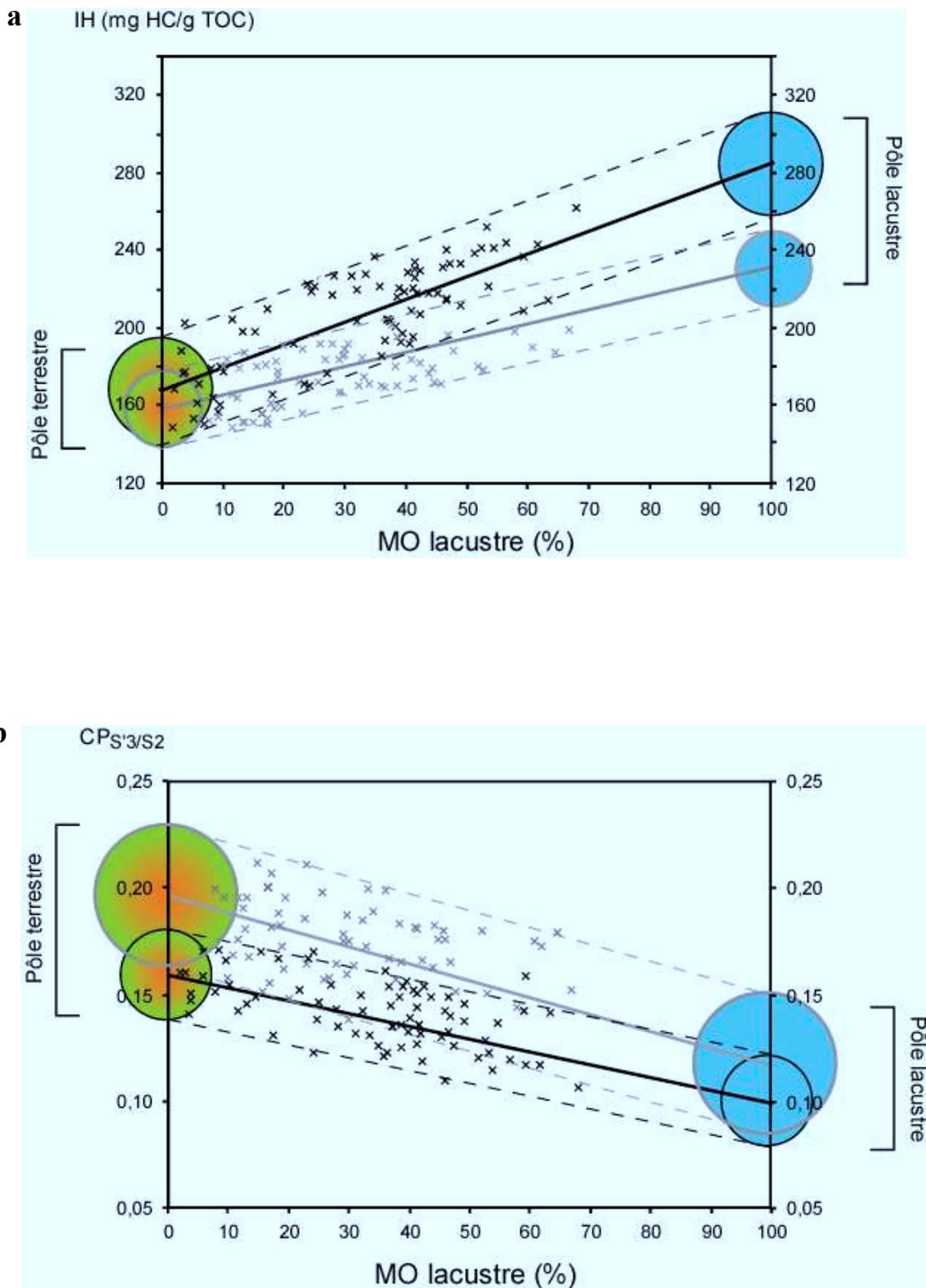


Fig.54 : Estimation de l'IH (a) et du $CP_{S3/S2}$ (b) des pôles lacustres et terrestres de la MO sédimentaire en fonction des lithozones P3 (x) et P1-2 (x). Les courbes superposées (21a et b) soulignent des tendances et n'ont aucune réalité mathématique.

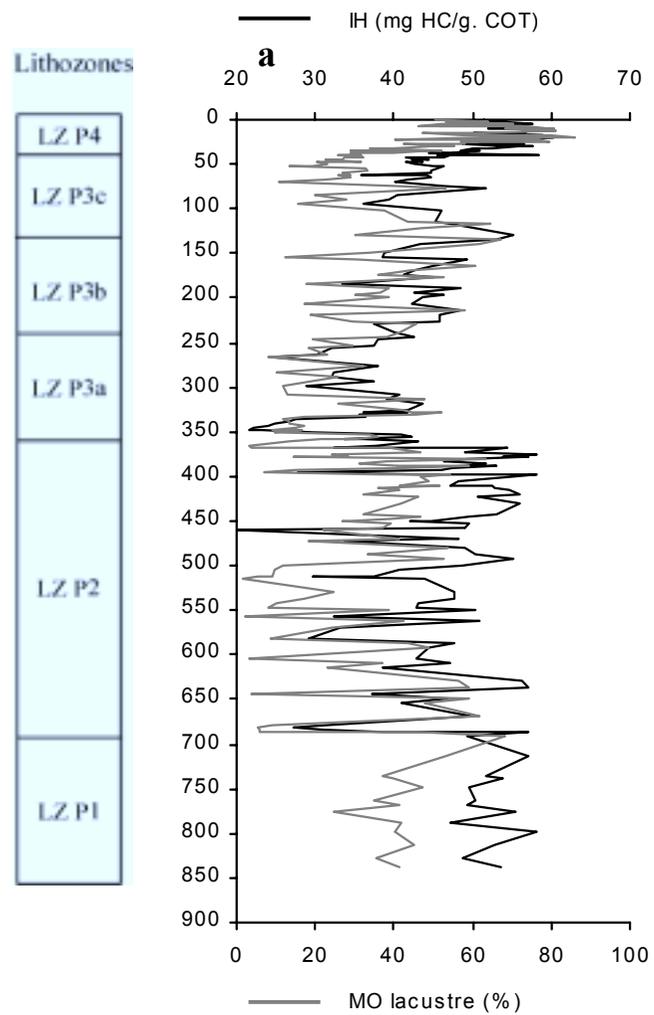
- Relation entre les carbonates, l'IH et la MO lacustre en fonction des différentes lithozones

Les liens existant entre l'évolution des concentrations en MO lacustre et l'IH permettent également d'expliquer les relations logarithmiques observées entre l'IH et les carbonates, décrites précédemment (Fig.42 et 56a). Nous venons de voir que les relations entre l'IH et % de MO lacustre sont linéaires (Fig.54a), il est donc cohérent qu'entre les carbonates et la MO lacustre soit observées également des corrélations logarithmiques. Globalement, les relations débutent par un rapport entre MO lacustre sur MO terrestre minimum. A ce stade, les taux de carbonates allochtones sont maximums. Dès que les concentrations en MO lacustre commencent à augmenter, le CaCO_3 induit initialement par la production algale augmente tandis que la part de carbonates allochtones diminue jusqu'à devenir négligeable. L'addition des carbonates allochtones et autochtones explique que la pente entre l'IH (ou la MO lacustre) et le CaCO_3 total soit plus importante dans la première partie qu'à la fin de la courbe où le CaCO_3 est représenté quasi-exclusivement par les carbonates bio-induits par la production algale.

Dans le détail, la Fig.55b montre que l'on peut faire la distinction entre les lithozones P1-P2 et P3. Pour les concentrations en MO terrestre proches de 100%, les taux de carbonates allochtones apparaissent en moyenne plus faibles dans la LZ P3 que dans les LZ P1-P2. On peut estimer dans la lithozone P3 que les apports carbonatés allochtones se situent entre ~20 et ~30% tandis qu'ils sont de ~30 à ~40% dans les LZ P1-P2, valeurs proches de celles déterminées précédemment (~35%, Chap.III-3-2).

En extrapolant les courbes jusqu'à des valeurs de MO lacustre avoisinant les 100%, on s'aperçoit que les taux de carbonates autochtones maximums sont compris entre 50 et 60% quel que soit la lithozone concernée. Le reste des matériaux se répartit entre la MO, la silice biogène et la fraction argileuse allochtone. Dans les sédiments de trappes, les taux maximums en CaCO_3 autochtone sont compris entre 70 et 80% (Chap.III-2-Tab.1) pour des concentrations de MO lacustre supérieures à 90% (Chap.III-2-Tab.2). Il est probable que la différence de concentration du CaCO_3 , de 10 à 20%, entre la colonne d'eau et les sédiments corresponde à des problèmes de dissolution des carbonates à l'interface eau-sédiment et dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Cependant, il est également possible que les apports allochtones en particulier argileux soient plus importants dans le Petit Lac et ce, même en période de forte production algale. Dans ce cas de figure, la différence des concentrations de carbonates, observée quand la MO est uniquement autochtone, entre la colonne d'eau du Grand Lac et les sédiments du Petit Lac peut être expliquée par une dilution des apports minéraux allochtones plus importante dans le Petit Lac.

Compte tenu de ces résultats, nous ouvrons une parenthèse sur les Fig.42 et 56a, sur lesquelles nous avons tracé un lien logarithmique unique entre l'IH et le CaCO_3 sans faire de distinction entre les différentes lithozones. En réalité, les résultats pétrographiques ont montré que le pôle aquatique se situe à des valeurs d'IH différentes (Fig.54a) dans la lithozone P3 (~210 mg HC/g COT) et dans les LZ P1-P2 (~290 mg HC/g COT) bien que les teneurs en carbonates soient identiques (50 à 60% de CaCO_3 , Fig.55b). Par conséquent, la relation logarithmique existant entre les carbonates et l'IH, n'est pas la même entre la lithozone P3 et les LZ P1-P2, ce qui est représenté sur la Fig.56b.



b

Fig.55 : Relation entre les taux de CaCO_3 et les concentrations en MO lacustre des sédiments de la carotte LA 13. (a) en fonction de la profondeurs et (b) IH en fonction de la MO lacustre.

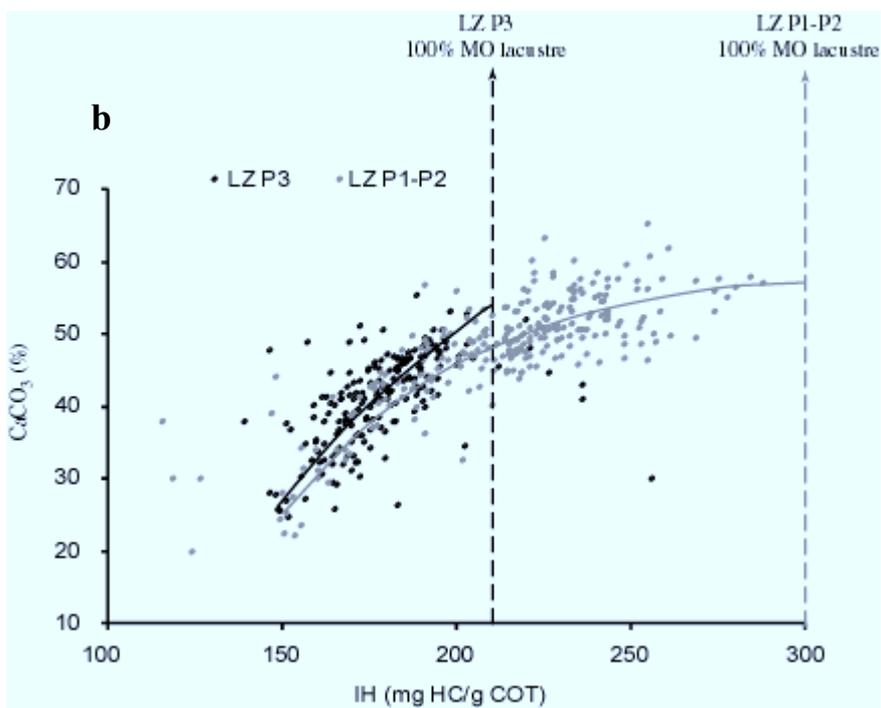
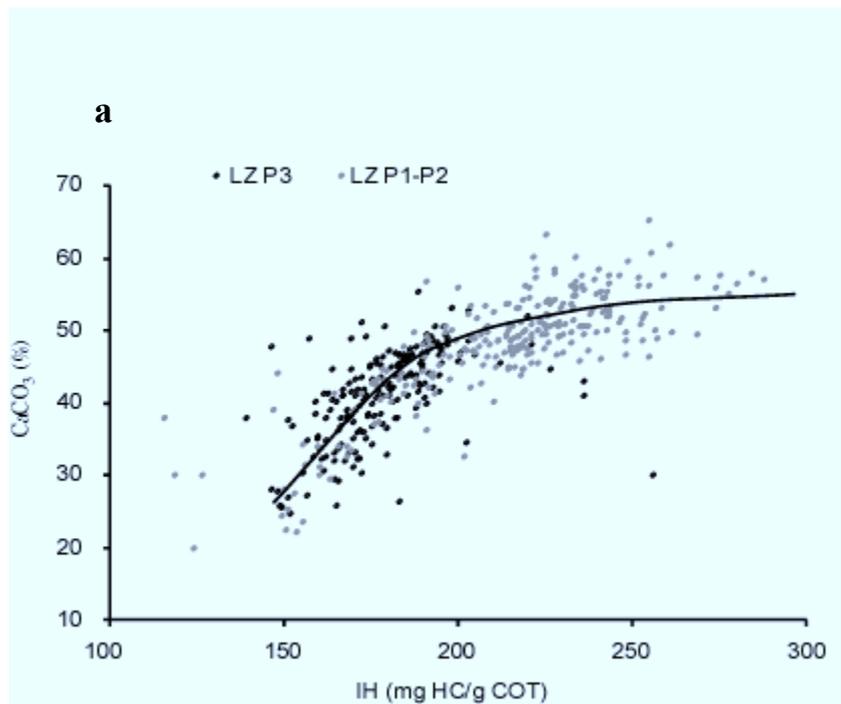


Fig.56 : Relation entre les taux de CaCO_3 et l'IH réel de l'ensemble des échantillons de la carotte LA 13. L'unique tendance logarithmique (a) décrite dans le Chap.III-3-1 doit en fait être séparée en deux parties (b). Les courbes ajoutées soulignent des tendances et n'ont aucune réalité mathématique.

Au terme de cette partie, il apparaît que l'effet de la dégradation sur la MO lors de son incorporation dans les sédiments est difficilement identifiable à l'aide des méthodes pétrographiques utilisées dans cette étude. Le seul impact visible de la dégradation est la disparition d'un type de particule d'origine lacustre (les membranes). Les "membranes", abondantes dans la colonne d'eau, sont quasiment absentes de la composition pétrographique de la MO sédimentaire.

A l'opposé, l'effet de la dégradation de la MO à l'interface eau-sédiment et dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire est important sur l'IH qui apparaît être le plus discriminant des paramètres géochimiques. Les relations entre les valeurs d'IH et la composition pétrographique de la MO ont permis d'estimer qu'en moyenne, la MO globale enregistre une chute de 50% de l'IH entre l'interface eau-sédiment et la colonne sédimentaire proprement dite. Nous avons montré que cette diminution d'IH est plus importante si on considère seulement la MO d'origine lacustre. Ce fait est illustré dans les trente premiers centimètres de la colonne sédimentaire, dans lesquels, pour des concentrations en MO lacustre supérieures à 80%, on passe d'un IH théorique de ~600 mg HC/g.COT à un IH mesuré de ~200 mg HC/g.COT. L'estimation de l'IH de ce pôle lacustre n'est pas constant durant toute la période de sédimentation. Dans les lithozones P1-P2, la valeur d'IH de la MO lacustre est approximativement de 290 mg HC/g.COT tandis que dans la LZ P3, il est autour de 230 mg HC/g.COT. Nous pensons que les faibles valeurs d'IH de la MO lacustre observées dans la LZ P3 sont liées à l'augmentation des fréquences des événements détritiques dans cette partie de la carotte. La remise en suspension des sédiments superficiels qui en découle, concourt probablement à une dégradation accrue de la MO lacustre. Contrairement à la MO lacustre sédimentaire, l'IH de la MO terrestre converge vers une valeur identique de ~160-170 mg HC/g.COT quelle que soit la lithozone concernée et malgré une composition pétrographique très variable. Nous en concluons que la dégradation de la MO dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire tend à homogénéiser les valeurs d'IH de la MO terrestre et ce, quelle que soit sa composition originelle très variable. La détermination de l'IH de ces différents pôles organiques des sédiments de la carotte LA 13 nous servira de base au calcul des flux de MO terrestre et lacustre.

Les données pétrographiques et les valeurs d'IH nous ont également permis d'estimer les concentrations maximums en carbonates allochtones. Dans les lithozones P1 et P2, elles sont de 30 à 40% tandis qu'elles sont plus faibles dans la LZ P3, de 20 à 30%. Les taux maximums en carbonates autochtones se situent entre 50 et 60% ce qui est plus faible que les concentrations maximales observées dans les trappes à sédiment (60 à 70%). Ces différences sont attribuées à la dissolution des carbonates dans les premiers centimètres du sédiment ou/et à une dilution par les apports minéraux allochtones plus abondants dans le Petit Lac que dans le Grand Lac, site de prélèvement des sédiments de trappe.

III-3-4-2- évolution quantitative des flux particulaires, des flux de carbonates et des flux de matière organique

a) Calcul des proportions entre MO lacustre et MO terrestre sur l'ensemble de la carotte LA 13

Jusqu'à présent, nous avons estimé les pourcentages entre MO lacustre et MO terrestre dans les sédiments à l'aide de l'analyse pétrographique, cela à partir d'une population d'échantillons prélevée de façon discontinue tout au long de la carotte. Le calcul des flux sédimentaires nécessitant un pas d'échantillonnage continu, il est impossible de réaliser ce calcul à partir des seules données pétrographiques. Cependant, dans la partie précédente, nous avons établi des relations entre les résultats pétrographiques et géochimiques ($CP_{S3/S2}$ et IH), ces derniers ayant été déterminés à un pas d'échantillonnage continu et à haute résolution (500 échantillons à un pas de 1 et 2cm). Ce sont ces relations qui vont servir au calcul des proportions de MO lacustre et terrestre tout au long de la carotte sédimentaire. Plus précisément, nous allons utiliser les relations linéaires établies entre les valeurs d'IH et la composition pétrographique de la MO sédimentaire dans les différentes lithozones. Compte tenu de la moins bonne définition de la relation CP / MO lacustre (Fig.54b) par rapport à celle de IH / MO lacustre (Fig.54a), le choix de l'IH s'est imposé à celui du CP.

En estimant qu'il y a une relation linéaire entre les valeurs d'IH et le pourcentage de MO lacustre (ou terrestre), l'équation de la droite sera de la forme (1):

$$(1) \quad \mathbf{IH = (a * \%MO lacustre) + b}$$

Pour 0% de MO lacustre : $IH = IH_T \Rightarrow \mathbf{b = IH_T}$

Pour 100% MO lacustre : $IH = IH_L \Rightarrow \mathbf{a = (IH_L - IH_T) / 100}$

Par conséquent les pourcentages de MO lacustre et de MO terrestre seront déterminés par l'équation (2):

$$(2) \quad \mathbf{\%MO lacustre = [(IH - IH_T) / (IH_L - IH_T)] * 100} \quad \mathbf{et} \quad \mathbf{\%MO terrestre = 100 - \%MO lacustre}$$

Avec IH : IH réel mesuré; IH_T : IH du pôle 100% MO terrestre considéré, IH_L : IH du pôle 100% MO lacustre.

Cette équation peut s'appliquer à l'ensemble des échantillons analysés par pyrolyse RE, exception faite de ceux de la lithozone P4 en surface. Dans cette lithozone, la relation entre l'IH et la composition pétrographique de la MO n'est pas linéaire, conséquence de la dégradation de la MO dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire (Fig.53) qui affecte les valeurs d'IH. C'est pourquoi, pour les sédiments de surface, le rapport entre MO lacustre et MO terrestre a été réalisé en totalité en utilisant la méthode des palynofaciès. Les pôles d'IH

terrestre et lacustre sont compris entre des limites qui varient en fonction des lithozones considérées (Tab.13). C'est entre ces limites que nous avons déterminé les IH des pôles terrestre (IH_T) et lacustre (IH_L) utilisés dans l'équation (2) pour le calcul des proportions de MO lacustre et terrestre des lithozones P1 à P3. D'un point de vue pratique, les valeurs précises d' IH_T et d' IH_L ont été déterminées empiriquement. Les critères d'excellence étaient : 1) une erreur moyenne la plus faible entre les valeurs observées et calculées et 2) une dispersion des écarts entre valeurs mesurées et calculées répartie de façon aléatoire. Le compromis entre ces deux critères est réalisé en utilisant les valeurs d' IH_T et d' IH_L indiquées dans le Tab.14. Pour ces valeurs, l'écart moyen observé entre les valeurs calculées et mesurées est de +/- 12% (Fig.57) et leur répartition ne présente aucun lien avec l'évolution des proportions en MO lacustre ou terrestre (Fig.58). On remarquera également sur la Fig.59, que la corrélation entre les valeurs observées et calculées est moins bonne dans la lithozone P3.

	IH_L 100% MO lacustre (mg HC / g COT)	IH_T 100% MO terrestre (mg HC / g COT)
LZ P3c (de 50 à 111 cm)	245	170
LZ P3a-b	250	140
LZ P2	300	160

Tab.14 : Valeurs d'IH et de $CP_{S3/S2}$ des pôles de MO lacustre (IH_L) et terrestre (IH_T) sédimentaire utilisées pour le calcul de la MO lacustre et terrestre sédimentaire à haute résolution.

L'incertitude de +/- 12% peut apparaître importante. Nous pensons que cette incertitude est inhérente aux grandes différences existant entre les deux techniques utilisées. Si la méthode des palynofaciès, appliquée aux sédiments permet de caractériser 5 sources de MO⁶, elle ne permet pas de quantifier la MO non particulière telle que la MO diffuse qui apparaît de façon plus ou moins abondante dans le fond de chaque préparation. Ajoutée à cette MO diffuse, il peut exister une partie acido-soluble de la MO ayant disparu au cours des attaques acides. Les données géochimiques ne sont pas assujetties à ces problèmes et l'IH prend en compte la totalité de la MO présente dans le sédiment. En revanche, l'IH étant l'unique variable discriminante, on ne peut différencier que deux types de MO, identifiés dans cette étude comme étant d'origine terrestre ou lacustre. Les cinq sources de MO présentant originellement des valeurs d'IH différentes (Fig.50), cela explique probablement les écarts moyens importants existant entre les proportions en MO lacustre et terrestre calculés et mesurés. Compte tenu de ces incertitudes, il apparaît difficile de dire si les proportions de MO lacustre ou terrestre sont plus exactes quant elles sont quantifiées par la méthode des palynofaciès ou à l'aide de l'IH de la pyrolyse RE.

⁶ MO lacustre, MO des horizons A_0 et A_1 des sols, MO du substrat géologique, MO issus des incendies de forêts

Dans la suite de l'exposé, nous considèrerons que le calcul des concentrations de MO lacustre et MO terrestre à l'aide de l'IH correspond aux proportions de MO que l'on obtiendrait par la méthode des palynofaciès avec une incertitude absolue de +/- 12%.

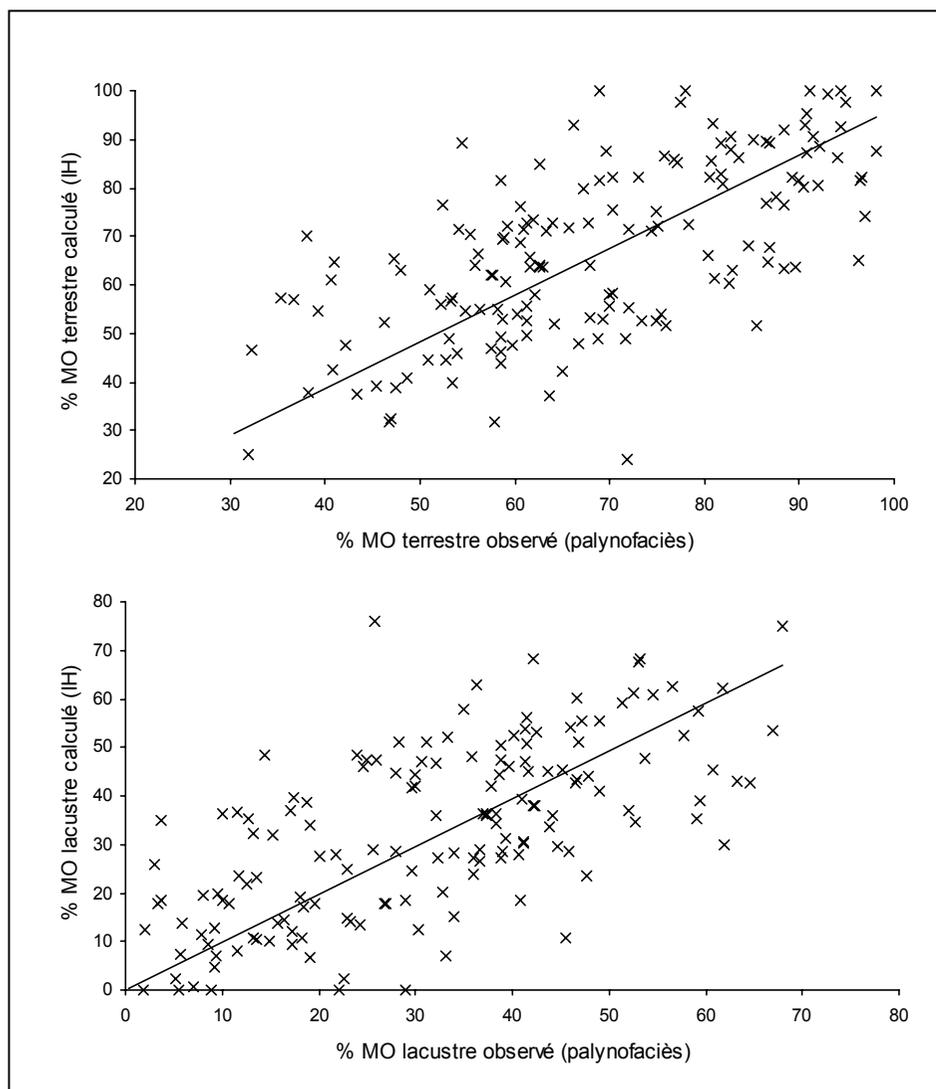


Fig.57 : Relation entre le % MO terrestre et lacustre observé (palynofaciès) et la MO terrestre et lacustre calculé.

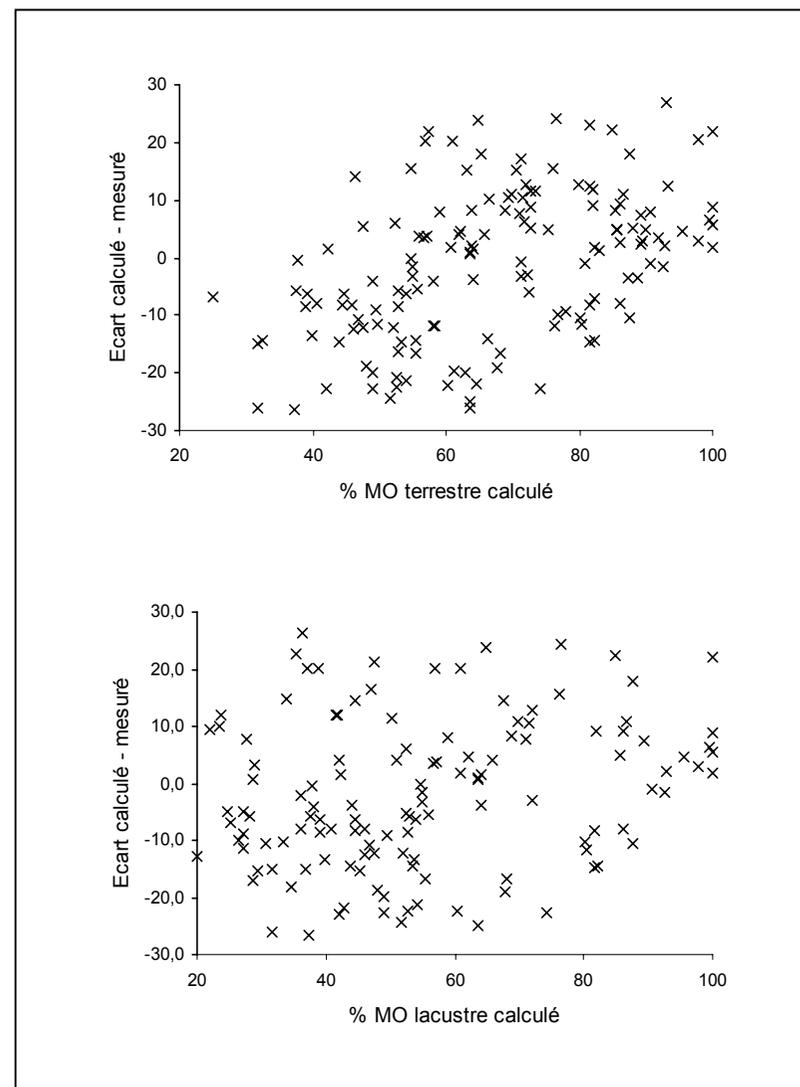


Fig.58 : Dispersion entre la différence des % de MO observé et calculé en fonction du % de MO terrestre et lacustre.

b) Calcul et évolution des flux sédimentaires organiques lacustre et terrestre

- Calcul des flux :

Les flux de carbonates et des différents types de MO ont été calculés en multipliant leurs proportions aux flux particulaire total (Tab.15). Les flux particulaires totaux (F_{PT}) ont été déterminés comme suit :

$$F_{PT} = P_m / \text{age}$$

P_m , profondeur massique = Σ (épaisseur séd.* ρ *in situ* sèche)

ρ *in situ* sèche, densité *in situ* sèche = $(1 - \phi) * \rho$ sed.)

ϕ , porosité = $T / [T + ((1-T) / \rho \text{ sed.})]$ avec T, la teneur en eau.

Les âges utilisés découlent du modèle des taux de sédimentation (Fig.37). Les profondeurs massiques ont été calculées par période de temps où nous estimons les taux de sédimentation constants. Nous avons pris la densité du quartz (ρ_Q , 2,65) comme référence, qui est comprise dans la fourchette de densité de la calcite (ρ_C , 2,6-2,8) composant majoritaire des sédiments.

	Flux Particule Total F_{PT} (g/m ² an)	Flux CaCO ₃ F_{CaCO_3} (g/m ² an)	Flux COT F_{COT} (g/m ² an)	Flux MO lacustre (F_L) (g/m ² an)	Flux MO terrestre (F_T) (g/m ² an)
Flux)	$F_{PT} = P_m / \text{age}$	$F_{PT} * CaCO_3$	$F_{PT} * COT$	$F_{COT} * MO \text{ lacustre}$	$F_{COT} * MO \text{ terrestre}$
			incertitude absolue	$(12 * F_L) / MO \text{ lacustre}$	$(12 * F_T) / MO \text{ terrestre}$

Tab.15 : Calcul des flux annuels des différentes fractions. P_m = profondeur massique, l'incertitude absolue sur les pourcentages de MO lacustre et terrestre est estimé à 12%.

- Comparaison des flux sédimentaires avec les flux actuels : estimation des flux de minéralisation de la MO lacustre

Les résultats entre les flux sédimentaires et ceux calculés dans la colonne d'eau du Grand Lac sont présentés dans le Tab.16. Un point essentiel est que les flux de particules totaux déterminés dans la colonne d'eau sont systématiquement inférieurs aux flux moyens observés dans les différentes lithozones. Cette différence est liée à la présence d'apports détritiques allochtones plus importants dans le Petit Lac que dans le Grand Lac, site de prélèvement de la colonne d'eau. L'augmentation du détritisme allochtone se traduit notamment par des flux de MO terrestre sédimentaires plus élevés (Tab.16). Cette règle générale présente une exception dans la lithozone P1. Dans

cette lithozone, les flux de MO terrestre sont identiques à ce qui est observé actuellement dans la colonne d'eau (~5 g/m²an). Par ailleurs, les flux de CaCO₃ actuels sont proches de ceux observés dans la lithozone P1. Si l'on néglige la dissolution des carbonates et la minéralisation de la MO terrestre lors de leur incorporation dans le sédiment, la sédimentation entre ~3900 BC et ~2300 BC semble être comparable en termes de flux total, de CaCO₃ et de MO terrestre à ce que l'on observe aujourd'hui. Pourtant, les flux de MO lacustre sont ~3 fois plus importants aujourd'hui que durant le laps de temps correspondant à la LZ P1. Nous pensons que cette différence entre les flux de MO lacustre actuels et anciens est représentative des flux de minéralisation de la MO lacustre. Ainsi, on peut estimer le flux de minéralisation de la MO lacustre entre 3900 BC et 2300 BC à environ ~13 g/m²an (19-6) soit plus de deux fois les valeurs de flux observées durant cette tranche de temps (6 g/m²an).

La même approche peut être utilisée pour calculer les flux de minéralisation de la MO lacustre (F_{ML}) dans les différentes lithozones. Le rapport flux de CaCO₃ / flux de MO lacustre dans la colonne d'eau actuelle du lac (~24) peut être pris comme référence pour le calcul des F_{ML} sédimentaires. En partant de ce rapport, la production lacustre originelle durant les 5000 dernières années devrait correspondre au résultat de l'équation⁷ (3). L'écart entre les flux théoriques de MO lacustre et les flux sédimentaires observés (4) nous permet de faire une approximation des flux de minéralisation de la MO dans les différentes lithozones (Tab.17).

$$(3) \quad F_{CaCO3S} / F_{PIL} = 0,24 \Leftrightarrow F_{PIL} = F_{CaCO3S} / 24$$

$$(4) \quad F_{ML} = F_{PIL} - F_{SL}$$

avec, F_{CaCO3S} : flux de CaCO₃ dans les sédiments; F_{PIL} : flux théorique de production MO lacustre; F_{ML} : flux de minéralisation; F_{SL} : flux de MO lacustre observé (Tab.8); 24 : rapport entre les flux de carbonates et les flux de MO lacustre actuel dans la colonne d'eau.

Les résultats montrent que les flux théoriques de la production lacustre arrivant au fond du lac (F_{PIL}) durant les lithozones P3 et P4 sont respectivement 3,5 et 1,8 fois plus élevés que les flux actuels de MO lacustre (19,5 g/m²an, Tab.16). Comme nous l'avons déjà énoncé, le F_{PIL} de la lithozone P1 (19 g/m²an) est proche de ce qui est observé aujourd'hui et la même observation peut être réalisée en ce qui concerne le F_{PIL} de la LZ P2 (17 g/m²an). Dans les LZ P1 et P2, les taux de minéralisation représentent ~70% des flux initiaux théoriques arrivant dans le fond du lac (Tab.17). Ce taux de minéralisation est plus élevé dans la LZ P3 (79%) que dans les autres lithozones de la carotte. Nous avons déjà argumenté le fait que la MO lacustre apparaisse plus dégradé dans la LZ P3 (IH plus faible, Fig.54), l'augmentation du F_{ML} dans cette lithozone semble confirmer ces premières observations. Le taux de minéralisation de la MO lacustre dans les sédiments de la LZ P4 est de 73%, ce qui est plus proche des valeurs observées dans les lithozones P1 et P2.

⁷ Cette relation n'est valable que dans le cas où la totalité des carbonates sont liés directement à la production lacustre. Nous avons vu que ce n'est pas le cas puisque la proportion maximale de carbonate allochtone se situe entre 20 à 40%. Par conséquent, les flux théoriques originels de la MO et les flux de minéralisation tendent à être surestimés. D'un autre côté, nous négligeons également l'éventuelle dissolution des carbonates lors de leur incorporation dans le sédiment (estimé à ~10% dans les sédiments superficiels). A l'inverse, cette négligence tend à sous-estimer les flux de minéralisation.

Quoiqu'il en soit, ces résultats montrent que les taux de minéralisation de la MO lacustre semblent peu variant (~70%) quelle que soit la période de temps considérée. Autrement dit, nous pouvons admettre que l'évolution des flux de MO lacustre sédimentaire est directement représentative de la production algale dans la colonne d'eau au moment de la sédimentation.

	Flux Particule Total F_{PT} (g/m ² an)	Flux CaCO _{3(RE)} F_{Ca} (g/m ² an)	Flux COT F_{COT} (g/m ² an)	Flux MO lacustre F_{La} (g/m ² an)	Flux MO terrestre F_{Te} (g/m ² an)
LZ P4 (1996 à 1800 AD)	1633	827	19	9	10
LZ P3 (1800-à ~1000 AD)	4026	1604	48	14	34
LZ P2 (~1000 AD à ~2400 BC)	885	415	12	5	8
LZ P1 (~2400 à ~3900 BC)	881	457	11	6	5
Flux actuel à (trappe à 46 m) dans le Grand Lac	739,6	465,2	25,0	19,5	5,5

Tab.16 : Flux moyens, organique et minéral calculés par lithozone

	flux de production théorique de MO lacustre (F_{PIL}) g/m ² an	Flux de minéralisation (F_{ML}) de la MO lacustre g/m ² an	Taux de minéralisation de la MO lacustre %
LZ P4 (1996 à 1800 AD)	34	25	73
LZ P3 (1800-à ~1000 AD)	67	53	79
LZ P2 (~1000 AD à ~2400 BC)	17	12	70
LZ P1 (~2400 à ~3900 BC)	19	13	68

Tab.17 : Flux théorique de la production lacustre au moment de la sédimentation (F_{PIL}), et Flux de minéralisation de la MO lacustre (F_{ML}) calculés par lithozone.

- Évolution des Flux sédimentaires

L'évolution des flux totaux, moyennés par lithozone (Tab.16, Fig.60), est le reflet des variations des taux de sédimentations déterminés sur la Fig.37. La variation la plus remarquable se situe au passage entre la LZ P2 et LZ P3 (passage de l'an Mil), où les flux de particules passent de 885 à 4026 g/m²an, soit un rapport de ~4,5 fois supérieur. Par la suite, on notera que les flux totaux diminuent de ~2,5 fois entre la LZ P3 et LZ P4 (~200 AD).

Globalement, les flux de CaCO₃, de COT, de MO lacustre et terrestre suivent la même évolution que les flux particuliers totaux mais dans des proportions différentes. Ainsi, l'augmentation des flux de COT, de quatre fois supérieurs (48/12 Tab.16) dans la LZ P2 par rapport à la LZ P3, correspond à des apports préférentiels en MO terrestre par rapport à la MO lacustre. Cette augmentation préférentielle est marquée par un rapport des flux MO terrestre entre les lithozones P2 et P3 de 4,25 (34/8, Tab.16) tandis qu'il n'est que de 2,8 (14/5, Tab.16) concernant la MO lacustre. L'augmentation des flux de CaCO₃ entre ces deux lithozones, d'environ 3,7 fois (1604/415, Tab.16), se rapproche de celle observée pour les flux totaux (4,25). Nous avons déjà souligné les liens existant entre les carbonates et la production algale. Le fait que l'on observe une augmentation relative des carbonates (3,7) plus marquée que celle de la MO lacustre (2,8) entre les lithozones P2 et P3 est la conséquence de deux phénomènes déjà abordés dans la partie concernant la minéralisation de la MO lacustre des sédiments. La première est que la minéralisation de la MO lacustre dans la lithozone P3 est plus importante (Tab.17) et induit une augmentation des écarts avec les flux de carbonates, moins sensibles à la dissolution que la MO lacustre ne l'est à l'oxydation. La deuxième explication est que les apports détritiques allochtones carbonatés sont assurément plus élevés dans la lithozone P3 comme le suggère l'augmentation préférentielle des flux de MO terrestre au passage de l'an Mil.

La diminution globale des flux entre la LZ P3 et la LZ P4 est marquée par une péjoration préférentielle des composés allochtones. Ce fait est illustré par un rapport entre les flux de MO lacustre qui diminue de 1,5 fois (14/9, Tab.16) au passage entre la LZ P3 et la LZ P4 tandis qu'elle est de 3,4 fois (34/10, Tab.17) en ce qui concerne la MO terrestre.

Sur le Tab.16 et la Fig.61, nous avons fait une distinction entre les lithozones P1 et P2. Les écarts entre LZ P1 et LZ P2 sont faibles. Toutefois, on remarquera une diminution des flux de carbonates au passage entre les deux lithozones qui s'accompagne également d'une baisse des flux de MO lacustre, signe supplémentaire des liens génétiques existant entre ces deux paramètres. A l'inverse, on observe une diminution des flux de COT corrélée à une baisse des flux de MO terrestre. Bien que ces écarts ne soient pas importants, ils permettent d'expliquer pourquoi il n'existe pas de différence entre les taux de sédimentation des lithozones P1 et P2. En effet, la distinction entre les deux lithozones tient au fait qu'il apparaît dans la LZ P2 de nombreux événements détritiques dont la mise en place peut être estimée instantanée aux échelles de temps considérées. Compte tenu de cette observation, il serait logique d'observer une augmentation des taux de sédimentation moyens dans la LZ P2 par rapport à la LZ P1. En

réalité, l'augmentation du détritisme allochtone dans la LZ P2 est probablement compensée par la diminution de la production lacustre représentée par la baisse des flux de CaCO₃ et de MO lacustre.

Les quantités moyennes de MO lacustre et terrestre sont la résultante des variations de flux déterminées à haute résolution (Fig.62 et 63). Nous discuterons plus en détail du sens de ces variations dans le chapitre suivant, mais nous pouvons d'ores et déjà, énoncer les tendances visibles observées dans les différentes lithozones.

- de 3900 BC à 1100 cal. AD (LZ P1 et LZ P2)

Les flux de MO lacustre tendent à diminuer de 3900 BC à ~100 BC puis ré-augmentent durant le premier millénaire après JC. Les flux de MO terrestre suivent une tendance inverse et sont ponctués par des pics de MO terrestre à partir de 2400 BC.

- de 1000 AD à 1800 AD (LZ P3)

Les flux de MO terrestre suivent le découpage lithologique en sous-lithozones réalisé à partir de la récurrence des événements détritiques. De 1000 AD à ~1300 AD (LZ P3a), les flux de MO terrestre sont élevés puis diminuent de ~1300 AD à ~1600 AD (LZ P3b). A partir de ~1600 AD et jusqu'à ~200 AD (LZ P3c), les flux de MO terrestre augmentent de nouveau conformément à l'augmentation des événements détritiques dans cette partie de la carotte et présente des variations d'amplitude plus importantes. L'évolution des flux de MO lacustre est globalement inversée mais laisse apparaître des variations plus marquées, en particulier entre 1600 et 200 AD (LZ P3c).

- de ~200 AD à aujourd'hui

Les flux de MO terrestre diminuent progressivement jusqu'au début du 20^{ème} siècle puis restent constants jusqu'à aujourd'hui. Les flux de MO lacustre suivent le même schéma avec toutefois une chute brutale aux alentours de 200 AD.

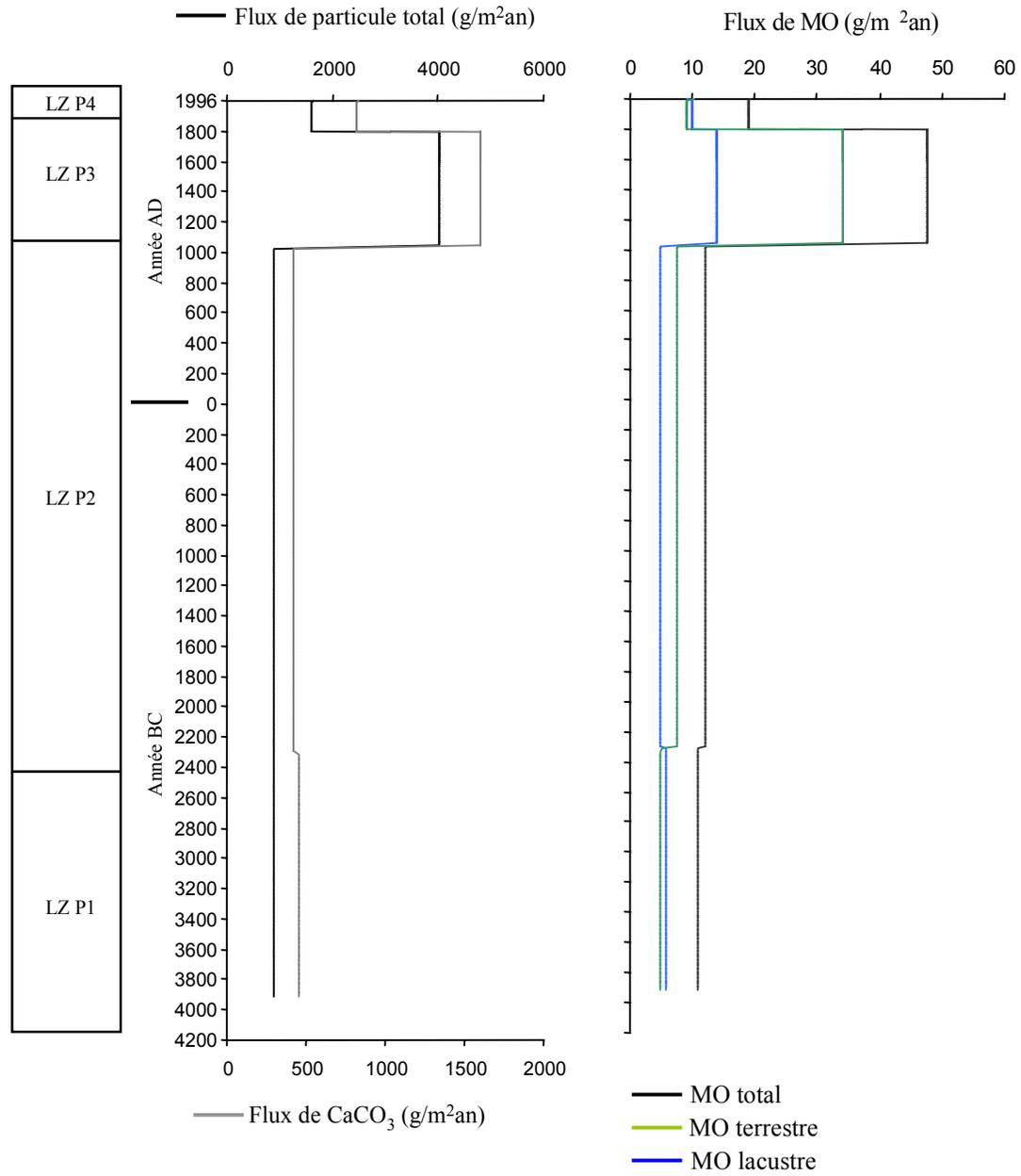


Fig.61 : Évolution des Flux minéral et organiques moyenné par lithozone en fonction du temps (année BC/AD)

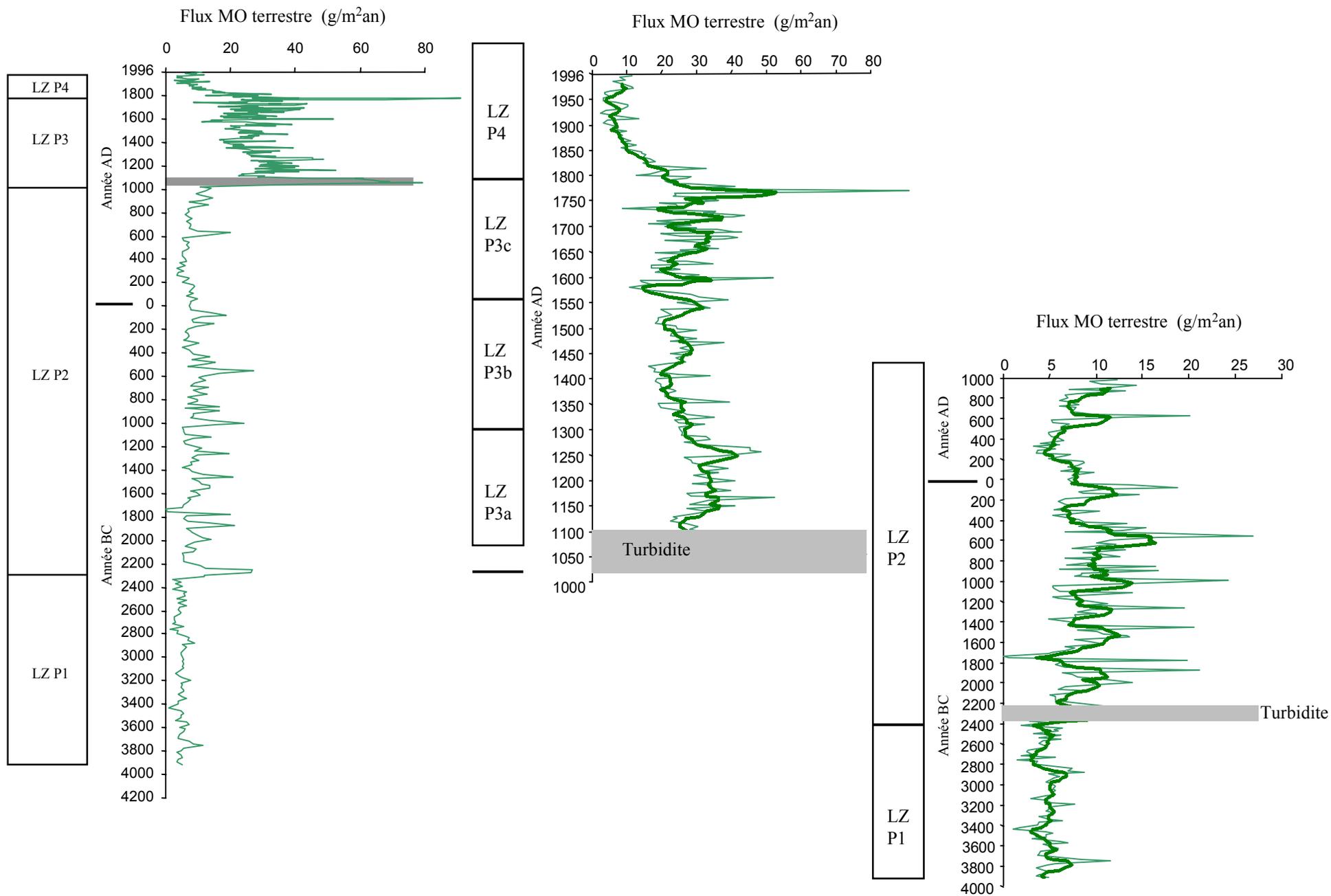


Fig.63 : Évolution des Flux de MO terrestre sédimentaire en fonction du temps (année BC/AD)

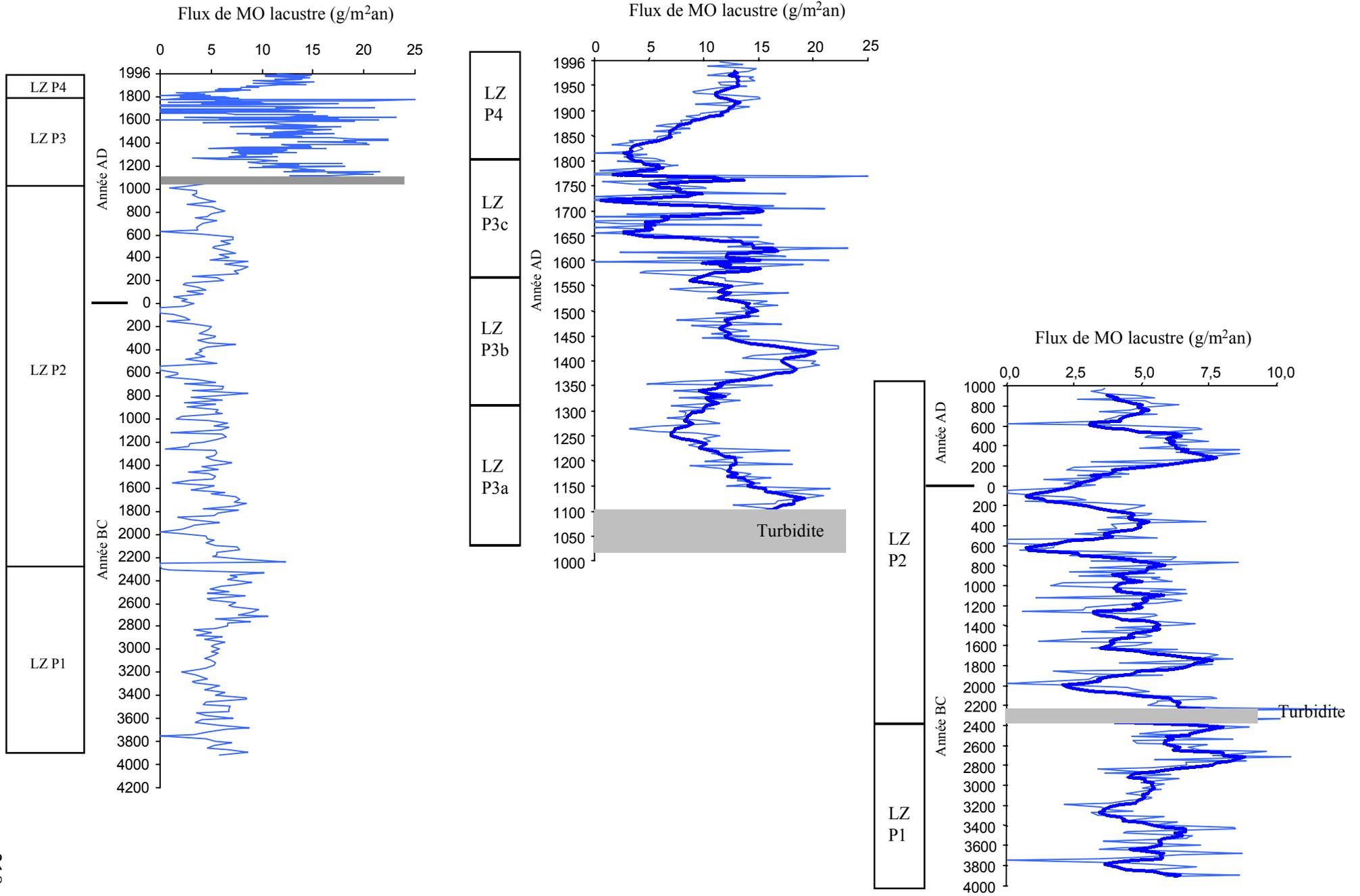


Fig.30 : Évolution des Flux de MO lacustre sédimentaire en fonction du temps (année BC/AD)

Les relations entre les valeurs d'IH de la pyrolyse Rock Eval et les quantités relatives de MO déterminées par la méthode pétrographique des palynofaciès a permis d'estimer les pourcentages relatifs entre MO lacustre et MO terrestre sédimentaire, cela à un pas continu et à haute résolution sur l'ensemble de la carotte LA 13. L'écart absolu moyen entre les valeurs de MO observées et calculées est de 12%.

L'estimation des parts relatives entre MO terrestre et lacustre a permis de calculer les flux de MO de ces deux composantes au cours des ~ 6000 dernières années.

La comparaison du rapport flux de carbonate / flux de MO lacustre, entre la colonne d'eau actuelle et les sédiments, montre que la minéralisation de la MO à l'interface eau-sédiment et dans les premiers centimètres sédimentaires est d'environ 70% durant toute la période de sédimentation. Les taux de minéralisation variant peu au cours des 6000 dernières années, l'évolution des flux de MO lacustre peut être interprétée directement en termes de variation de la production algale. La même conclusion peut être adoptée en ce qui concerne la MO terrestre, plus réfractaire à la dégradation.

Les variations de ces flux seront discutées en détail dans le chapitre suivant, mais il est déjà possible de remarquer un changement brutal au passage de l'an Mil. Il se manifeste par une augmentation très remarquable des flux allochtones (minéral et organique terrestre), mais également, dans une moindre mesure, des flux autochtones (MO lacustre et carbonates bio-induits).

- Chapitre IV -

Discussion générale : Impact de l'Homme et / ou du climat sur les variations de flux organique sédimentaire durant les 6000 dernières années

IV-1- Impact de l'Homme sur l'évolution des flux sédimentaires.....	220
IV-1-1- Définition des marqueurs organiques	220
IV-1-2- Confrontation des marqueurs organiques avec les pollens	221
IV-1-3- Confrontation des marqueurs organiques avec les minéraux magnétiques.....	227
IV-1-4- Discussion sur l'impact de l'Homme dans les variations du milieu trophique lacustre enregistrées au cours des 6000 dernières années.	231
IV-2- Impact du climat sur l'évolution des flux organiques sédimentaires.....	237
IV-2-1- Relation entre le climat et les variations de flux organique au cours du dernier millénaire :	237
IV-2-1-1 Contexte climatique.....	237
IV-2-1-2- Evolution des flux de MO sédimentaire d'origine lacustre	238
- Relation avec le Petit Age Glaciaire (PAG)	238
- Relation avec l'extension des glaciers alpins	239
- Relation avec l'activité solaire	240
IV-2-1-3- Evolution des flux de MO sédimentaire d'origine terrestre.....	241
IV-2-2- Relation entre le climat et les variations de flux organique de 6000 cal. BP à 850 cal. BP :	244
IV-2-2-1- Évolution des flux de MO lacustre.....	244
IV-2-2-2- Évolution des flux de MO terrestre.....	250
- Relation entre les flux de MO terrestre et lacustre.....	250
- Discussions sur la représentation et l'intensité des crues	251
IV-2-3- Étude préliminaire de la cyclicité du signal organique sédimentaire.....	253
- Période allant de 150 à 850 cal. BP (1800-1100 cal. AD).....	253

IV-1- Impact de l'Homme sur l'évolution des flux sédimentaires

La discussion concernant l'impact possible de l'Homme sur l'évolution des flux sédimentaires est abordée en comparant l'évolution des différents marqueurs organiques d'origine terrestre, quantitatifs et qualitatifs, avec celle des pollens (E. Garbolino et J.L. de Beaulieu) et des minéraux magnétiques (J. Dearing). Les marqueurs polliniques nous ont servi plus particulièrement à cibler les phases anthropiques de déforestation et de mise en culture. L'étude des minéraux magnétiques nous a permis d'approcher l'évolution de l'origine géographique des apports allochtones depuis 6000 ans.

En dernier lieu, nous discutons également de l'éventuelle influence de l'Homme sur les changements de flux de la production algale durant cette même période.

IV-1-1- Définition des marqueurs organiques

Les flux de MO terrestre et lacustre sont les seuls marqueurs quantitatifs utilisés ici. Les marqueurs organiques terrestres qualitatifs sont définis comme étant :

- le rapport LC-T / MO pédologique :

Les valeurs du rapport LC-T / MO pédologique est plus important dans les horizons superficiels organiques des sols (A_0) que dans les horizons pédologiques plus profonds (A_1), il peut donc être interprété comme un indice de l'érosion des sols. Cependant, les horizons organiques superficiels des sols, sous prairie et a *fortiori* des sols agricoles, sont moins importants voire inexistantes par rapport aux litières sous couverts forestiers. Par conséquent, les variations du rapport LC-T / MO pédologique dans les sédiments peuvent être également considérées comme représentatives du développement des forêts par rapport aux prairies et surfaces cultivées.

- le rapport MO géologique/ MO terrestre :

La MO présente dans les roches sédimentaires marno-calcaires du bassin versant peut être concentrée dans les horizons profonds des sols. Dans les sédiments, la valeur de cet indice sera considérée comme fonction de l'intensité de l'érosion des sols du BV.

- la MO de feux de bois / MO terrestre :

Les activités humaines sont susceptibles d'avoir produit des charbons de bois dans la région d'Annecy au cours des 6000 dernières années. L'essentiel des sources anthropiques de charbon de bois peuvent être issues des techniques de défrichement et d'agriculture (technique de l'essartage) ou de l'utilisation de bois de feux pour la

métallurgie. L'essartage consiste à exploiter la terre après déboisement et brûlis des broussailles. Cette technique est utilisée depuis les premiers peuplements sédentaires du Néolithique (Bertrand *et al.*, 1999) jusqu'au Moyen-âge. Le bois de feu pour l'extraction et l'utilisation des métaux est utilisé depuis l'âge du Bronze. A l'époque moderne, l'utilisation du charbon dans les industries, en particulier métallurgiques, produit des résidus organiques de combustion qui peuvent être une autre source de charbon de bois dans les sédiments.

Compte tenu de ces observations, les variations du rapport MO issues de feux de bois / MO terrestre dans les sédiments peuvent être considérées comme un marqueur de modification d'activité agricole et/ou industrielle humaine. Toutefois, le transport des charbons de bois vers le lac peut être aquatique et/ou éolien. Les variations de ce rapport peuvent également être le reflet d'apports différentiels entre ces deux modes de transport.

IV-1-2- Confrontation des marqueurs organiques avec les pollens

Depuis le Néolithique, la mise en place progressive de l'agriculture et de la sylviculture par l'Homme ont induit des changements floristiques du couvert végétal naturel du bassin versant. Ces changements sont perceptibles au travers des variations de concentration en pollens sédimentaires qui peuvent être brutales (phase de déforestation) ou plus progressives (développement de plantes cultivées). Dans cette partie, nous essayons d'identifier si les phases de déforestation et de mise en culture, attestées par l'étude palynologique peuvent être mises en relation avec des changements qualitatifs de la MO mais surtout avec les variations des flux de MO allochtone.

L'étude des pollens a été effectuée sur des prélèvements d'échantillon de 1cm d'épaisseur, selon un pas régulier de 25 cm. Cette étude a permis de distinguer 8 zones d'assemblages polliniques décrites dans Noël *et al.* 2001 (Fig.3 et 4, publication jointe). Sur ces huit zones polliniques, les passages entre les biozones 2 et 3 (~2300 cal. BC¹), 3 et 4 (~600 cal. BC), 4 et 5 (~1100 cal. AD), 6 et 7 (~1600 cal. AD) semblent refléter le plus clairement l'action de l'Homme sur le couvert végétal du bassin versant. En résumé :

- à ~2500 cal. BC (biozone 2-3, lithozone 1-2), on observe une diminution brutale des pollens de sapin (*Abies*) sans toutefois que cette diminution n'affecte le rapport AP/NAP. Il est probable que cette chute soit liée à un abattage sélectif des sapins comme le suggère Nakagawa (1998) pour les Alpes centrales.

- à partir de ~600 cal. BC (biozone 3-4) apparaissent les premiers pollens de noyer (*Juglans*). Entre ~100 cal. AD et ~1100 cal. AD (zone pollinique 4b), la culture du noyer se fait plus intense probablement en liaison avec l'implantation romaine dans la région. Durant toute cette période (600 cal. BC à 1100 cal. AD), des signes d'implantation fermière et agricole sont également marqués par une augmentation des concentrations relatives

¹ Les âges indiqués concordent avec le modèle des taux de sédimentation nouvellement adopté dans cette étude et non avec ceux extrait du modèle proposé dans la publication de Noël *et al.* (2001).

d'urticacées (*Urticaceae*) et de céréales (*Cerealia*). La chute du rapport AP/NAP aux alentours de ~373 cal. BC (425 cm) correspond à un épisode de crue identifié d'un point de vue lithologique par un événement détritique. Cet événement est confirmé par le pic des spores monolètes, reconnues comme étant mal transportées par le vent et pouvant marquer une phase d'érosion et de transport consécutif à un épisode de crue.

- à ~1100 cal. AD (biozone 4-5, lithozone 2-3), le rapport AP/NAP décroît fortement et correspond à une phase de déboisement importante affectant principalement l'aulne (*Alnus*), le hêtre (*Fagus*) et le noisetier (*Corylus*). Cette phase de déforestation est attestée par la présence des pollens de genévrier (*Juniperus*), première plante à coloniser le milieu après déboisement (de Beaulieu, com. perso.). C'est également à partir de cette date que l'implantation agricole et sylvicole est la plus prononcée et se caractérise par la présence importante de pollen de céréales et de noyers dans le cortège pollinique.

- à ~1600 cal. AD (biozone 6-7, lithozone), une phase de déforestation est identifiée par une chute des pollens de noyer et l'augmentation des pollens de genévrier.

Bien que ces trois phases anthropiques semblent bien marquées dans l'analyse pollinique, elles sont inégalement corrélables avec les variations de flux de MO terrestre dans les sédiments.

A première vue, il est tentant de relier la phase de déforestation de ~2500 cal. BC avec l'augmentation sensible des flux de MO terrestre observée à partir de cette date (Fig.2). Selon un schéma classique, les déforestations entraînent une déstabilisation des sols, augmentant ainsi leur potentiel mobilisable. Cependant, la Fig.2 montre que ce passage autour de ~2500 cal. BC correspond également à une augmentation des apports superficiels des sols forestiers ainsi qu'à une légère diminution des apports du substrat géologique du bassin versant. Autrement dit, les marqueurs organiques tendent à montrer une relative stabilité des sols après 2500 cal. BC par rapport à la période précédente. Parallèlement, nous observons une diminution des charbons de bois de 3800 cal. BC à 2500 cal. BC ce qui va dans le sens d'une diminution de l'activité agricole durant cette période. En résumé, même si l'activité agricole est attestée par l'analyse pollinique, elle ne semble pas influencer de façon prépondérante l'augmentation des flux sédimentaires allochtones identifiée vers 2500 ans cal. BC.

A partir de ~600 cal. BC, les relations entre les variations polliniques et les marqueurs qualitatifs de la MO peuvent s'expliquer par le même schéma interprétatif. Les déforestations précédant les mises en culture, en particulier du noyer, se manifestent par une augmentation des charbons de bois dans les sédiments. Dans le même temps, une augmentation de la MO provenant du substrat géologique est perceptible. Par ailleurs, nous observons, entre 600 cal. BC et 1100 cal. AD, une diminution progressive des apports organiques superficiels des sols forestiers (LC-T / MO pédologique diminue). Toutefois, bien que les marqueurs organiques indiquent une utilisation accrue des sols pendant cette période, les flux de MO allochtone dans les sédiments n'augmentent pas

pour autant; au contraire, ils tendent à diminuer entre 600 cal. BC et 1100 cal. AD. Dans ces conditions, et bien que l'utilisation des sols du bassin versant soit mise en évidence à la fois par les marqueurs palynologiques et organiques, elle ne semble pas affecter les flux sédimentaires organiques allochtones.

Des signes archéologiques d'implantation romaine, autour du lac d'Annecy, ont été datés de 1940 cal. BP (Marguet, com. pers.). Aux incertitudes près, cette date semble correspondre à l'augmentation des pollens de noyer débutant à partir de la biozone 4b (~ 100 cal. BC). Cependant l'augmentation des charbons de bois sédimentaires est particulièrement importante durant la biozone 4a soit entre ~600 cal. BC et ~100 cal. BC ce qui correspond à l'âge du fer. Nous n'avons pas de renseignements sur cette période, en revanche durant la période du Bronze terminal qui la précède (1400/1350 à 800 av. J-C) se développent de nombreux villages littoraux dans tous les territoires alpins. Au cours de cette période, les ateliers métallurgiques et céramiques s'installent en bordure du lac (Marguet, 1999). Compte tenu des approximations du modèle âge profondeur, il est possible que l'augmentation des charbons de bois sédimentaires observée dans la biozone 4a, soit liée à l'activité métallurgique et céramique implantée en bordure du lac à partir du Bronze terminal. Il s'agit seulement d'une hypothèse, l'âge des découvertes archéologiques, basé sur la dendrochronologie, étant beaucoup plus précis que celui des sédiments présentés dans cette étude.

A l'opposé, à partir de 1100 cal. AD, l'ensemble des marqueurs palynologiques et organiques indique une érosion des sols en liaison avec l'action de l'Homme. En effet, cette période coïncide avec une augmentation de la MO des horizons profonds des sols, une diminution importante des horizons organiques sous couvert forestier et une accentuation des mises en culture signée par l'augmentation du charbon de bois dans les sédiments. C'est également à cette période que quadruplent les flux de MO allochtone. Cette variation de flux serait, en première hypothèse, l'expression sédimentaire de l'augmentation de la pression agraire et pastorale à partir de 1100 cal. AD comme le suggèrent Higgitt *et al.* (1991). Bien que leur rôle direct semble avoir été surestimé (Mouthon, 2001), cette période correspond à une phase intense de défrichement et de mise en culture et d'élevage, liée à l'implantation monastique dans la région (Chavoutier, 1977).

Entre 1100 cal. AD et aujourd'hui, les fluctuations du rapport AP/NAP semblent être anti-corrélées aux variations de flux sédimentaire allochtone, aux apports en MO issus du substrat géologique et dans une moindre mesure aux variations des charbons de bois retrouvés dans les sédiments. L'évolution des apports en litière forestière est moins brutale et semble indiquer par son augmentation progressive une stabilisation croissante des sols. Les teneurs en charbon de bois après avoir d'abord augmenté fortement, diminuent progressivement jusqu'à ~1750 cal. AD pour de nouveau augmenter jusqu'à aujourd'hui. Si la diminution progressive des concentrations en charbon de bois de 1100 cal. AD et ~1750 cal. AD traduit probablement l'abandon progressif de l'essartage au profit de techniques agricoles plus modernes, il s'agit d'expliquer leur augmentation à partir de ~1750 cal. AD. Quoiqu'il en soit, cette augmentation moderne des particules de feux de bois dans les sédiments ne présente

probablement pas de lien avec un quelconque agrandissement des espaces agricoles. En effet, la diminution des flux de MO terrestre et des teneurs en MO géologique durant cette période montre une baisse des apports pédologiques liées probablement à une meilleure utilisation des sols par l'Homme. Une explication peut être liée à l'entretien des roselières bordant le Lac d'Annecy. Jusqu'à ces dernières années, l'entretien de ces roselières se faisait par le feu comme l'atteste la présence de nombreuses particules de charbon de bois des sols actuels des marais et roselières bordant le lac. Il est difficile de savoir si cette pratique existait par le passé. Cela dit, si l'entretien des roselières par le feu est récent, cela pourrait expliquer l'augmentation des charbons de bois dans les sédiments durant ces deux cents dernières années. On peut noter également, que cet âge de ~1750 cal. AD coïncide avec le développement, à Annecy, de fabriques textiles et métallurgiques fonctionnant probablement au charbon. Les résidus de combustion de ces usines peuvent donc également contribuer aux nombreuses particules de charbon de bois présentes dans les sédiments.

En résumé, les signes d'activité agricole attestés par les marqueurs palynologiques et organiques pendant les 6000 dernières années coïncident ou non avec les variations de flux de MO d'origine terrestre des sédiments, selon la période considérée. Du Néolithique récent jusqu'au milieu du Moyen-âge (3800 cal. BC et ~1100 cal. AD), bien que l'impact de l'Homme sur le couvert végétal - déforestations et mises en culture - soit visible par les marqueurs polliniques et organiques, celui-ci ne semble pas avoir de conséquences directes sur les variations des flux sédimentaires organiques allochtones. En revanche, à partir de 1100 cal. AD, l'augmentation des flux sédimentaires allochtones coïncide avec une phase intense de déforestation et de mise en culture mise en évidence par la convergence de l'ensemble des marqueurs organiques et palynologiques. Par la suite, les variations de flux sédimentaires semblent varier de concert avec les phases de déforestation mais les indicateurs organiques montrent également une stabilisation croissante des sols liée probablement à la maîtrise progressive de l'Homme sur son environnement naturel.

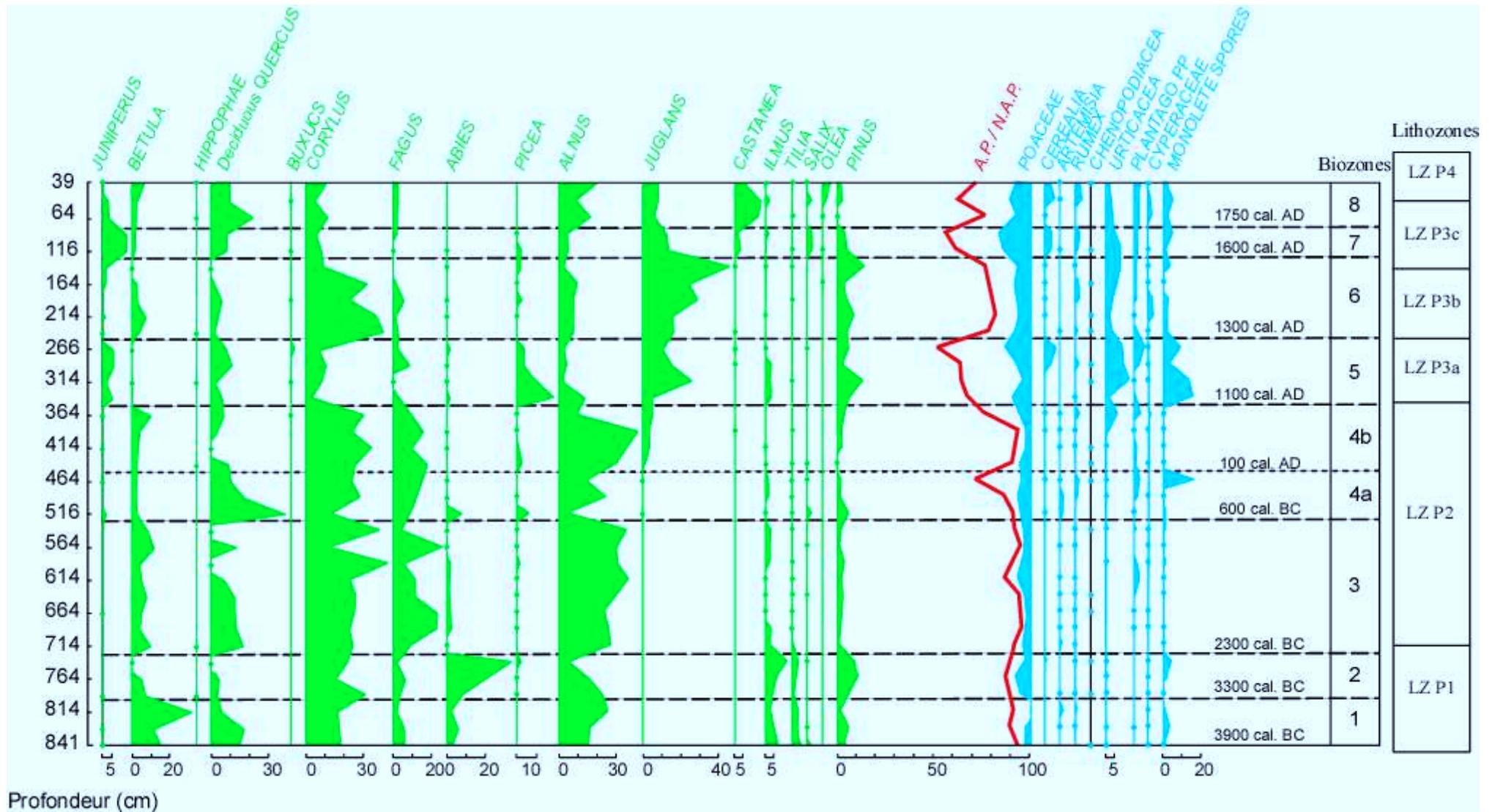


Fig.1 : Diagramme des fréquences, en pourcentage relatif, des principaux taxons de pollens déterminés sur les sédiments de la carotte LA13 (modifiés Noël *et al.* 2001).

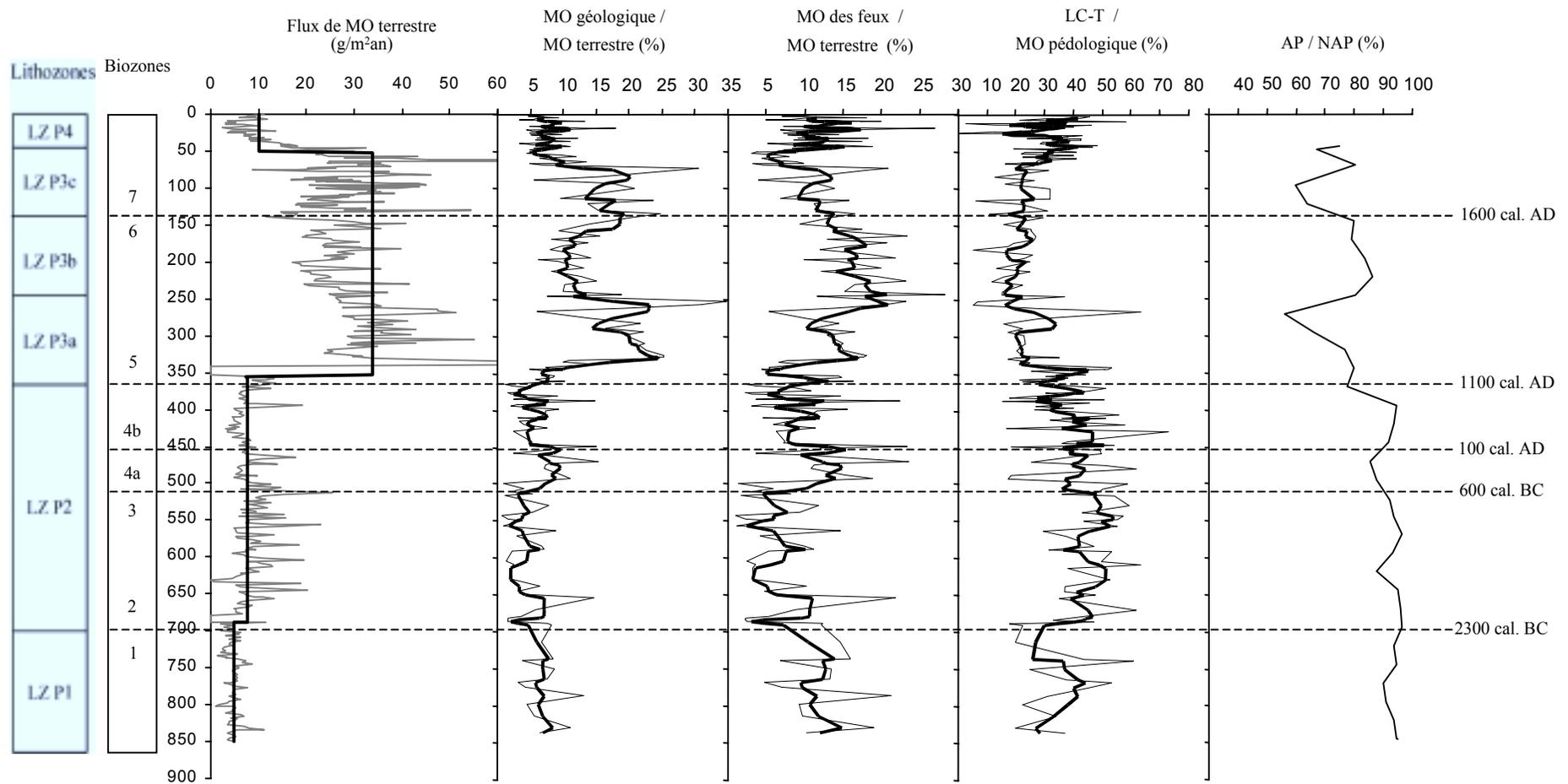


Fig.2 : Confrontation des flux de MO allochtone avec les différents marqueurs organiques et le rapport AP / NAP dans les sédiments de la carotte LA 13, en fonction de la profondeur (cm).

IV-1-3- Confrontation des marqueurs organiques avec les minéraux magnétiques

Schématiquement, les surfaces cultivées actuelles sont essentiellement localisées dans le bas de la vallée contrairement aux implantations forestières situées sur les pentes des massifs. Compte tenu des difficultés topographiques, il est probable que ce schéma général ait prévalu durant les 6000 dernières années. Par conséquent, si les activités agricoles ont eu un effet sur l'évolution des flux sédimentaires allochtones au cours du temps, elles ont probablement eu, également, un impact en termes d'origine géographique des particules détritiques mobilisées.

L'origine géographique des particules sédimentaires allochtones est accessible au travers de l'étude comparée des minéraux magnétiques des différents substrats, géologiques et pédologiques du bassin versant avec ceux des sédiments lacustres (Dearing, 1991). Cette étude a été réalisée sur le bassin sédimentaire du Petit lac d'Annecy par Dearing *et al.* (2001). Elle comprend, une cartographie des minéraux magnétiques des différents sols et substrats géologiques du BV ainsi que des sédiments de fond de rivière de la plaine d'inondation et du Petit Lac. L'étude des sédiments du Petit Lac a été réalisée sur la carotte LA 13 à un pas d'échantillonnage identique à celui adopté pour l'analyse de la MO.

Les techniques utilisées pour déterminer les différents minéraux magnétiques des roches sont basées sur leurs propriétés de rémanence quand ils sont soumis à un champ magnétique (Dunlop, 1995; Verosub & Roberts, 1995). Spécifiquement, les techniques mises en œuvre sur les sédiments du lac d'Annecy sont décrites dans Dearing *et al.* (2001).

En résumé, l'analyse comparée des différents substrats du bassin versant montre que seuls les sols incorporent des minéraux présentant des propriétés ferromagnétiques. Les minéraux para- et anti-ferromagnétiques sont présents dans tous les substrats du bassin versant. C'est particulièrement le cas de la goethite (anti-ferromagnétique) dans les calcaires, les marnes et les argiles, tandis que la pyrite et/ou la sidérite (paramagnétique) sont également présentes en grande quantité dans les sols. L'essentiel des minéraux ferromagnétiques des sols est représenté par de la magnétite de très petite taille² néoformée dans les horizons organo-minéraux superficiels. De plus, on observe une concentration décroissante de ces minéraux avec l'augmentation de l'altitude de prélèvement des sols. La répartition spatiale du paramètre "SOFT %", représentatif de la magnétite pédologique, montre que la concentration de cette dernière est la plus importante dans les sols de basse et moyenne altitude (Fig.4). Ce sont particulièrement les variations de ce paramètre dans les sédiments dont nous discuterons par la suite.

² La taille de la magnétite peut être estimée en fonction de son moment magnétique ici : super para-magnétique ($SP < 0,04 \mu\text{m}$) et stable mono-domaine entre (SSD, entre $0,04$ et $0,1 \mu\text{m}$). Dans les sols, il est connu que ce type de minéral précipite sous l'action ou non de bactéries (Fassbinder, 1994; Fassbinder *et al.*; 1990)

L'évolution du paramètre "SOFT%" dans les sédiments de la carotte LA 13 (Fig.3) montre clairement une augmentation importante des apports relatifs des sols de basse et moyenne altitude à partir de 1100 AD (LZ P2-P3). Si l'on met en relation, ce paramètre et les flux de MO terrestre allochtone, on note la bonne concordance de ces deux indicateurs à partir de ~600 cal. BC (Fig.5); cette corrélation est particulièrement bien marquée à partir de ~1100 cal. AD. Elle montre de toute évidence que la MO allochtone entre 600 cal. BC et 800 cal. AD provient en grande majorité des sols de basse et moyenne altitude. Par conséquent, l'augmentation des flux organiques allochtones à partir de 1100 cal. AD est liée à une érosion accrue des formations pédologiques de basse et moyenne altitude. Compte tenu du relief, il est probable que ces sols devaient être les lieux préférentiels de mise en culture. Dans ces conditions, il est difficile ne pas établir un lien génétique entre l'accroissement de la pression humaine sur le bassin versant et l'augmentation des flux sédimentaires allochtones à partir des environs de 1100 AD.

De plus, Dearing *et al.* (2001), en utilisant une variante du paramètre "SOFT%" dans les sédiments (Fig.3), émettent l'hypothèse que l'érosion des sols de basse et moyenne altitude débute significativement dès ~600 cal. BC. La relation existant entre le paramètre "SOFT%" et les variations de flux de MO terrestre à partir de cette date (Fig.5) confirme cette hypothèse. En effet, comme le montrent les marqueurs organiques et palynologiques sédimentaires, c'est également entre 600 cal. BC et 1100 cal. AD qu'apparaissent les premiers signes sérieux de l'implantation de l'Homme sur le bassin versant (augmentation des pollens de noyer, des charbons de bois et diminution des apports en litière forestière, Fig.2).

Dans ces conditions, il est légitime de s'interroger sur le fait que les flux sédimentaires d'origine allochtone augmentent à partir de ~1100 cal. AD non pas dès ~600 cal. BC. Un élément de réponse est apporté par l'étude des sédiments de la plaine d'inondation. Dearing *et al.* (2001) et Dearing (2000) montrent sur la base d'analyses magnétiques que deux carottes sédimentaires prélevées sur le bassin versant ont enregistré une augmentation des dépôts de sols de plaine d'inondation sur les ~2000 dernières années. Il est possible que l'accélération des apports détritiques pédologiques, provoquée par l'Homme à partir de ~2600 cal. BC, ait été dans un premier temps "tamponnée" par le stockage des matériaux dans la plaine d'inondation. Aux alentours de 1100 cal. BC, la capacité de stockage de la plaine d'inondation devenant maximale, on observerait alors un phénomène de rupture à l'occasion d'un événement abrupt, comme le suggère par ailleurs le dépôt turbiditique observé à 1100 cal. BC. Cet effet de seuil permettrait d'expliquer l'augmentation brutale des flux sédimentaires d'origine allochtone à partir de ~1100 cal. BC alors que l'érosion des sols de la plaine d'inondation semble avoir débutée mille ans auparavant.

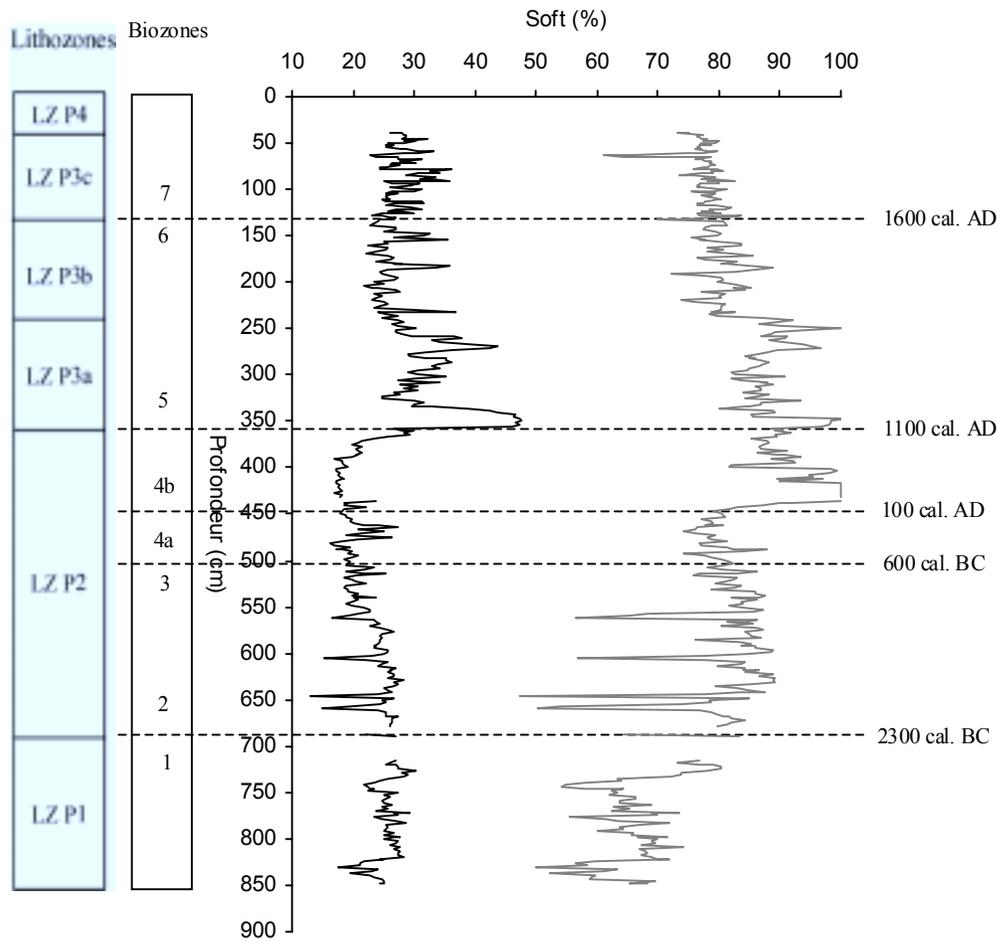


Fig.3 : Evolution du paramètre magnétique SOFT (%) dans la carotte LA 13 en fonction de la profondeur. La courbe en gris représente le paramètre SOFT (%) recalculé par réduction du champ magnétique de rémanence (modifié d'après Dearing *et al.* 2001)

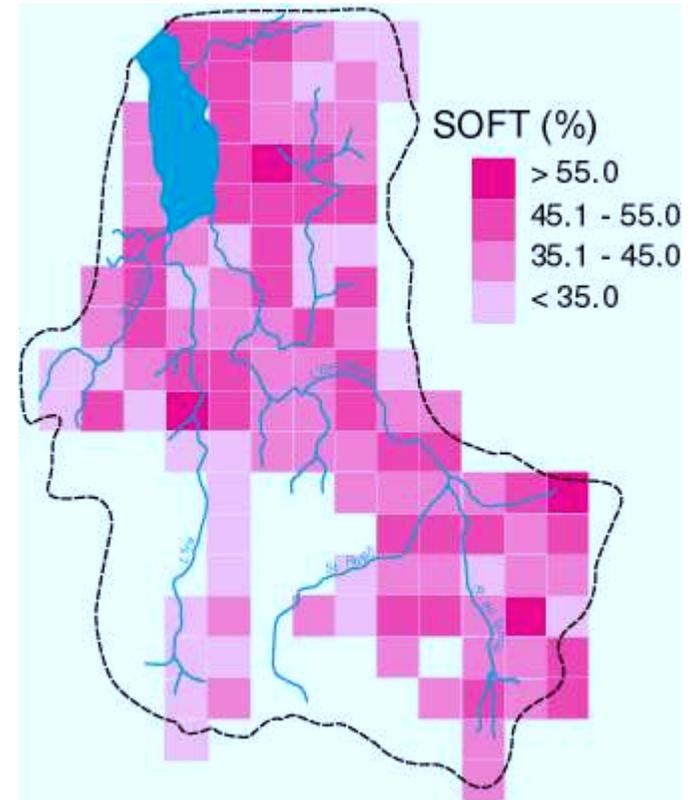


Fig.4 : Répartition des valeurs du paramètre SOFT (%) sur l'ensemble des sols du BV du Petit Lac d'Annecy

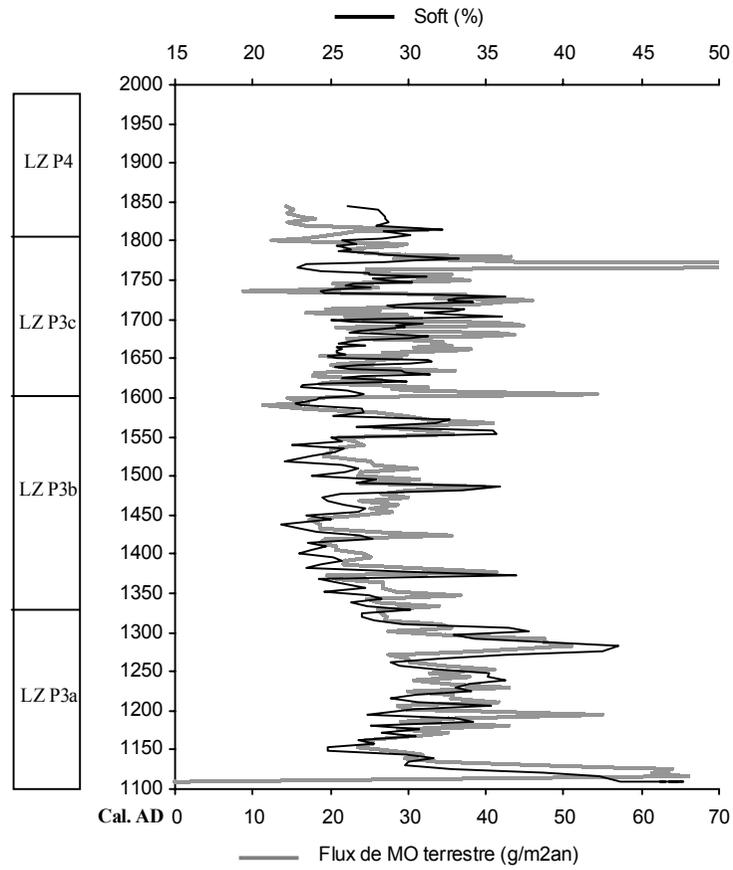
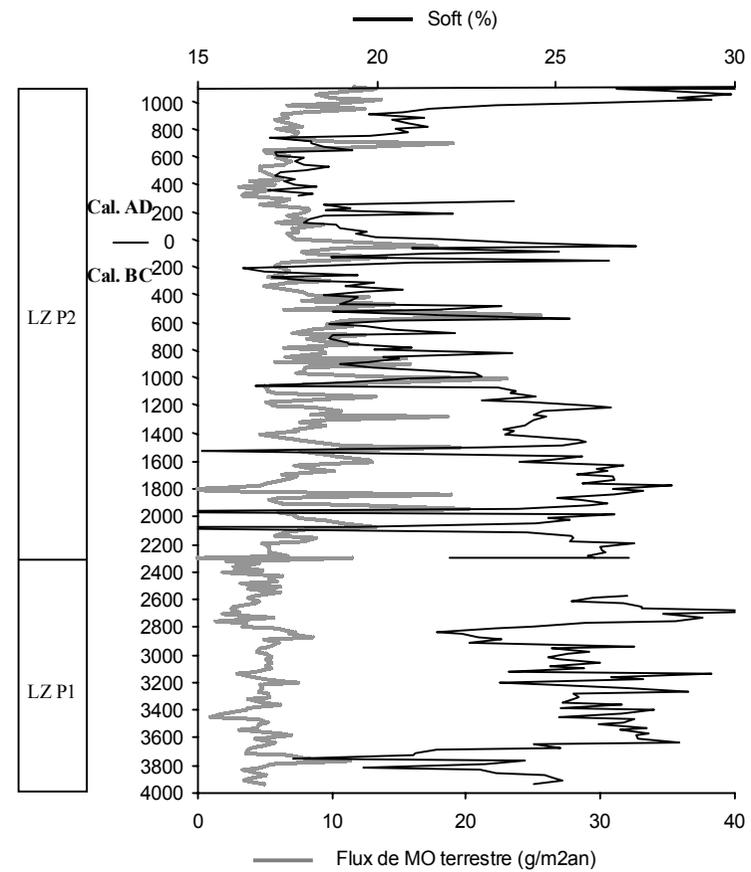


Fig.5 : Confrontation des flux de MO allochtone avec le paramètre magnétique SOFT (%) en fonction de l'âge des sédiments de la carotte LA 13.



IV-1-4- Discussion sur l'impact de l'Homme dans les variations du milieu trophique lacustre enregistrées au cours des 6000 dernières années.

La production primaire lacustre dépend de l'intensité lumineuse, de la durée d'insolation, de la température et des concentrations en éléments nutritifs dissous des eaux du lac (Reynolds *et al.*, 2000, Capblancq, 1995, 1982). Par conséquent, l'évolution au cours des 6000 dernières années des flux sédimentaires de MO d'origine lacustre est fonction des variations de ces quatre facteurs. Le paragraphe précédent a montré que l'Homme avait probablement eu une influence prépondérante sur l'érosion et l'augmentation des flux sédimentaires détritiques à partir de 1150 cal. AD. Cette date coïncide également avec une augmentation brutale des flux de MO d'origine aquatique (Chap.III-3) ce qui est confirmé par Loizeau *et al.*, (2001) dans une étude sur les sédiments du Grand Lac. Ces auteurs observent une augmentation des flux de carbonates endogènes, liés à la production algale, à partir de 800 BP sans préciser si cette augmentation est liée à un phénomène climatique naturel et/ou à l'implantation de l'Homme sur le BV.

Pour répondre à cette question, nous avons essayé de déterminer quelle pouvait être la variation de température, déduite de l'augmentation des flux de MO lacustre, au passage de ~1150 cal. AD si les apports en nutriment étaient considérés comme constants.

Les relations entre les flux de MO lacustre et le climat peuvent être déterminées en comparant les flux de MO lacustre mensuels de l'année 1998-99 (Chap.III-2) avec les mesures des différents paramètres climatiques réalisées durant la même période de temps. Nous n'avons pas eu les valeurs des différents paramètres climatiques pour l'année 1998-99, mais ceux-ci ont été déterminés entre 1968 et 1970 (Benedetti-Crouzet, 1972). Ces données ont été utilisées dans la suite de ce travail. Par conséquent, les relations entre les paramètres climatiques et les variations de flux de MO lacustre ne sont présentées ici qu'à titre indicatif.

Les données climatiques mensuelles utilisées entre 1968 et 1970 sont : la durée d'insolation, la température, la pluviométrie et le débit de "l'Eau Morte", principal affluent du lac en terme de bilan hydrique (Benedetti-Crouzet, 1972).

Sous nos latitudes, nous pouvons estimer qu'intensité et durée d'insolation sont globalement corrélées et varient en fonction des saisons. La Fig.6a montre qu'il en est de même en ce qui concerne la température. Seule une augmentation préférentielle de l'ensoleillement par rapport aux températures est observée en janvier et février traduisant ainsi la domination d'un froid sec durant cette période de l'année. Les variations pluviométriques suivent une évolution saisonnière plus complexe (Fig.6b). L'augmentation printanière des précipitations se corrèle avec l'augmentation de l'ensoleillement alors que pendant l'automne-hiver, l'accroissement de la pluviométrie va de pair avec une augmentation de la nébulosité. De plus, la pluviosité est extrêmement fluctuante entre les deux années de prélèvement ce qui apparaît de manière flagrante durant les mois de juillet et août, période au cours de laquelle les précipitations sont à caractère orageux. Par ailleurs, les variations pluviométriques se corrèlent globalement aux

variations du débit hydrique de l'eau morte (Fig.6c), mis à part pendant les mois de printemps où l'eau de la fonte des neiges s'additionne à celle des précipitations.

Si l'on compare maintenant l'évolution saisonnière des flux de MO d'origine lacustre³ avec les variations des différents facteurs que nous venons de décrire, on s'aperçoit de la bonne corrélation entre les flux d'origine lacustre avec les paramètres température/ensoleillement et les durées d'ensoleillement mensuelles (Fig.7). Excepté pour la période printanière, il n'existe pas de lien évident entre l'évolution de la pluviosité et le débit hydrique de "l'Eau Morte" avec les variations saisonnières des flux organiques lacustres (Fig.8).

Ces relations mettent en évidence le fait qu'à l'échelle des saisons, les facteurs contrôlant la production de la MO lacustre sont essentiellement l'ensoleillement et la température. Les apports hydriques issus du bassin versant sont les principaux vecteurs des apports dissous en éléments nutritifs (Meybeck, 1995; Benedetti-Crouzet, 1972; Meybeck, 1971) et ne semblent pas, à cette échelle de temps, intervenir de façon prépondérante sur la production lacustre. Toutefois, ce n'est probablement pas aussi tranché durant la période printanière. A la sortie de l'hiver, l'augmentation des précipitations associée à la fonte des neiges a pour effet de saturer en eau les formations superficielles favorisant le ruissellement et par voie de conséquence, le lessivage des sols. Les apports en phosphates, nitrates et carbone organique dissous qui en découlent, favorisent assurément le développement de la biomasse planctonique printanière.

La relation flux de MO lacustre-température est donc assimilable en première approximation à une droite représentée sur la Fig.9a. Cette droite peut être prise comme modèle pour apprécier les températures correspondant aux variations de flux de la MO sédimentaire d'origine lacustre au cours des 6000 dernières années. Sur la Fig.9b, nous avons placé les flux théoriques de la production de MO lacustre, estimés par lithozone (F_{PIL} , Chap.III-3-Tab.9). En premier lieu, on remarque que les écarts moyens calculés de température entre les lithozones P1 et P2 (~3800 cal.BC à 1150 cal. AD) sont faibles et de l'ordre de ~1,5°C ce qui est du même ordre de grandeur que l'incertitude moyenne réalisée sur les températures. Par conséquent, l'écart moyen de température entre les lithozones LZ P1 et P2 n'est pas représentatif. Les variations de température des différentes lithozones avec la LZ P3 (~1150 à 800 cal.AD) ne peuvent être prises en compte puisque les F_{PIL} moyen de 1150 à 800 cal.AD dépassent de loin les bornes du modèle Flux de MO lacustre-température. Toutefois, l'écart de température entre la LZ P3 et les LZ P1-2 est clairement supérieur à l'écart entre la LZ P4 (~800 cal.AD à aujourd'hui) et les LZ P1-2, c'est-à-dire supérieur à 10°C.

Sans aller plus loin dans la discussion, il apparaît évident que les écarts de température estimés autour de 1150 cal. AD sont aberrants. Cette augmentation serait de plus de 10°C sur un intervalle de temps très court alors qu'il est admis que la variation de température entre l'Optimum Holocène et aujourd'hui serait d'environ -2°C.

³ Il s'agit des flux mesurés en sortie de l'hypolimnion (trappe à 20m, **Chap.III-2**) initialement exprimés en g/m^2j et traduits en g/m^2an pour pouvoir être comparés avec les flux sédimentaires.

Dans ces conditions, et bien que le modèle proposé soit approximatif, force est de constater que l'augmentation des flux sédimentaires de MO lacustre au passage de 1150 cal. AD est liée à une variation du milieu trophique du lac coïncidant à l'accroissement de l'activité humaine aux alentours de cette date. Par conséquent, si l'action de l'Homme sur les sols du BV a eu un impact sur l'érosion mécanique des sols, elle a également influé sur les apports dissous en nutriments dans la cuvette lacustre. Ces éléments chimiques proviennent probablement du lessivage des sols accentué par l'augmentation du ruissellement de l'eau sur des surfaces mises à nu par les défrichements, le développement des pâturages et l'agriculture. Bien que le substrat géologique ne soit pas de même nature, Gay et Macaire (1999) observent la concordance de l'érosion mécanique et chimique des sols au cours du Subatlantique anthropisé (après 1360 ans BP) autour du lac Chambon (Massif central, France), alors que durant les périodes précédentes, uniquement sous contrainte climatique naturelle, les phases d'érosion chimique alternent avec les phases d'érosion mécanique. L'augmentation des flux de MO d'origine algale à partir de 1600~BP a également été montrée dans les sédiments du lac du Bouchet (Haute-Loire) et interprétée comme consécutive à l'augmentation des apports en nutriments liés au défrichement du BV par l'Homme (Sifeddine *et al.*, 1996).

En conclusion de cette partie, il est maintenant possible de dire que l'impact de l'Homme sur son milieu naturel a été prépondérant sur les flux organiques sédimentaires à partir de 1150 cal. AD. A cette date, les flux sédimentaires organiques, allochtones mais également autochtones, augmentent brutalement (triple à quadruple) ce qui coïncide avec une phase d'exploitation monastique intense des sols du BV. Même si cette explosion des flux à partir de 1150 cal. AD peut avoir été accentuée par une augmentation de l'érosion des sols ayant débuté au Bronze final, la question est de savoir si entre les périodes de 3800 cal. BC-1150 cal. AD et de 1150 cal. AD à aujourd'hui, les variations des flux organiques sédimentaires ont été dépendantes de l'activité humaine ou des fluctuations climatiques naturelles. C'est à cette question, que nous allons tenter de répondre dans la partie suivante consacrée à l'impact des variations climatiques sur l'évolution des flux sédimentaires organiques d'origine lacustre et terrestre.

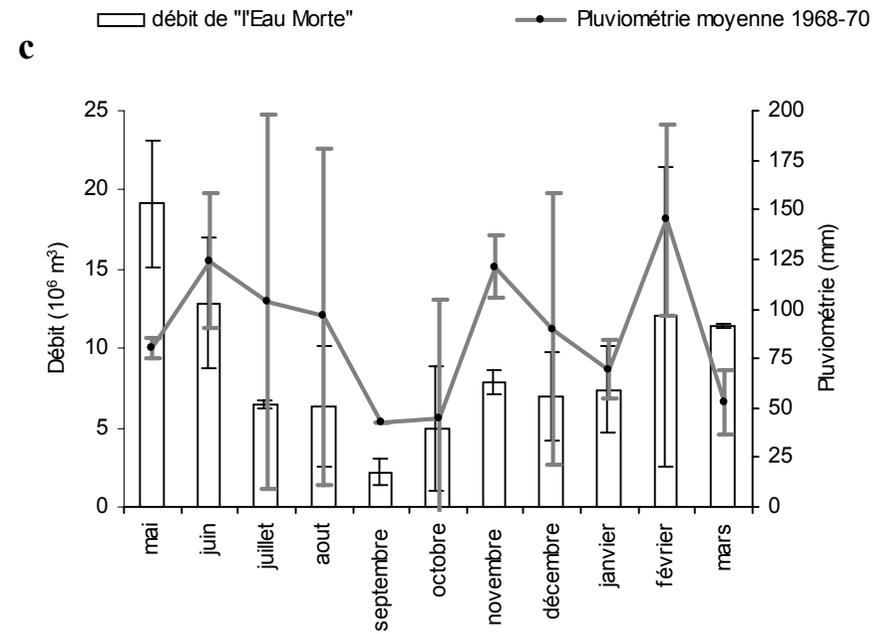
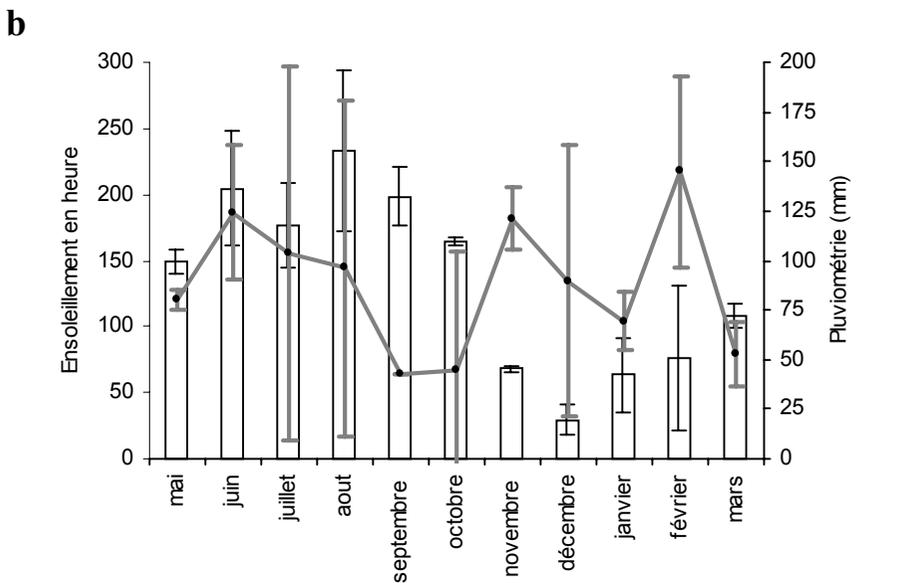
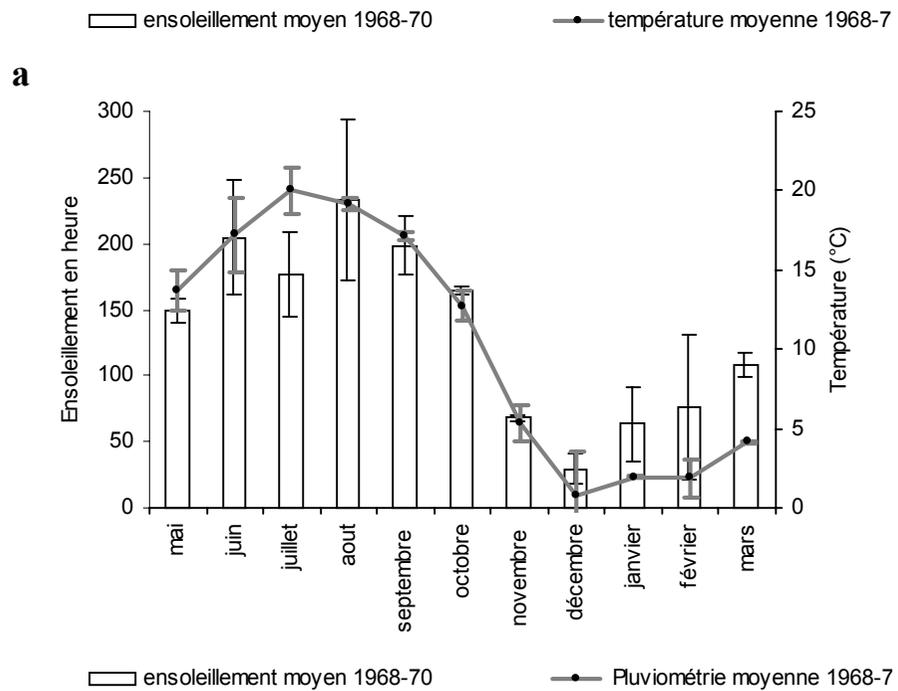


Fig.6 : Comparaison de l'évolution mensuelle entre 1968 et 1970 des paramètres : Température-Ensoleillement (a); Pluviosité-Ensoleillement (b); Débit de "l'Eau Morte"-Pluviosité (c). L'écart entre les deux années de mesures est représenté par la barre d'erreur. Les données ont été extraites de Bennedetti-Crouzet (1972).

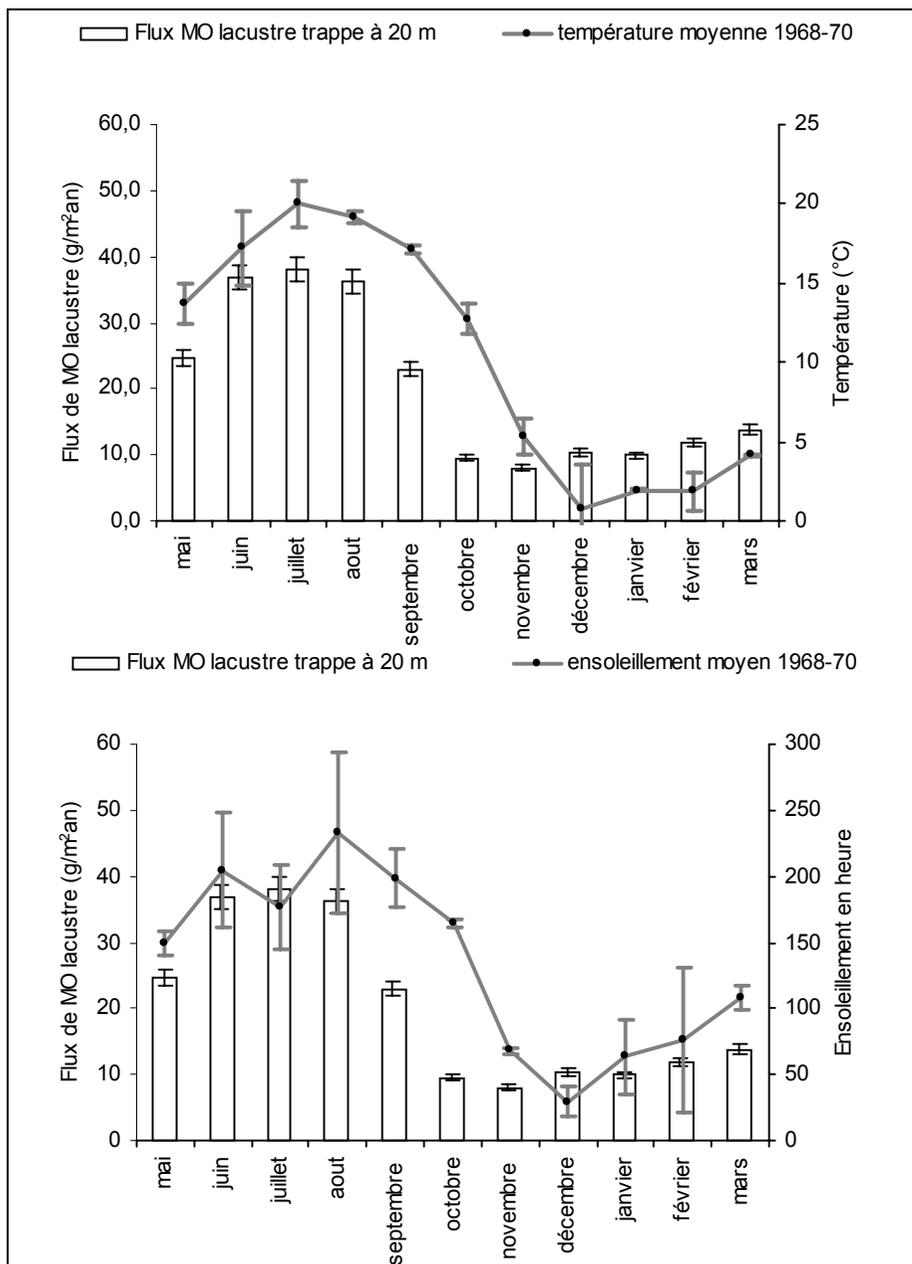


Fig.7 : Comparaison de l'évolution mensuelle entre les températures et l'ensoleillement mesurés entre 1968 et 1970 (Benedetti-Crouzet, 1972) avec l'évolution mensuelle des flux de matière organique prélevés à 20m dans la colonne d'eau entre 1998 et 1999 (a et b, Chap.III-2)

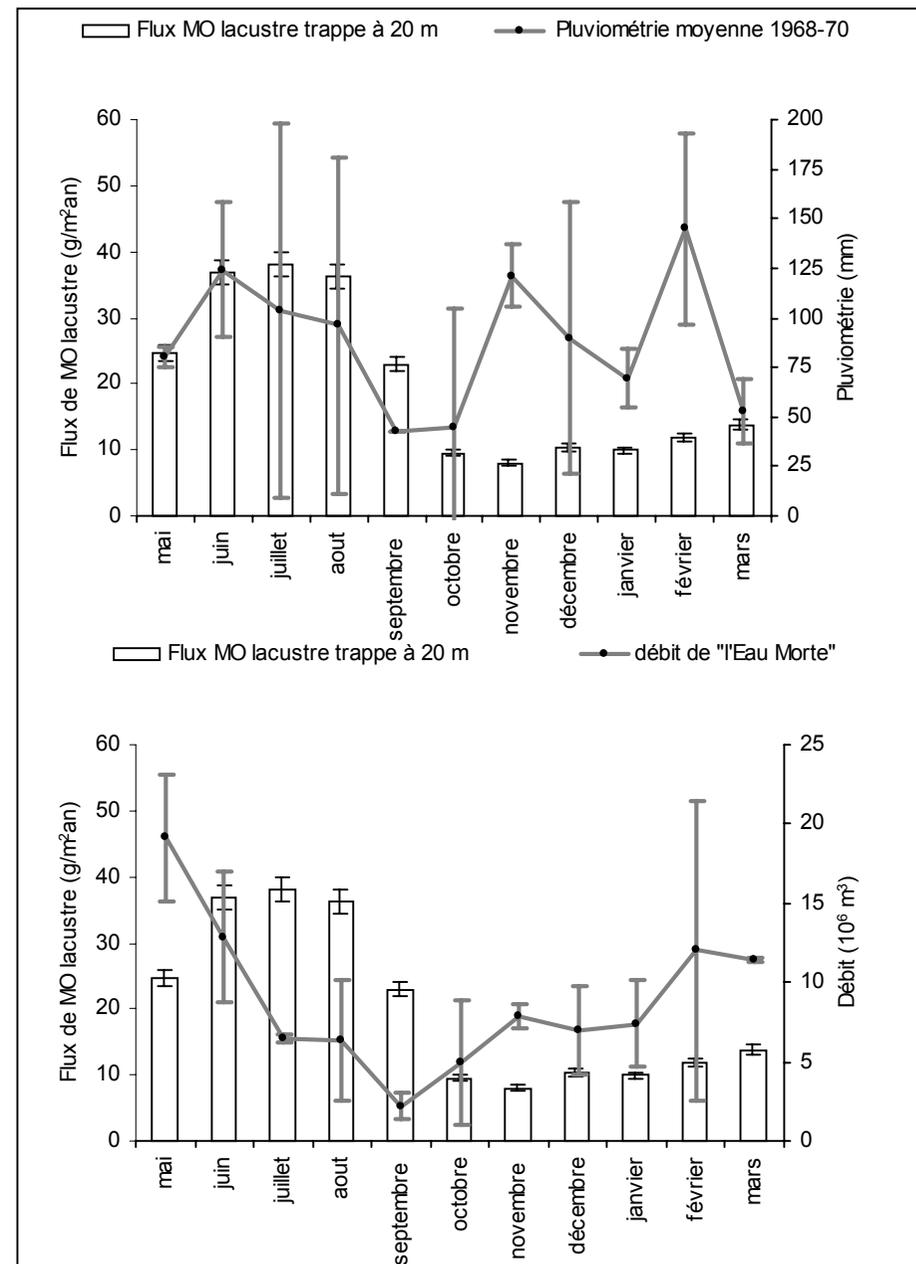


Fig.8 : Comparaison de l'évolution mensuelle entre les précipitations, le débit de "l'Eau Morte" mesurés entre 1968 et 1970 (Benedetti-Crouzet, 1972) avec l'évolution mensuelle des flux de matière organique prélevés à 20m dans la colonne d'eau entre 1998 et 1999 (a et b, Chap.III-2)

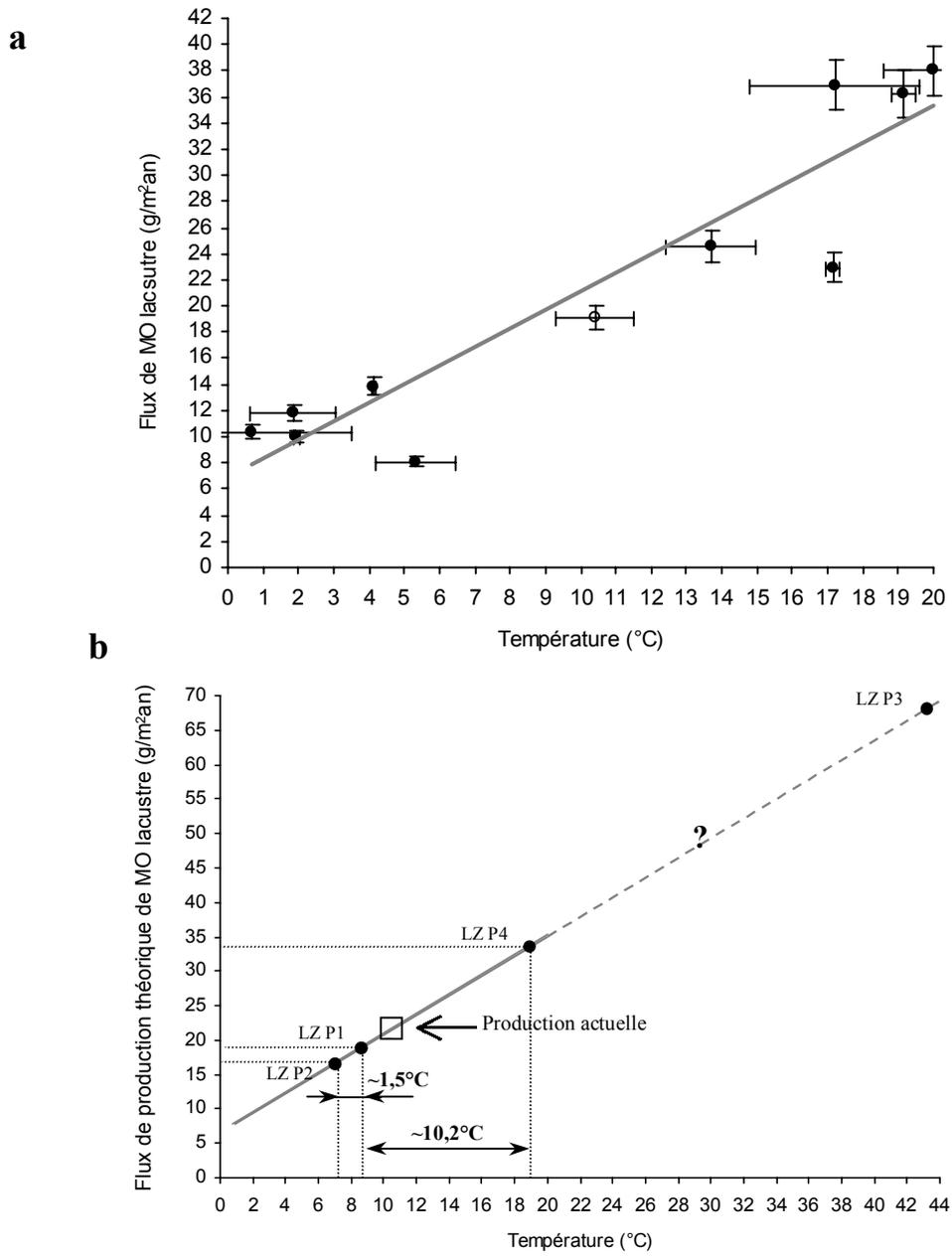


Fig.9 : Relation entre les températures mensuelles mesurées entre 1968 et 1970 (Benedetti-Crouzet, 1972) les flux de matière organique : prélevés à 20m dans la colonne d'eau entre 1998 et 1999 (a, Chap.III-2), et les flux théoriques de la production lacustre dans la carotte LA 13 (b, Chap.III-3).

IV-2-Impact du climat sur l'évolution des flux organiques sédimentaires

Nous venons de montrer que la sédimentation organique lacustre du Petit Lac d'Annecy durant les 6000 dernières années pouvait être scindée en deux périodes distinctes. L'une allant de 3800 cal. BC à 1100 cal. AD au cours de laquelle l'influence humaine semble négligeable et l'autre, comprise entre 1150 cal. AD et aujourd'hui, où l'activité humaine moyen-âgeuse et récente semble avoir eu un impact direct sur les flux organiques sédimentaires d'origine allochtone, mais également sur les flux issus de la production lacustre aquatique. L'influence du climat sera donc abordée en séparant ces deux périodes de sédimentation. Pour les deux périodes de temps considérées, l'impact de l'Homme sera d'abord estimé comme négligeable. Par conséquent les flux de MO d'origine terrestre seront considérés comme liés aux fluctuations des précipitations, et ceux de MO d'origine lacustre sous dépendance directe des températures et/ou de la luminosité.

En premier lieu nous traiterons des variations des flux sédimentaires organiques durant le dernier millénaire, période pour laquelle les connaissances des historiens du climat viennent s'ajouter à celles des scientifiques. La période préhistorique sera ensuite traitée en comparant les flux organiques avec, en particulier, les variations du niveau des lacs jurassiens et alpins (Magny, 1995). Sur ces deux périodes de temps, nous tenterons de relier les variations de flux organiques avec les variations d'intensité solaire qui peuvent être déduites de la détermination du carbone résiduel ($\delta^{14}\text{C}$) des cernes d'arbres (Stuiver, 1993) ainsi que du ^{10}Be extrait des carottes de glaces (Beer et al., 2000).

Nous terminerons cette partie en présentant les premiers résultats obtenus sur la cyclicité du signal organique sédimentaire au cours des 6000 dernières années.

IV-2-1- Relation entre le climat et les variations de flux organique au cours du dernier millénaire

IV-2-1-1 Contexte climatique.

Le bas Moyen-âge correspond à une période froide et humide communément appelée le Petit-Age glaciaire (PAG) dont les dates varient suivant les auteurs entre ~1300 AD et ~1850 AD. Cet épisode fait suite à une période plus chaude, l'Optimum Médiéval, dont l'extension temporelle est plus incertaine. Bien que l'amplitude géographique du PAG soit encore discutée, il apparaît acquis qu'il ait sévi sur tout l'hémisphère Nord et ne soit pas uniquement un phénomène local (Broecker, 2001). D'autres études relatent des épisodes climatiques d'âge correspondant au PAG à des latitudes différentes. On citera par exemple : Verschuren *et al.* (2000) qui, à partir de la composition en diatomées des sédiments d'un lac équatorial (Naivasha, Kenya), montrent que le PAG (~1270-1850 AD) correspond à une phase plus humide que la période précédente, sèche, assimilée à l'Optimum Médiéval (~1000-1270 AD); Villalba (1994), retrouve la période froide et humide du PAG (1270-1660 AD) à l'aide de l'étude des cernes d'arbres en Amérique du Sud (au nord de la Patagonie). Morgan et Ommen (1997), à partir du $\delta^{18}\text{O}$

extrait des glaces de l'Antarctique, mettent en évidence une période centrée sur 1800 AD aux hivers plus froids, qui pourrait correspondre à la période froide de la fin du PAG observée sous nos latitudes.

Dans nos régions, Leroy-Ladurie (1983), à partir de données historiques, montre que le Petit Age glaciaire correspond à une période globalement plus humide et froide que l'Optimum Climatique qu'il place aux environs de l'an Mil. Compte tenu du manque de données historiques entre l'an Mil et le 14^{ème} siècle, le PAG est placé dans une fourchette de temps allant de 16^{ème} au 19^{ème} siècle (PAG *sensu stricto*). Cependant, l'étude des glaciers alpins (Holzhauser & Zumbühl, 1999; Pfister, 1988) montre qu'une première phase d'extension importante apparaît au cours du 14^{ème} siècle. Cette date correspond également au début des chamboulements des vallées alpines françaises dont les rivières passent d'un système méandriforme à un système en tresse, en liaison avec les bouleversements climatiques du PAG (Bravard, 1982). Cet auteur souligne, en outre, que ce phénomène pourrait avoir été plus précoce dans les Alpes du nord que dans les Alpes du sud. Par la suite, l'extension des glaciers alpins augmente en suivant des fluctuations plus ou moins importantes qui atteignent leur maximum au milieu du 19^{ème} siècle. Les 150 dernières années sont marquées par un retrait progressif des glaciers en liaison avec l'augmentation moderne des températures dont les parts relatives - activité solaire et gaz à effet de serre - sont encore discutées (Beer *et al.*, 2000; Laut & Gundermann, 1998).

C'est dans ce contexte climatique général que nous avons interprété les variations des flux sédimentaires organiques pendant le dernier millénaire.

IV-2-1-2-Evolution des flux de MO sédimentaire d'origine lacustre

- Relation avec le Petit Age Glaciaire (PAG)

La Fig.10 montre que les variations des flux de MO lacustre reflètent globalement les épisodes climatiques du dernier millénaire que nous venons d'énoncer.

Entre 1100 et ~1175 cal. AD, les températures chaudes de l'Optimum Médiéval sont marquées par des flux de MO lacustre relativement importants. Durant les ~200 à 250 ans suivants, le couple température/luminosité suit un cycle passant par un minimum à ~1280 cal. AD jusqu'à un maximum à ~1430 cal. AD. Cette première phase de refroidissement correspondrait au premier signe du PAG, décrit par Bravard (1982). Le refroidissement et/ou la baisse de la nébulosité qui fait suite à l'épisode chaud de ~1400-1450 cal. AD marque le début du PAG *sensu stricto*. Les flux de MO lacustre fluctuent autour d'une valeur moyenne jusqu'à ~1650 cal. AD, date à laquelle on observe un minimum du paramètre température/luminosité qui semble persister durant une cinquantaine d'années. Ensuite, les variations de températures et/ou d'insolation apparaissent très fluctuantes mais restent dans l'ensemble faibles et un dernier minimum observé autour 1825 cal. AD semble terminer le PAG. L'augmentation moderne des températures se signe dans un premier temps par une croissance progressive des Flux sédimentaires de MO lacustre

qui, à partir de ~1900 cal. AD, varient autour d'une valeur moyenne jusqu'à aujourd'hui. Cependant, il convient de rester prudent quant à ces variations de flux d'origine algale à partir de 1900 cal. AD. D'une part, la dégradation de la MO est encore active dans cette partie superficielle des sédiments et d'autre part ce dernier siècle a vu apparaître les premiers signes d'eutrophisation des eaux du lac en relation avec les rejets urbains de la ville d'Annecy (Balvay et Laurent, dans Bennedeti-Crouzet; 1972).

Ces premiers résultats montrent que les flux sédimentaires d'origine lacustre réagissent correctement aux grandes variations climatiques reconnues du PAG et cela, malgré une influence anthropique importante au passage de 1100 cal. AD.

- Relation avec l'extension des glaciers alpins

Pour asseoir ces premiers résultats, nous avons comparé les variations de flux organiques lacustre avec l'évolution du Grand Glacier d'Aletsch (Holzhauser & Zumbühl, 1999, Fig.10). La première observation montre que la tendance décroissante des flux de MO lacustre est également visible par une extension croissante du glacier de 1100 à 1850 cal. AD ce qui souligne la cohérence des variations d'amplitude moyenne du marqueur organique. Cependant, bien que globalement les phases d'augmentation et de baisse du paramètre température/luminosité, estimé à partir du marqueur organique, semblent être en accord avec les variations du Grand Glacier d'Aletsch, dans le détail on peut noter quelques décalages importants, notamment au niveau des minimums de production lacustre. C'est le cas en ce qui concerne les deux minimums de température/luminosité de 1280 cal. AD et ~1675 cal. AD qui semblent respectivement correspondre aux âges de ~1370 AD et ~1580 AD des avancées du glacier. Le premier de ces décalages peut être expliqué par le fait que le maximum d'extension du Grand Glacier d'Aletsch semble être en retard d'une trentaine d'année sur la dégradation du climat estival intervenant autour de 1340 AD (Pfister, 1988). En revanche, ce retard ne permet pas d'expliquer la date maximum d'extension du glacier débutant à ~1580 AD où cette fois, l'avancée glaciaire semble devancer de près de 100 ans la période "froide"⁴ déterminée à l'aide des flux organiques lacustres. De plus, cette date de ~1580 AD coïncide avec une dégradation du climat reconnue dans les écrits historiques ainsi que par l'avancée du glacier inférieur de Grindelwald (Pfister; 1988). Nous n'avons pas d'hypothèse arrêtée concernant ce décalage temporel mais il est possible que les transgressions glaciaires de la fin du 15ème siècle soit la conséquence du "refroidissement" débutant à ~1450 cal. AD, relayé ensuite par un épisode climatique encore plus "froid" à ~1675 cal. AD qui correspond à la date d'extension maximale des glaciers alpins.

⁴ Il arrive souvent que les flux de MO lacustre soient discutés en termes de période "chaude" ou "froide". Ces termes sont abusifs, nous rappelons que si l'on excepte les apports en nutriment, la production organique lacustre est sous dépendance directe de l'intensité et de la durée d'insolation ainsi que de la température.

- Relation avec l'activité solaire

Compte tenu des incertitudes de notre modèle âge-profondeur, il peut paraître osé de discuter de décalages temporels inférieurs à une centaine d'années. Toutefois, nous avons comparé l'évolution des flux de MO lacustre avec les âges des minimums d'activité solaire qui sont d'amplitude temporelle réduite mais bien calées chronologiquement. Du plus ancien au plus jeune, on trouve les minima⁵ de : Wolf (1280-1340 AD), Spörer (1420-1530 AD), Maunder (1645-1715 AD) et Dalton (1800-1820). Si l'on place ces minimums d'insolation en regard des minimums de flux de MO lacustre (Fig.10), on s'aperçoit qu'ils coïncident parfaitement. Seul, le minimum de Spörer déborde de quelques années sur le maximum climatique déterminé avec le marqueur organique entre ~1400-1450 cal. AD. Il est possible que cet écart soit lié à une variation des taux de sédimentation, mais nous insistons sur le fait que cet optimum climatique déterminé par une augmentation des flux de MO lacustre existe réellement. D'une part, le même épisode "chaud" a déjà été repéré par Buillit *et al.* (1998) sur une carotte voisine de la nôtre. D'autre part, les données historiques synthétisées par Pfister (1988) indiquent : "*Entre 1380 et 1420, la vendange commença en moyenne six jours avant la date correspondante à la moyenne générale. Cela signifie que dans ce demi-siècle, les températures de la période d'activité végétative (avril-septembre) furent en gros de 0,5° plus élevées que durant la période 1900-1960*". Il est difficile de ne pas mettre en relation ces données historiques avec l'optimum climatique observé dans les sédiments entre ~1400 et 1450 cal. AD. De plus, si l'on observe la valeur des flux de MO d'origine lacustre entre ~1400 et 1450 cal. AD, l'amplitude de la variation serait comparable à celle observée pour l'Optimum Médiéval dans les sédiments.

Quoi qu'il en soit, la coïncidence des minima solaires avec la diminution de la production de MO lacustre ne saurait être liée au hasard. Si cette relation met en évidence les liens existant entre la production lacustre et l'activité solaire, elle permet également de montrer que le modèle chronologique proposé est proche de la vérité.

Bien que la relation entre activité solaire et production lacustre sur le dernier millénaire soit encore rarement mise en évidence, elle semble attestée par les travaux suivants. Sur le lac voisin, Le Bourget, Chapron (1999) montre à l'aide de l'étude des faunes d'Ostracodes le caractère plus froid des eaux du lac durant la période du minimum de Maunder ainsi que la période 1177 - ~1560 AD qui inclut les minimums de Spörer et Wolf. Yu et Ito (2000), sur un lac du nord Dakota (États-Unis), montrent la concordance des minima et maxima solaire avec respectivement des conditions sèches et humides établies à partir du rapport Mg/Ca des Ostracodes, *Candona rawsoni*.

Sur le lac d'Annecy, si les liens entre l'activité solaire et la production lacustre semblent établis, il n'est pas sûr qu'ils expliquent l'amplitude temporelle des périodes "froides" ni leur intensité relative. En considérant l'amplitude du $\delta^{14}\text{C}$ mesurée sur les cernes d'arbres comme proportionnelle à l'intensité solaire (Stuiver *et al.*, 1998 dans Yu & Ito, 2000), entre les trois minimums de Wolf, Spörer et Maunder, le minimum de Spörer semble être le

L'âge du minimum de Dalton a été pris dans Beer *et al.* (2000) alors que les âges précédents ont été extrait de Yu et Ito (2000).⁵

plus intense alors que son effet sur la production lacustre est le moins important. Par ailleurs, les minima de Maunder et Wolf ont une extension temporelle de même ordre alors que leur impact sur la production lacustre apparaît durer plus longtemps pour Wolf que pour Maunder. Nous voulons montrer par ces remarques que si l'intensité solaire est vraisemblablement un des facteurs prépondérants contrôlant la production lacustre, elle n'est probablement pas la seule.

IV-2-1-3- Evolution des flux de MO sédimentaire d'origine terrestre

L'évolution des flux de MO terrestre apparaît plus complexe. Ponctuellement, les minimums de production lacustre correspondent bien à des augmentations d'apports en MO terrestre ce qui semble confirmer l'augmentation des précipitations durant ces périodes plus "froides". Cette interprétation peut être extrapolée à l'ensemble du dernier millénaire, puisque d'un point de vue général, on observe une augmentation des flux organiques allochtones durant les périodes où la production lacustre est faible, et vice versa.

C'est dans l'amplitude des variations et la tendance générale des flux organiques allochtones que l'on observe des différences avec les flux de MO lacustre. L'amplitude des minimums et maximums climatiques, marquée par les flux de MO terrestre, semble moins importante que celle signée par les flux organiques lacustres. De plus, la tendance décroissante des apports lacustres entre ~1100 et 1800 cal. AD devrait être inversée si l'on considère les flux de MO terrestre. Mises à part quelques exceptions ponctuelles, les flux de MO terrestre de la période "froide" ~1600-1800 cal. AD sont, au mieux, aussi importants que ceux de l'autre période "froide" ~1150-1375 cal. AD. En première approximation, on pourrait expliquer cette déviation par le fait que la période "froide" du début du millénaire est plus humide que celle des 16^{ème} -18^{ème} siècles. Nous ne pensons pas que ce soit la raison essentielle. En effet, nous avons vu que pour le dernier millénaire, les marqueurs organiques allochtones montrent que les sols se stabilisent progressivement en liaison probable avec une meilleure utilisation des sols par l'Homme (Chap.IV-1-1). Nous pensons que cette stabilisation progressive des sols diminue potentiellement la quantité de MO allochtone apportée au lac, à mesure que l'on avance dans le temps. Cette hypothèse peut expliquer le fait que les flux de MO allochtone sédimentaire ne soient pas plus importants entre ~1600 et 1800 cal. AD qu'entre ~1150 à 1375 cal. AD alors que durant cette première période "froide", les flux organiques lacustres semblent indiquer des conditions climatiques de température et d'ensoleillement plus clémentes.

D'autre part, la diminution des amplitudes des flux de MO allochtone par rapport à ceux de la MO autochtone peut traduire une différence dans les apports superficiels ou profonds des sols. Durant les périodes "froides", l'accentuation des précipitations aurait tendance à mobiliser les parties plus profondes des sols tandis que durant les périodes "chaudes", les flux hydriques atmosphériques baissent, diminuant ainsi leur pouvoir érosif sur les sols dont les parties superficielles sont préférentiellement mobilisées. Par ailleurs, les teneurs en MO des sols diminuent avec la profondeur dans les sols (Chap.II). Par conséquent, les flux importants d'origine pédologique observés pour les périodes "froides" proviennent préférentiellement d'horizons pauvres en MO. Au contraire, pour les périodes "chaudes", les flux sédimentaires issus des sols viennent préférentiellement d'horizons superficiels riches en MO.

Au total, l'amplitude des écarts de MO sédimentaire allochtone entre les périodes "froides" et "chaudes" se trouve diminuée et de ce fait, ne reflète pas directement les variations d'intensité des précipitations consécutives aux changements climatiques. Il ne s'agit que d'une hypothèse, cependant les variations des apports sédimentaires profonds des sols (MO d'origine géologique, Fig.2) durant le dernier millénaire semblent corroborer ce fait. Les périodes froides du début du millénaire et des 16^{ème} -18^{ème} siècles, correspondent bien à des apports relativement plus profonds des sols par rapport à la période "chaude" intermédiaire.

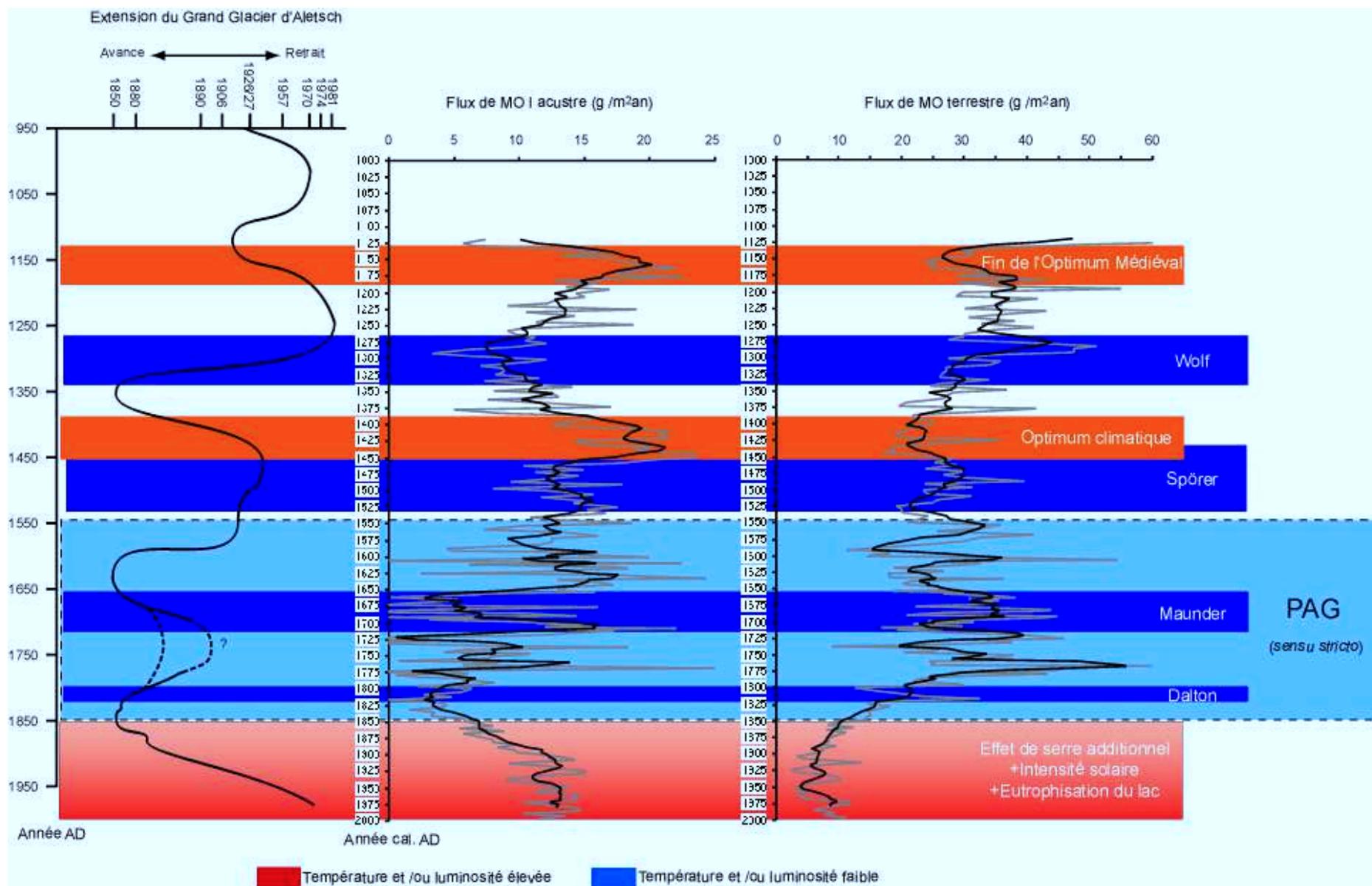


Fig.10 : Comparaison des phases de l'évolution des flux de MO lacustre et terrestre au cours du dernier millénaire avec les fluctuations du Grand Glacier d'Aletsch (d'après Holzhauser, 1995) et les minimums d'intensité solaire. Les phases de température/luminosité accrues ont été placées en fonction des flux de MO lacustre. Les minimums d'activité solaire ont été placés en fonction des dates répertoriés dans Yu et Ito (2000) et Beer *et al.*, (2000) en ce qui concerne le minimum de Dalton. La figure sur l'évolution du Grand Glacier d'Aletsch a été extraite et modifiée de Pfister (1988).

IV-2-2- Relation entre le climat et les variations de flux organique de 6000 cal. BP à 850 cal. BP :

IV-2-2-1- Évolution des flux de MO lacustre

Nous venons de voir que sur le dernier millénaire, la production organique lacustre réagissait directement au forçage climatique, en particulier solaire, et cela, malgré des signes importants de modifications anthropiques du milieu naturel.

Au cours des millénaires qui précèdent, nous avons vu que l'implantation de l'Homme sur le bassin versant du lac semblait avoir un impact négligeable sur les variations de flux sédimentaires. Par conséquent, il n'y a aucune raison pour que les flux sédimentaires en MO lacustre n'aient pas enregistré les variations climatiques naturelles de ~6000 cal. BP à ~850 cal. BP (~1100 AD). Pour en discuter, les variations du marqueur organique seront comparées avec les variations des teneurs en $\delta^{14}\text{C}$ atmosphérique résiduel mesurées dans les cernes d'arbres (Stuiver & Brażunas, 1993), des avancées et retraits des glaciers alpins (Bortenschlager, 1977; Zoller, 1977), les variations de la "Timberline" dans les Alpes (Burga, 1988) et les fluctuations du niveau des lacs jurassiens et alpins (Magny, 1995, 1999).

En premier lieu, on observe globalement une tendance décroissante des flux organiques lacustres de la fin de l'Atlantique récent (6850 à 5400 cal. BP⁶) au Sub-atlantique (~6000 cal. BP à ~1100 cal. BP) même si l'on observe une augmentation importante du marqueur organique au début du deuxième millénaire (Fig.11). Les travaux préliminaires réalisés par M. Magny (com. personnelle) sur les fluctuations du niveau du lac d'Annecy montrent une tendance inverse, c'est à dire une augmentation globale du niveau du lac par rapport à aujourd'hui depuis 6000 ans. Cette observation montre que l'augmentation du bilan précipitation/évaporation correspond bien à une diminution de la luminosité et/ou de la température.

Aux incertitudes temporelles près, nous avons découpé la période de temps allant de ~6000 à ~1100 cal. BP, en trois phases majeures :

- de 6000 à 5000 cal. BP le paramètre luminosité/température semble relativement faible et les valeurs des flux de MO lacustre fluctuent autour de la valeur moyenne observée entre 6000 et 1100 cal. BP.
- A partir de ~5000 cal. BP, l'augmentation des flux organiques lacustres semble refléter une période où le paramètre température/luminosité est plus important, perdurant jusqu'aux environs de 3500 cal. BP. Cette période "chaude" est interrompue par une phase, comprise entre ~3900 et ~4100 cal. BP, où la baisse de la luminosité et/ou de la température est très bien marquée.

⁶ Les âges des zones polliniques sont ceux proposés par Magny (1994) dans le Jura à partir de Richard (1983) et Ruffaldi (1993).

- Entre ~3500 et ~1750 cal. BP, on observe une diminution globale des températures et/ou de la luminosité qui apparaît jusqu'à ~2600 cal. BP, âge à partir duquel s'amorce une période comprise entre ~2600 et ~1600 cal. BP qu'il convient de décrire précisément. A partir de ~2600 cal. BP, on observe successivement, une chute brutale de la température/luminosité, immédiatement suivie par une remontée puis de nouveau, une chute importante des flux organiques lacustres. Ces trois phases sont centrées respectivement sur ~2550 cal. BP, ~2250 cal. BP et ~2000 cal. BP.
- Au cours de la période qui suit, on observe une augmentation importante des températures/luminosités entre ~1750 et ~1300 cal. BP suivie d'une chute modérée qui perdure jusqu'à ~1100 cal. BP

Si l'on compare maintenant l'évolution du marqueur organique, les variations de $\delta^{14}\text{C}$ atmosphérique et celles du niveau des lacs jurassiens et sub-alpins, on s'aperçoit de leur bonne concordance globale avec les épisodes climatiques que nous venons de déterminer. Globalement les périodes froides correspondent bien à des minima d'activité solaire ainsi qu'à des augmentations moyennes du niveau des lacs qui eux-mêmes coïncident avec les avancées des glaciers alpins et la diminution altitudinale de la Timberline dans les vallées alpines (4, Fig. 12). Cependant, dans le détail, la concordance de ces marqueurs avec les variations de flux de MO n'est pas toujours aussi facile à observer.

Les oscillations de la période relativement froide du début du Sub-boréal coïncident bien avec les alternances de transgression/régression lacustre du stade de Chalain ainsi qu'avec la dominante positive du $\delta^{14}\text{C}$ qui marque une période d'intensité solaire basse. Ces oscillations autour de valeurs relativement froides semblent être en accord avec les variations de l'extension des glaciers alpins (3, Fig.12).

Ces relations apparaissent encore plus flagrantes quand on considère l'évolution des marqueurs climatiques à partir de ~3500 cal. BP.

Dans la première partie de cette période, les faibles amplitudes des flux organiques, autour d'une valeur moyenne relativement faible par rapport à la précédente, semblent bien être le reflet des variations du $\delta^{14}\text{C}$ résiduel qui montrent une faible alternance de variation de l'activité solaire autour de zéro. Les deux phases de baisse de température/luminosité qui suivent, sont particulièrement bien marquées par deux dépressions du $\delta^{14}\text{C}$ et les deux transgressions lacustres qui construisent la phase transgressive du "Bourget". Seul un écart d'une centaine d'années existe entre ces événements. Compte tenu de la concordance marquante entre ces événements climatiques d'amplitude importante, nous pouvons attribuer le retard temporel du marqueur organique aux incertitudes des âges établis ici à l'aide du modèle des taux de sédimentation (Chap.III-2). Ce double événement est marqué également par une extension des glaciers alpins (2, Fig.12); le premier, centré à ~2550 cal. BP dans les sédiments d'Annecy, correspond également à l'augmentation de la limite supérieure des forêts (4, Fig.12). Wessels (1998a et b) montre que les sédiments du lac de Constance (vallée alpine du Rhin, Allemagne) ont enregistré un épisode autour de 2500 cal. BP correspondant à une diminution de la production algale (calcite bio-induite) au détriment de nombreux

événements de crues (niveaux détritiques). Van Geel *et al.*, (1996, 1999) argumentent sur le fait que l'augmentation du ^{14}C atmosphérique observée entre 2450 et 2750 cal. BP a une influence sur le climat dans les deux hémisphères soulignant ainsi l'impact mondial de cet événement. Le climat passerait d'une phase relativement chaude à des conditions plus froides et humides dans les hémisphères nord et sud ce qui coïnciderait avec un passage à des conditions climatiques plus sèches au niveau des tropiques. Ces auteurs soulignent également que cet événement serait du même type que celui de Maunder qui fonctionnerait suivant une cyclicité de l'ordre de 2400 ans selon Stuiver & Braziunas, 1989.

A la suite de cet événement climatique qui semble avoir eu un impact mondial, succède une période chaude de ~1750 à ~1350 cal. BP qui est corrélée à une baisse du niveau des lacs. La diminution relative des températures/luminosités avant l'Optimum médiéval, se corrèle avec la phase de transgression lacustre du Petit Maclu 2 qui coïncide également avec l'extension des glaciers alpins. La phase du Petit Maclu 1 ne semble pas être enregistrée dans les sédiments d'Annecy, cette phase enregistrée entre 18 et 447 cal. AD au lac du Petit Maclu est de courte durée (Magny, 1993).

Si les phases que nous venons de décrire semblent être, aux incertitudes près du modèle âge-profondeur, concordantes avec les variations du niveau des lacs et les fluctuations de l'activité solaire, la période ~5000~3500 cal. BP possède dans le détail quelques singularités. Tout d'abord, les variations d'activité solaire et du niveau des lacs semblent montrer respectivement une augmentation croissante de l'activité solaire associée à une diminution du rapport évaporation/précipitation. Si l'on regarde maintenant l'évolution des flux organiques lacustres, on s'aperçoit qu'ils tendent à montrer l'inverse. De ~5000 cal. BP à ~3500 cal. BP, on observe une diminution des températures et/ ou de la luminosité. Par ailleurs, cette période qui nous apparaît globalement "chaude" est interrompue par un épisode "froid", centré sur ~ 4000 cal. BP, qui ne peut être relié à la baisse du niveau des lacs ou à une diminution de l'intensité solaire. Compte tenu des incertitudes du modèle âge-profondeur, il est possible que cet événement corresponde au stade transgressif lacustre de Pluvis sus-jacent ou encore aux derniers stades de Chalain sous-jacents. Cependant, de façon similaire à l'événement identifié vers ~2500 cal. BP, Wessels (1998a) retrouve le même type d'événement dans les sédiments du lac de Constance aux alentours de 4100 cal. BP. De plus, cet auteur montre que la diminution des carbonates authigènes associée à cet événement se fait au détriment de niveaux détritiques mis en place par courant d'interflow. C'est également dans cette partie de la carotte qu'ont été repérés des niveaux détritiques à base non-érosive qu'il est possible d'interpréter comme mis en place par courant d'interflow (Chap. III. 2). Sur le lac du Bourget voisin, Chapron (1999, 2002) montre que durant l'événement froid de Maunder, la mise en place des niveaux détritiques se fait par courant d'underflow. Au cours des périodes plus "chaudes" qui précèdent et qui font suite à l'événement de Maunder, les mises en place se font préférentiellement par courant d'interflow. D'après des observations en temps réel, réalisées sur le site du Bourget, les crues automnales se mettraient en place par courant d'underflow tandis que leurs homologues printaniers seraient mis en place par courant d'interflow.

Ici, nous n'avons pas de certitude sur la raison qui a provoqué la diminution de la production lacustre aux alentours de 4000 cal. BP, mais nous pouvons invoquer une diminution de l'intensité lumineuse qui ne serait, non

pas liée à une baisse de l'activité solaire, mais à une augmentation de la nébulosité. Autrement dit, durant cette période le climat serait relativement "chaud" mais également suffisamment humide pour induire des événements de crues printanières, marquées par des mises en place de niveaux détritiques par courant d'interflow.

Si le calage chronologique que nous proposons est confirmé, cela signifie que seul cet événement important ne semble pas être corroboré par une baisse du niveau des lacs et de l'intensité solaire.

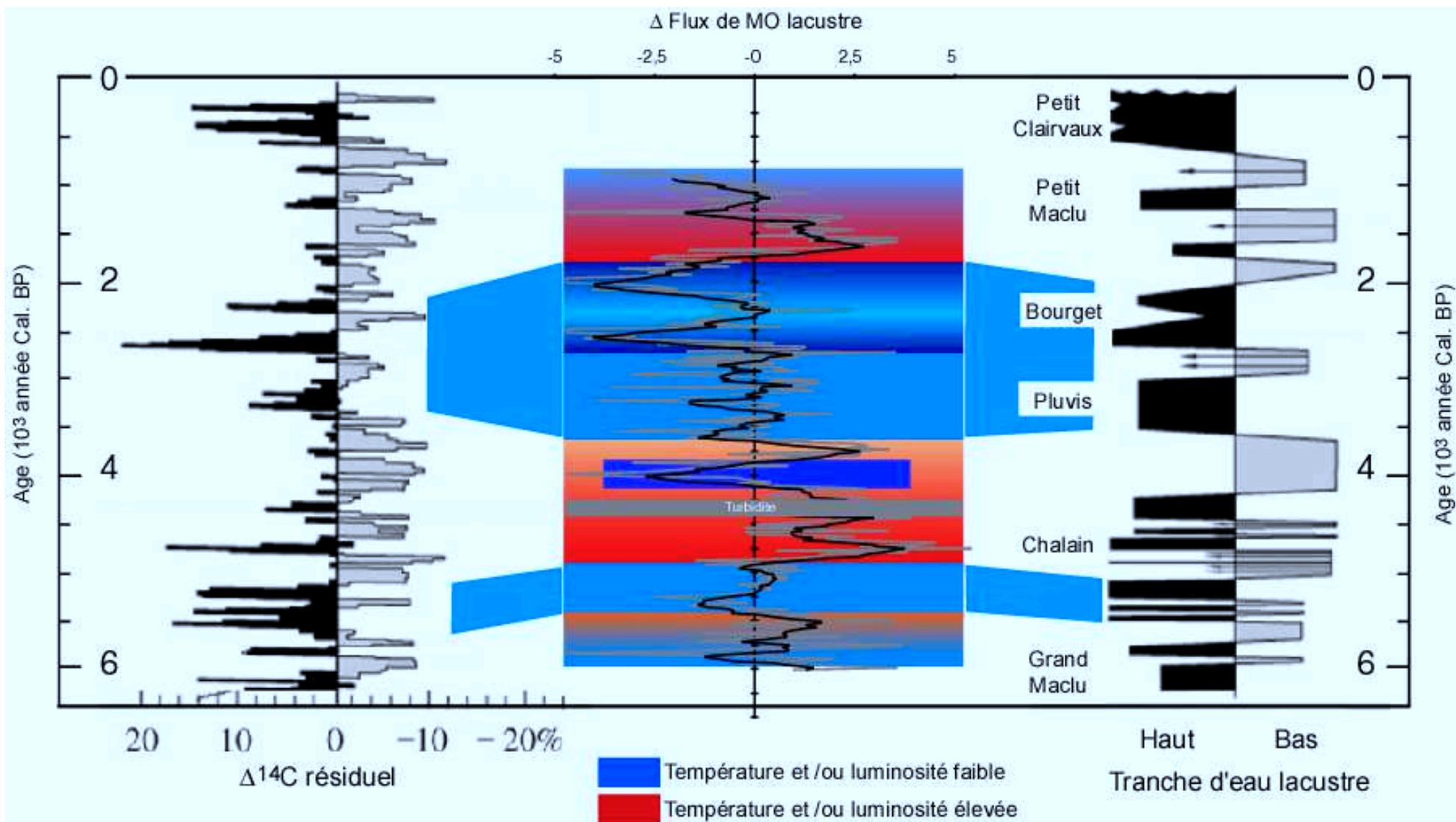


Fig.11 : Comparaison de l'évolution du Δ flux de MO lacustre (Flux de MO lacustre – la moyenne des Flux de MO lacustre) de 6000 à 850 ans Cal. BP, avec le $\Delta^{14}\text{C}$ résiduel d'après Stuiver et Braziunas (1993) et les fluctuations du niveau des lacs jurassiens d'après Magny (1995). Ces deux figures ont été extraites et modifiées de Rensen *et al.* (2000). Les phases de plus ou moins grande température/luminosité ont été déterminées à partir de l'évolution des flux de MO lacustre.

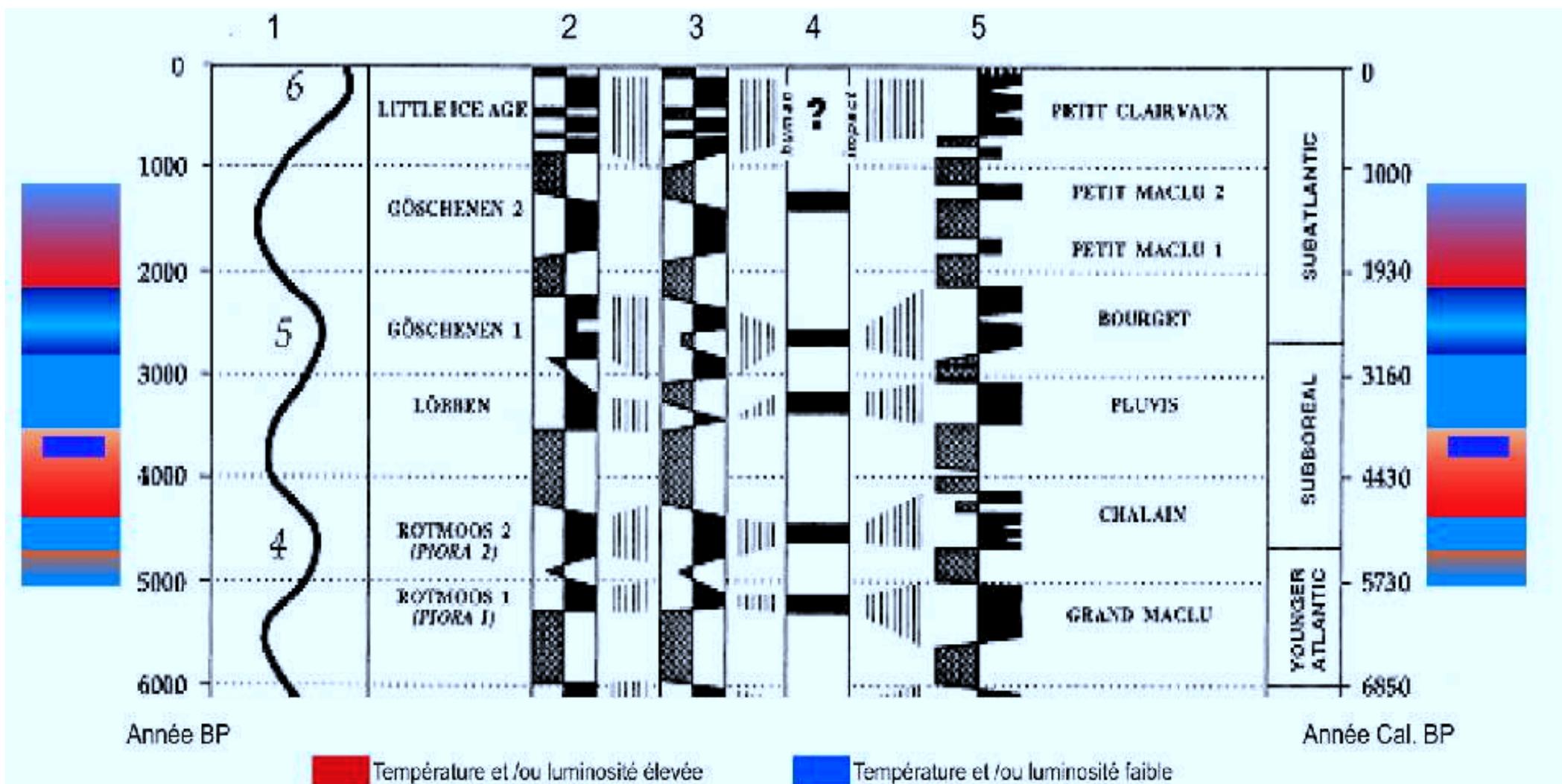


Fig.12 : Comparaison des phases de température/luminosité importantes ou faibles déterminées à partir de l'évolution des flux de MO lacustre avec : l'extension des glaciers alpins 2) autrichiens (d'après Patzelt, 1977; Bortenschalger, 1977), 3) suisses (d'après Zoller, 1977); la variation de la Timberline dans les Alpes Suisses (d'après Burga, 1988) et les fluctuations du niveau des lacs alpins et jurassiens (d'après Magny, 1992 et Magny et Zoller, 1994 non publié). Les hauts niveaux lacustres, les avancées des glaciers et les baisses maximales de la timberline, sont indiqués par les surfaces en noir. Ces figures ont été extraites et modifiées de Magny (1995).

IV-2-2-2- Évolution des flux de MO terrestre

- Relation entre les flux de MO terrestre et lacustre

Entre 6000 et 1100 cal. BP, on peut estimer que l'impact de l'Homme sur les variations de flux de MO terrestre sédimentaire est négligeable. Par conséquent, ces variations peuvent être interprétées, en première approximation, comme étant la conséquence directe des fluctuations de précipitations.

Au cours de cette période, les flux de MO allochtone suivent une tendance inverse aux flux de MO lacustre. Globalement, ils augmentent alors que les flux de MO lacustre diminuent, soulignant ainsi la concordance au cours du temps entre la diminution des températures/luminosités et l'augmentation des précipitations (Fig. 13).

Cette règle générale n'est pourtant pas respectée, dans le détail, sur l'ensemble de la tranche d'âge considérée. Ces propos sont particulièrement illustrés si l'on compare l'évolution des flux organiques au cours des deux périodes ~6000-5000 cal. BP et ~3900-2600 cal. BP. Durant ces deux périodes de temps, le forçage climatique s'exprime sur la production lacustre de façon relativement comparable (Fig.11, 13). Pourtant, les flux de MO terrestre de la fin de l'Atlantique récent sont bien moins importants que durant le Subboréal terminal. Notre interprétation est que durant la période ~6000~5000 cal. BP, le climat est relativement sec tout en ayant des températures/luminosités équivalentes à la période ~3900-2600 cal. BP au cours de laquelle le climat apparaît plus humide. Cependant, cela ne semble pas être concordant avec les observations réalisées sur les variations des niveaux lacustres jurassiens et sub-alpins. En effet, au cours de cette période (~6000~5000 cal. BP), le niveau lacustre est en moyenne relativement haut ce qui tend à montrer un bilan évaporation/précipitation déficient et qui est observé également pendant la période ~3900-2600 cal. BP. Ce dysfonctionnement dans la corrélation, marqueurs organiques - niveau des lacs, peut être expliqué par le fait que pendant cette période ~6000~5000 cal. BP, le bilan évaporation/précipitation était marqué par des précipitations stables, en termes absolus, le tout dans un contexte climatique relativement "froid" qui limitait l'évaporation. Ainsi, à la fin de l'Atlantique récent, le niveau des lacs était-il élevé, sans pour autant que les précipitations n'aient augmenté. Toutefois, il reste à expliquer pourquoi, les flux de MO lacustre sont aussi importants durant ces deux périodes, alors qu'à la fin de l'Atlantique récent l'intensité solaire apparaît moins intense que de ~3900 à 2600 cal. BP. Caplancq (1995) a montré que dans le facteur luminosité contrôlant l'activité algale intervient aussi l'intensité et la durée d'ensoleillement. Dans ces conditions, on peut émettre l'hypothèse que si les flux de MO lacustre apparaissent élevés pour une intensité solaire relativement basse, c'est que la durée d'insolation est plus longue en raison d'une faible nébulosité. Autrement dit, les conditions climatiques de la période "froide" de la fin de l'Atlantique récent et du début du Subboréal seraient plus sèches que les périodes relativement froides enregistrées de ~5000 cal. BP à aujourd'hui.

- Discussions sur la représentation et l'intensité des crues

Ce travail ne présente pas d'étude sédimentologique *sensu stricto* des événements détritiques repérés tout au long de la carotte LA 13, cependant il paraît tout à fait correct d'assimiler ces événements à des épisodes de crues, c'est sur cette hypothèse que la suite du raisonnement est basée.

Si on interprète l'épaisseur des niveaux détritiques comme étant fonction de l'intensité des événements hydrologiques qui les ont engendrés, on peut décrire l'histoire climatique suivante. De 6000 à 5000 cal. BP, les événements de crues sont quasi-absents ce qui semble conforter l'hypothèse d'un climat relativement "froid" et sec perdurant au cours de cette période. De 5000 à 850 cal. BP, les événements de crues sont relativement fréquents et l'épaisseur importante des niveaux détritiques semble souligner l'aspect catastrophique des événements qui les ont provoqués. Au cours du dernier millénaire, les crues sont nombreuses mais avec des intensités qui apparaissent très limitées (épaisseurs millimétriques). En résumé, on observe depuis 6000 ans, une augmentation progressive de la fréquence des événements de crues dont l'intensité semble toutefois s'amoinrir à partir de 850 cal. BP.

Il est important de remarquer que les trois changements dans le régime des crues que nous venons de décrire se déclenchent systématiquement à l'occasion du dépôt d'une turbidite. Par ailleurs, le dernier millénaire qui se caractérise, entre autres choses, par l'augmentation brutale de l'érosion des sols du BV, traduit, au moins en partie, l'impact de l'Homme sur le BV. Il est donc étonnant que les événements de crues soient représentés par des dépôts détritiques millimétriques alors que durant la période précédente, où l'impact de l'Homme est négligeable, les niveaux détritiques ont des épaisseurs d'ordre centimétrique.

Il est possible qu'à l'occasion du dépôt de chaque turbidite, la répartition des apports détritiques, tout au moins par courant underflow, ait été bouleversée de sorte qu'il est difficile d'interpréter l'épaisseur des niveaux de crues en termes d'intensité du régime hydrique. Il suffit que la mise en place de la turbidite provoque un changement de la répartition spatiale des chenaux d'alimentation sous-lacustres pour que l'emplacement du carottage soit plus ou moins bien alimenté en particules détritiques par les courants d'underflow.

Par là, nous voulons souligner le fait que pour confirmer les résultats discutés sur les variations de flux de MO terrestre, il est indispensable d'analyser d'autres carottes prélevées dans le bassin, à des endroits préalablement choisis à l'aide d'une étude géophysique du remplissage sédimentaire.

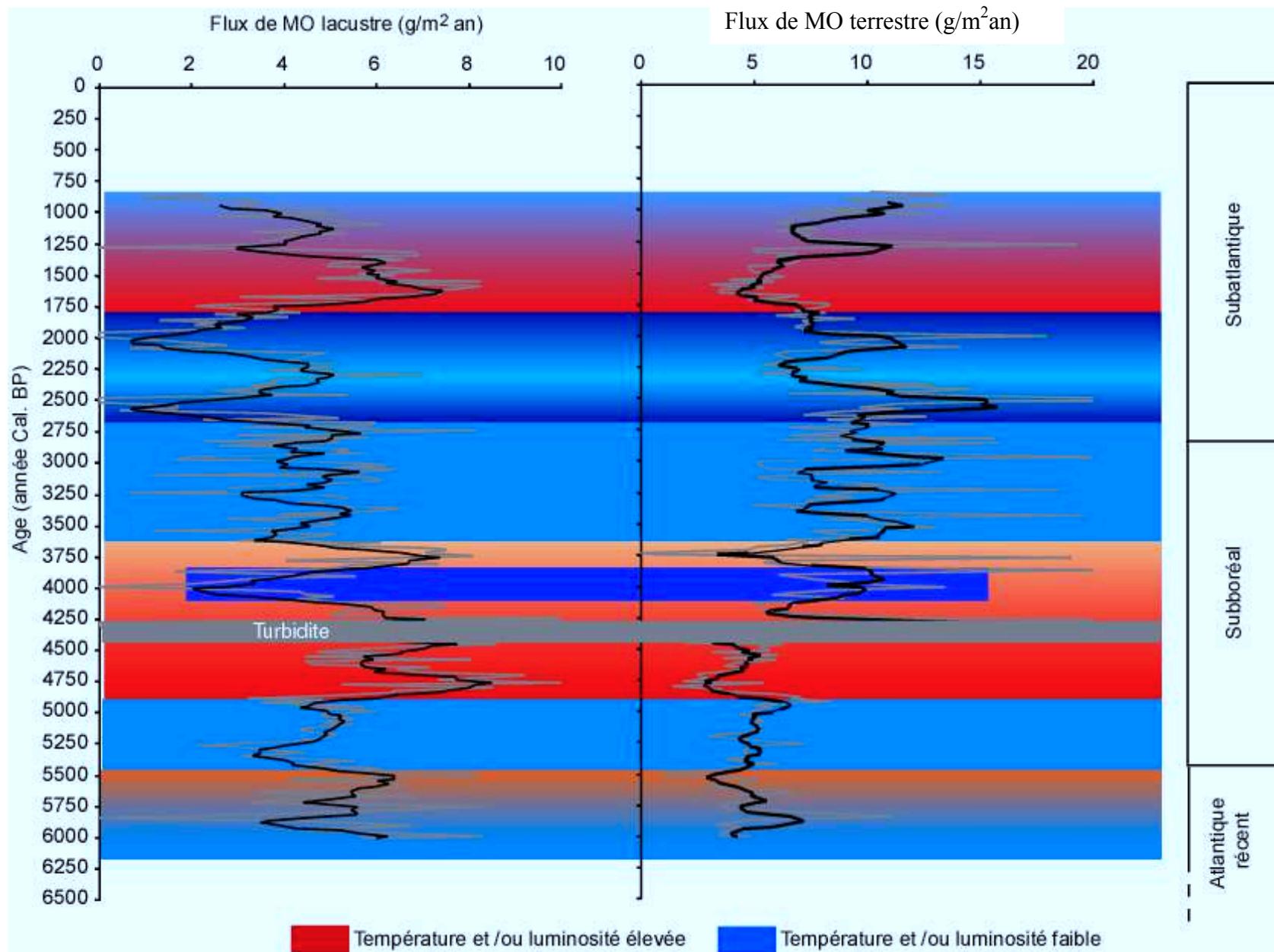


Fig.13 : Comparaison de l'évolution des flux de MO lacustre avec les flux de MO terrestre de 6000 à 850 ans Cal. BP. Les phases de plus ou moins grande température/luminosité ont été déterminées à partir de l'évolution des flux de MO lacustre.

IV-2-3- Étude préliminaire de la cyclicité du signal organique sédimentaire

Dans cette partie sont présentés les premiers résultats obtenus sur la cyclicité du signal organique obtenu dans les sédiments du Petit Lac d'Annecy. Ces résultats ont été obtenus à l'aide des indications précieuses de Marc Desmet (Université de Chambéry). La méthode de traitement du signal utilisée est celle dite de *Blackman-Tukey* (Blackman & Tukey, 1958) proposée par le logiciel "Macintosh Program Performs Time-Series Analysis" dans sa version 1.0.

Cette méthode a été appliquée à l'ensemble des flux de MO lacustre et terrestre durant les tranches de temps où nous considérons les taux de sédimentation comme constants. Il s'agit des périodes allant de 150 à 850 cal. BP (LZ P3) et de 850 à 6000 cal. BP (LZ P2-1). Le pas d'échantillonnage entre 150 et 360 cal. BP (~LZ P3) étant de 1 cm au lieu de 2 dans le reste de la lithozone, nous avons traité séparément les échantillons de ces deux périodes.

Avant le traitement mathématique, les grandes tendances de l'évolution des flux ont été supprimées du signal brut. En pratique, la tendance numérique a été déterminée en calculant la valeur de chaque point de la droite séparant la moyenne des flux calculés tous les dix échantillons. Le signal traité est la différence entre les flux organiques bruts et chaque valeur construisant la tendance.

Les résultats sont présentés sous la forme d'un graphique dans lequel le pouvoir spectral est proportionnel à la représentativité des cycles dont la fréquence est indiquée en abscisse (Fig.14-16). La période des cycles exprimée en unité métrique ou en unité de temps, correspond donc à l'inverse de la fréquence. C'est ce qui est exprimé sur les Fig.14-16, où les périodes, exprimées en centimètres, ont été traduites en années après avoir appliqué les taux de sédimentation correspondant à chaque période de temps (Chap.III-2). Il est important de noter que l'interprétation d'un cycle est valable que s'il ne représente pas plus du quart de la période de temps total considéré.

- Période allant de 150 à 850 cal. BP (1800-1100 cal. AD)

L'application du traitement du signal sur les flux de MO lacustre, entre 150 et 360 cal. BP (Fig.14), indique des cycles dominants de ~64, 30 et 18 ans. Compte tenu de la période de temps considérée relativement courte (200 ans), le cycle de 64 ans est en limite d'interprétation. Cela semble vérifié par le fait qu'il n'apparaît plus quand on considère la période de temps allant de 150 à 850 cal. BP (Fig. 15). Durant cette période, le cycle de 18 ans apparaît et nous pensons que le cycle de ~30 ans est représenté par les cycles de ~34 et 28 ans. D'autre part, de 150 à 850 cal. BP, les cycles de ~250 et 99 ans sont les mieux représentés (haut pouvoir spectral). Le cycle de 250 ans apparaît également en limite d'interprétation.

Le traitement des flux de MO terrestre montre qu'entre 150 et 360 cal. BP, les cycles dominants sont de 44 et 25 ans. Même si le cycle de 44 ans est en limite d'interprétation, il peut être rapproché du cycle de 50 ans particulièrement bien marqué sur la période allant de 150 à 850 cal. BP. Le cycle de 25 ans peut correspondre quant à lui au cycle de 23 ans, toutefois plus faiblement perceptible de 150 à 850 cal. BP. Cette période met également en

évidence un cycle de 290 ans, en limite d'interprétation, mais surtout un cycle de ~88 ans qui est particulièrement bien marqué.

En résumé, les flux de MO lacustre et terrestre semblent évoluer suivant deux périodes communes, l'une autour de 88-99 ans et l'autre aux environs de ~30 ans. A ces deux cycles communs, on peut ajouter les cycles compris entre ~290 et 250 ans même si ceux-ci apparaissent en limite d'interprétation.

Les flux de MO terrestre semblent également varier suivant deux cycles différents compris entre 44 et 50 ans et 23-25 ans. Le cycle de ~18 ans retrouvé uniquement dans l'analyse des flux de MO lacustre possède une réponse spectrale relativement faible qui peut être éventuellement reliée aux cycles de 23-25 ans retrouvés dans les flux de MO terrestre.

Les périodes comprises entre 88 et 99 ans peuvent correspondre au cycle dit de Gleissberg dont la période est comprise entre 80 et 90 ans et traduit des variations de l'intensité solaire (Gleissberg, 1944; Stuiver & Braziunas, 1993). Ce cycle semble être corrélé à des variations du climat terrestre (Glen & Kelts, 1991). Cette dernière affirmation est également confirmée par nos résultats puisque ce cycle d'activité solaire est à la fois perceptible dans les flux de MO lacustre, sensibles aux variations lumineuses, mais également dans les flux de MO terrestre induits indirectement par les précipitations.

Le cycle de ~30 ans retrouvé dans les flux de MO lacustre et terrestre ne semble pas être lié aux variations de l'activité solaire (Stuiver & Braziunas, 1993) mais correspond à la même période que les cycles tidaux lunaires (Glenn & Kelts, 1991).

La période de 40-50 ans, bien marquée dans les flux de MO terrestre, a été également retrouvée dans le rapport illite/smectite des sédiments du lac du Bourget déposés de ~1550 AD à ~1800 AD et est particulièrement bien marquée pendant la période centrée sur le minimum de Maunder (Chapron, 1999 et Chapron *et al.*, 2001). L'analyse spectrale du rapport smectite/illite des sédiments reflèterait les apports détritiques provenant du bassin versant mis en place par courant d'underflow.

Bien que ce cycle de 40-50 ans semble avoir été identifié dans les sédiments de plusieurs sites d'étude, son origine reste controversée. Delworth *et al.* (1993), sur la base d'un modèle couplé océan-atmosphère, suggère que l'Oscillation Nord Atlantique (NAO en anglais) peut fonctionner suivant un cycle de 40-50 ans. Fairbridge et Hillaire-Marcel (1977) montrent qu'au cours des 8000 dernières années, la Baie d'Hudson a enregistré des variations suivant une cyclicité de 45 ans pouvant être attribué au double cycle de Hale. Le cycle de Hale correspond à une période de ~22 ans et résulte de l'inversion du champ magnétique solaire.

Dans les sédiments étudiés ici, si ces cycles sont d'origine solaire, ils devraient être en toute logique, mieux exprimés dans la production de MO lacustre. Or ce n'est pas le cas pour le cycle de 40-50 ans qui est clairement et uniquement enregistré par les flux de MO terrestre (Fig.14-15). Cela nous conduit à proposer l'hypothèse selon laquelle les cycles sédimentaires de 40-50 ans enregistrés par la MO sédimentaire allochtones seraient plutôt liés aux oscillations de la NAO! Compte tenu du caractère préliminaire de nos résultats concernant la mise en évidence de cyclicités, cela restera une hypothèse de travail.

Le système est probablement plus complexe. Par exemple, Chapron *et al.* (2001) émettent l'hypothèse qu'il existe deux modes de fonctionnement de la NAO, l'une passive durant laquelle la NAO fonctionne suivant une cyclicité dominante de 40-50 ans entre 1550 et 1740 AD, qui inclut le minimum de Maunder, et l'autre active où les cycles dominants seraient de 4-5 ans de 1440 à 1550 AD et de 8-13 ans entre 1740 et 1870 AD.

Le minimum de Maunder correspondant également à une diminution de l'activité solaire, cet exemple illustre la complexité qui existe à déterminer quel facteur, solaire et/ou océanique, est responsable de cette cyclicité de 40-50 ans observée notamment dans les sédiments du Lac d'Annecy.

Nous avons vu que les périodes de 18-25 ans pouvaient être rapprochées du cycle de Hale de 22 ans, lié aux inversions magnétiques solaires qui peuvent induire également les cycles de 11 ans déterminés à partir de la fréquence des tâches solaires (Glenn & Kelts, 1991). L'influence de ces cycles sur le climat est discutée (Sadourny, 1994), cependant si la période de 23-25 ans déterminée sur les constituants organiques allochtones des sédiments étudiés est effectivement attribuée au cycle de Hale, il est apparaît raisonnable d'admettre que ce cycle solaire a une influence sur le climat.

- Période allant de 850 à 6000 cal. BP (1100 cal. AD à 4000 cal. BC)

Bien que constants en moyenne sur l'ensemble de la période, les taux de sédimentation sont faibles (0,96 mm/an). Sur ce tronçon de carotte, les niveaux détritiques sont de l'ordre du centimètre. Si l'on applique le taux de sédimentation moyen à des niveaux détritiques de 1 cm supposés déposés instantanément, cela représente ~10 ans pour un pas d'échantillonnage de ~20 ans (2 cm). A titre de comparaison, durant la période précédente (150 à 850 cal. BP), les niveaux détritiques sont millimétriques à infra-millimétriques, ce qui représente ~0,7 ans en appliquant le taux de sédimentation moyen (0,42 cm/an) alors que le pas d'échantillonnage de deux centimètres représente 4,7 ans. Compte tenu de l'importance que peut avoir, de 850 à 6000 cal. BP, un événement détritique par rapport au pas d'échantillonnage, il apparaît indispensable de les supprimer afin de pouvoir prendre en compte les variations des taux de sédimentation internes à la période considérée qui peuvent altérer la cyclicité du signal. Ce travail n'a pas encore été réalisé, c'est pourquoi, le traitement du signal de la période 850-6000 cal. BP est présenté ici uniquement à titre indicatif.

Malgré ces incertitudes, la Fig.16 montre que l'on retrouve dans les flux de MO lacustre et terrestre des périodes de ~110 ans qui peuvent correspondre aux cycles de Gleissberg extraits du signal des flux organiques entre 150 et 850 cal. BP. Une autre période commune aux deux marqueurs organiques est comprise entre ~200 et 260 ans, elle pourrait correspondre à un cycle d'intensité solaire de ~200 ans déterminé grâce au $\Delta^{14}\text{C}$ résiduel sur les 4000 dernières années par Stuiver et Braziunas (1993). Dans le même ordre d'idée, les cycles compris entre ~110 et 150 ans pourraient correspondre aux cycles $\Delta^{14}\text{C}$ de ~120-150 ans.

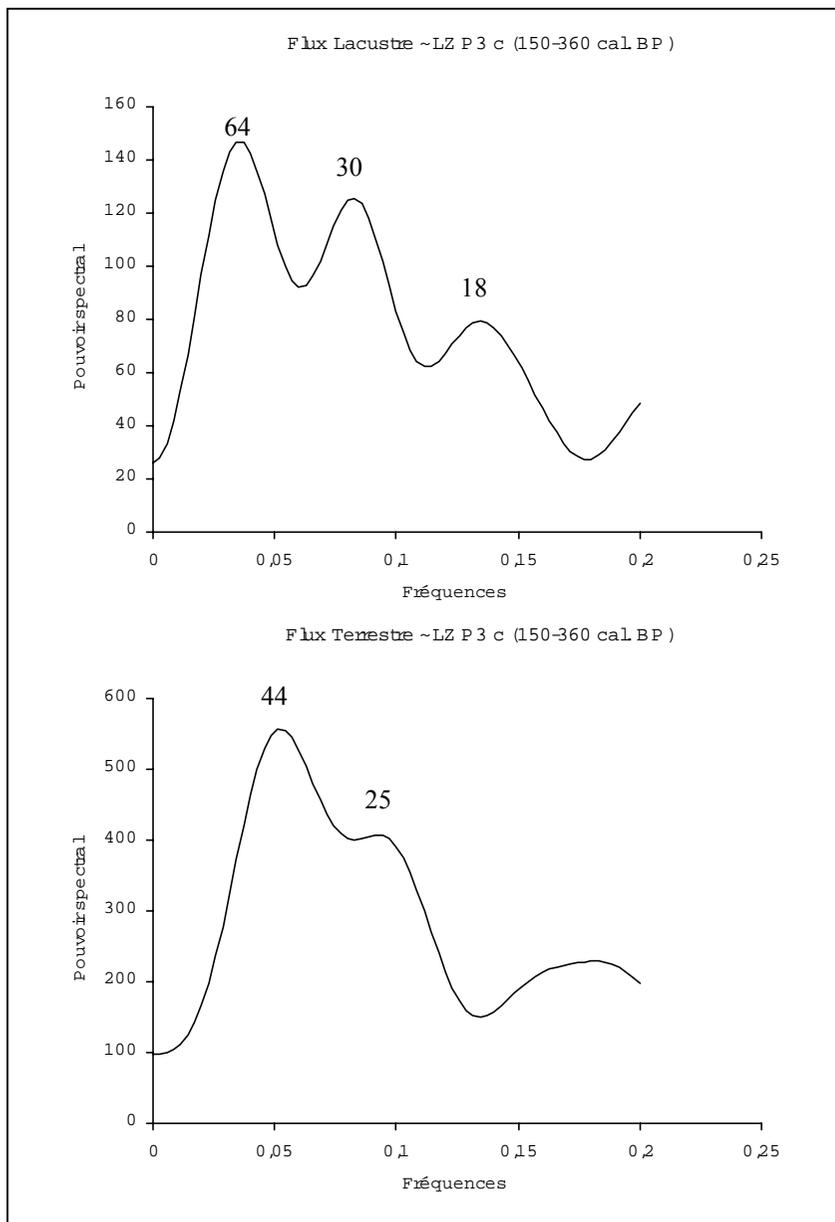


Fig.14 : Cyclicité de flux de MO lacustre et terrestre entre 150 et 360 cal. BP. Les périodes indiquées sont en années.

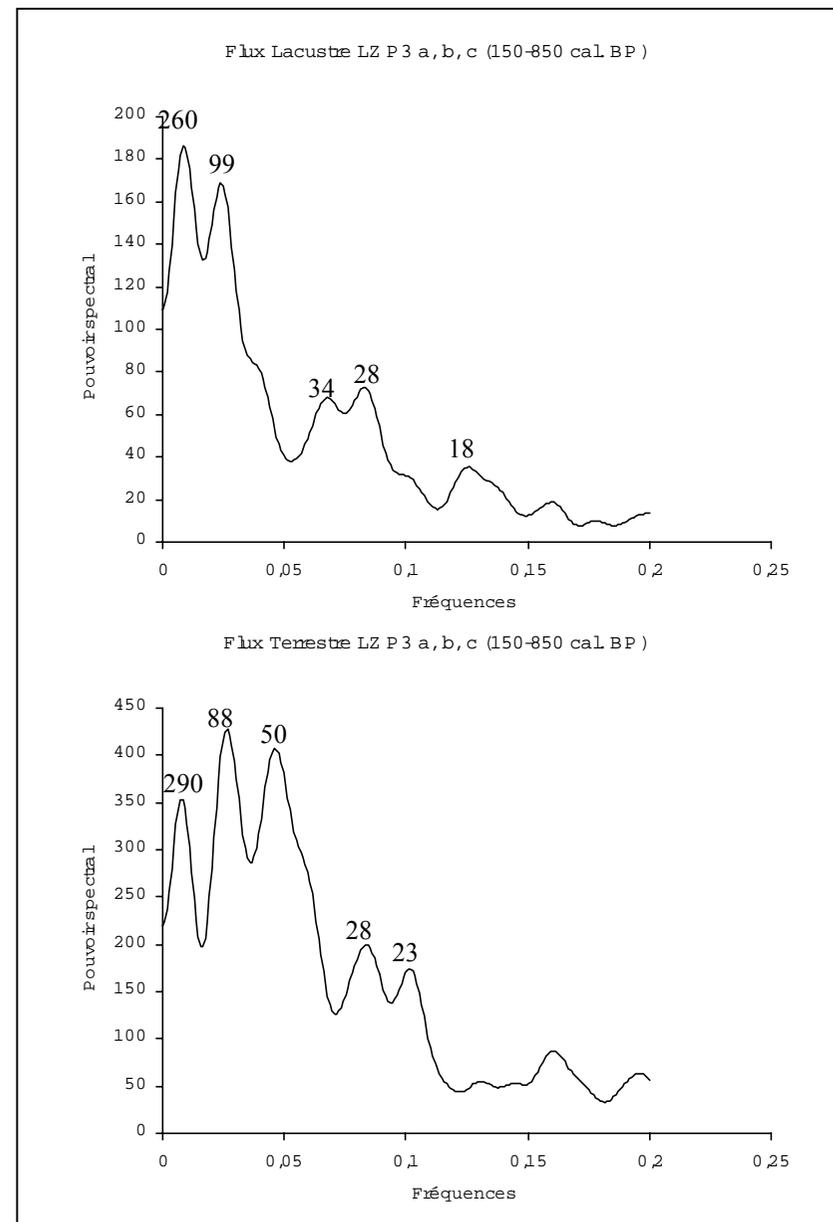


Fig.15 : Cyclicité de flux de MO lacustre et terrestre entre 150 et 850 cal. BP. Les périodes indiquées sont en années.

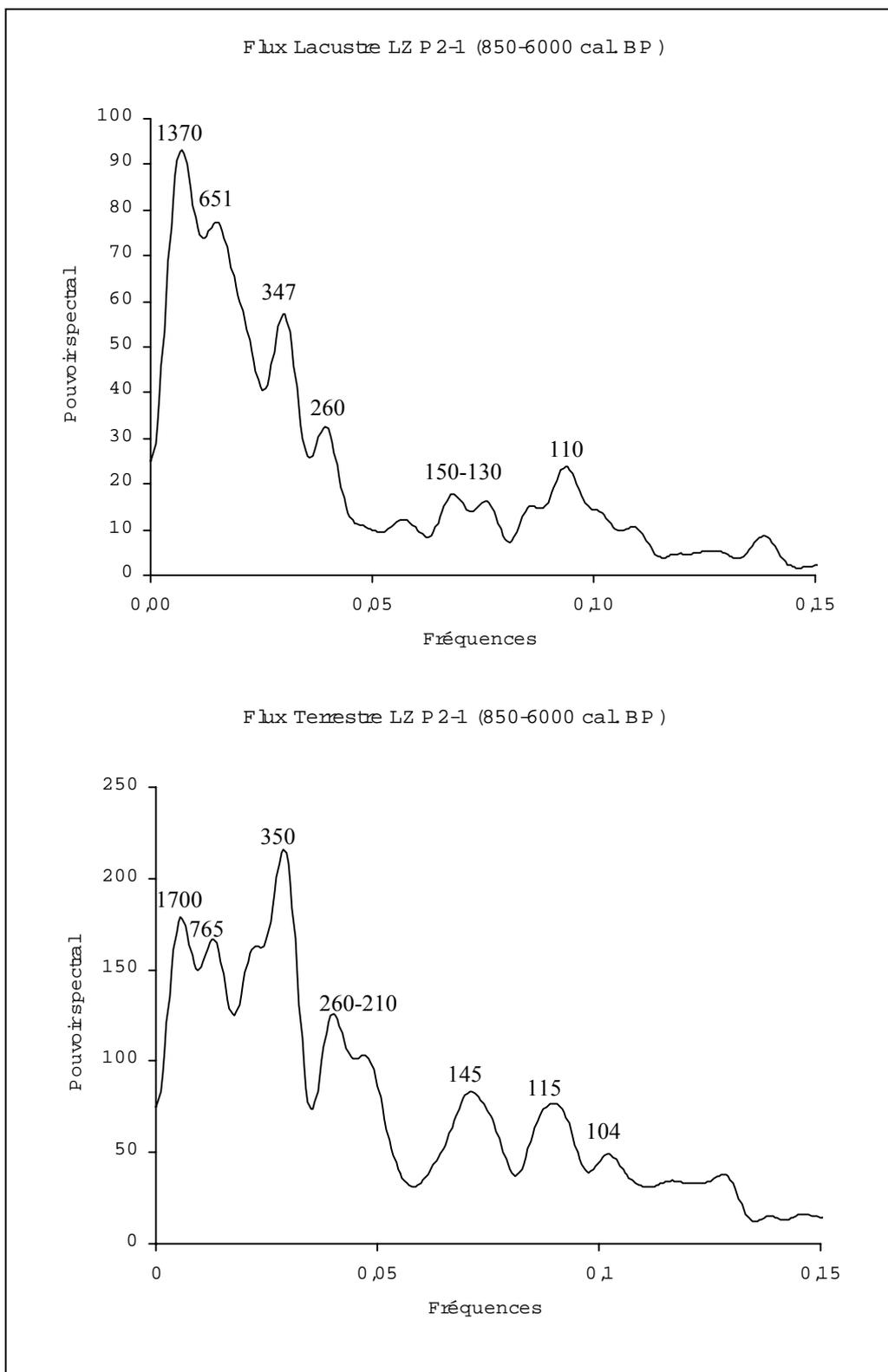


Fig.16 : Cyclicité de flux de MO lacustre et terrestre entre 850 et 6000 cal. BP. Les périodes indiquées sont en années.

I

- Conclusions générales -

L'étude des sédiments du Petit Lac d'Annecy a permis de déterminer quels ont été les impacts respectifs de l'Homme et du climat sur les flux sédimentaires organiques durant les 6000 dernières années.

La détermination à haute résolution des flux organiques issus de la production lacustre et du bassin versant a été réalisée en combinant deux approches d'étude, l'une pétrographique (technique des palynofaciès) et l'autre géochimique (pyrolyse Rock Eval). L'identification des paramètres pétrographiques et géochimiques discriminants a été obtenue en analysant les différents constituants organiques sur leurs sites de production (lacustre et terrestre). La comparaison de ces paramètres discriminants entre sites producteurs et sédiments ont permis 1) d'identifier les sources de la MO sédimentaire, 2) d'évaluer l'impact de la diagenèse précoce sur les paramètres pétrographiques et géochimiques, et cela, entre la colonne d'eau et les premiers centimètres sédimentaires, ainsi que durant toute la période de sédimentation, 3) d'établir un modèle permettant de calculer, à haute résolution, les parts relatives entre MO sédimentaire lacustre et terrestre, cela notamment à partir du paramètre, indice d'hydrogène (IH), délivré par la pyrolyse RE.

● **Détermination des sources - impact de la dégradation sur les paramètres organiques pétrographiques et géochimiques**

a) Caractérisation de la MO dans les différents sites producteurs

- La MO du bassin versant

L'évolution de la MO des sols, des horizons A₀ (superficiels) à A₁ (plus profonds) montre un degré de dégradation croissant. D'un point de vue optique (palynofaciès), cette évolution s'exprime par une augmentation croissante des particules présentant une texture amorphe plus ou moins rougeâtre, au détriment de particules ayant conservé leurs bio-structures originelles. En ce qui concerne les paramètres géochimiques, la quantité de MO décroît ainsi que sa qualité hydrogénée. Les discriminations géochimiques de ces deux horizons pédologiques apparaît possible à l'aide des paramètres RE que sont l'indice d'hydrogène (IH), le rapport CP_{S3/S2}, défini dans cette étude, et la température à laquelle la quantité maximum d'hydrocarbures est craquée (T_{max} de la pyrolyse RE). Le paramètre d'indice d'oxygène calculé à partir du CO craqué de la MO (IO_{CO}) n'apparaît pas discriminant. Le paramètre IO_{CO2} n'a pas pu être testé parce que probablement pollué par le CO₂ issu du craquage précoce de carbonates en cours d'analyse.

Par ailleurs, l'étude comparative des MO réfléchissantes, sous lumière naturelle incidente (opaques en lumière transmise) a permis de faire la distinction entre les particules pédologiques issues des incendies de forêt et celles provenant du substrat géologique sous-jacent. L'enrichissement maximal des sols en MO géologique représente 8% de la totalité de la MO particulaire. Sur les quatre couples roche-sol analysés, deux des sols étaient enrichis en MO issue des feux de forêt.

- La MO issue de la production lacustre

L'étude des sédiments de trappes déposées dans le Grand Lac montre que la MO issue de la production lacustre est représentée en grande majorité par des particules à texture amorphe de couleur grisâtre et des débris membranaires qui présentent tous deux la particularité d'être très fluorescents sous excitation ultra-violette. Tous les constituants organiques identifiés sur le bassin versant sont retrouvés dans la colonne d'eau, auxquels il faut ajouter des particules issues de pneumatiques et/ou de résidus de combustion provenant du réseau routier environnant.

L'analyse des sédiments de trappes, composés à 90% de MO lacustre durant la période estivale, a permis d'évaluer les valeurs des différents paramètres géochimiques de ce pôle organique autochtone. Il apparaît que le Tmax présente des valeurs proches de celui de la MO terrestre et par conséquent ne peut plus être pris comme paramètre discriminant pour l'étude de la MO sédimentaire. En revanche, les pôles lacustres présentent des valeurs d'IH de ~650 mg HC/g COT ce qui est supérieur aux valeurs moyennes de la MO terrestre (100-400 mg HC/g COT). Le $CP_{S3/S2}$ est de ~0,045 ce qui n'est pas discriminant en ce qui concerne la MO issue du substrat géologique, et qui est à peine plus faible que les valeurs observées dans les horizons A_0 des sols.

L'évolution des flux organiques saisonniers suit un schéma classique présentant un maximum de production lacustre durant les mois de printemps et d'été. Les flux de $CaCO_3$ évoluent de concert avec les flux de production organique lacustre ce qui souligne le caractère essentiellement bio-induit des carbonates dans la sédimentation actuelle du Grand Lac d'Annecy.

b) Impact de la dégradation sur les paramètres pétrographiques et géochimiques

- Dans la colonne d'eau

Les proportions relatives entre MO lacustre et terrestre restent identiques entre 20 et 46 m de profondeur. C'est également le cas des teneurs relatives entre débris figurés et amorphes de la MO lacustre, plus sensible à la dégradation que la MO d'origine terrestre. De façon similaire, les paramètres IH et $CP_{S3/S2}$ n'évoluent pas entre les deux profondeurs de prélèvement. De plus, la comparaison des flux moyens annuels entre la sortie de l'épilimnion et le fond du lac montre que sur les 46 m de la colonne d'eau, la minéralisation de la MO lacustre et terrestre est

négligeable ou tout au plus de 8% pour la MO lacustre. En conclusion, il apparaît que la dégradation de la MO entre la sortie de l'épilimnion et le fond du lac est négligeable et par conséquent n'a aucun impact sur la qualité pétrographique et géochimique de la MO entrant dans les sédiments. Par ailleurs, l'estimation des IH de la MO allochtone, présente dans la colonne d'eau, montre que la qualité géochimique de la MO issue du BV n'est pas forcément altérée durant son transport vers la cuvette lacustre.

- Dans les sédiments superficiels

L'ensemble des constituants organiques particuliers allochtones se retrouve dans les sédiments du Petit Lac d'Annecy. En revanche, les constituants organiques à texture amorphe grisâtre (MOA-G) représentent à eux seuls la fraction particulaire sédimentaire. Les débris membranaires ont été minéralisés et/ou transformés en MOA-G à l'interface eau-sédiment.

Dans les sédiments de surface, deux niveaux situés à 8 et 18 cm présentent une composition pétrographique organique quasi-exclusive en MO d'origine lacustre (~80%). L'IH du premier niveau est de ~320 mg HC/g COT tandis que le deuxième est de ~200 mg HC/g COT. Compte tenu de la valeur de ~650 mg HC/g COT de la MO lacustre, observée dans la colonne d'eau, nous pouvons estimer que la dégradation de la MO à l'interface eau-sédiment induit une perte d'IH de ~50%. Dans les ~30 cm qui suivent, la dégradation est encore active et peut aboutir à une baisse des valeurs d'IH de ~70%.

- Dans la colonne sédimentaire

La comparaison pétrographique et géochimique de 204 échantillons montre qu'il existe un lien linéaire entre les proportions de MO lacustre et terrestre et les valeurs d'IH, qui se révèlent être le paramètre géochimique le plus discriminant. L'extrapolation linéaire de ces relations a permis de déterminer l'IH des pôles lacustres et terrestres, dans les différentes lithozones de la carotte.

Quelle que soit la lithozone concernée, l'IH du pôle terrestre est invariant, autour de 180 mg HC/g COT, et cela, malgré une composition pétrographique qui révèle des fluctuations très nettes entre des MO issues des différents horizons pédologiques (A_0 et A_1), du substrat géologique et de bois brûlé. La dégradation a donc homogénéiser les valeurs d'IH de la MO terrestre alors que la composition pétrographique a conservé le message originel dont elle était porteuse (horizons A_1 , A_0 des sols, substrat géologique et MO de feux de bois).

A l'opposé, entre la base de la carotte et 353 cm (6000 à 850 cal. BP), le pôle 100% MO lacustre présente un IH de ~290 mg HC/g COT tandis que dans la partie supérieure (850 à 150 cal. BP), il est de ~230 mg HC/g COT. Cet écart est lié à un état plus dégradé de la MO de 850 à 150 cal. BP en liaison probable avec des remaniements fréquents des sédiments superficiels par des dépôts de crues.

3) Calcul des flux organiques et terrestres et estimation de la production lacustre initiale

A partir des relations linéaires existant entre IH et teneurs pétrographiques en MO lacustre et terrestre déterminés sur 204 échantillons, les pourcentages relatifs de ces deux constituants ont été calculés à partir du seul indice d'hydrogène à un pas d'échantillonnage continu et à haute résolution. Les résultats présentent une erreur moyenne absolue de 12% avec des teneurs déterminées par la méthode des palynofaciès. Cependant, l'erreur moyenne est probablement moins importante puisque la technique des palynofaciès ne prend en compte que la MO résistante aux attaques acides.

La détermination en continu des proportions de MO lacustre et terrestre a permis, moyennant un modèle des taux de sédimentation basé sur des âges ^{14}C et ^{210}Pb , de calculer les flux sédimentaires organiques d'origine lacustre et terrestre durant les 6000 dernières années.

Par ailleurs, en prenant comme base le rapport entre les flux de carbonates bio-induits et les flux de MO observés dans la colonne d'eau, nous avons estimé les flux de production initiale de la MO lacustre. Ce calcul a permis d'établir que les flux de MO lacustre avaient été ~70% supérieurs à ceux effectivement enregistrés dans les sédiments. Ces 70% sont représentatifs des flux de minéralisation de la MO dans les sédiments superficiels au moment du dépôt. De plus, on a pu estimer que la minéralisation de la MO lacustre au cours des 6000 dernières années a été suffisamment homogène pour que l'on considère les fluctuations des flux sédimentaires organiques comme résultant, uniquement, des variations paléo-environnementales sous action anthropique et climatique.

● *Impacts anthropique et climatique sur les flux sédimentaires de MO lacustre et terrestre durant les 6000 dernières années*

a) Impact anthropique

Les analyses pétrographiques de la MO terrestre nous ont permis d'identifier des marqueurs sédimentaires, indices d'apport organique particulière des horizons superficiels des sols sous forêt, des horizons profonds des sols que nous associons aux apports de MO issue initialement du substrat géologique. La présence des charbons de bois dans les sédiments est probablement liée à l'utilisation de la technique de l'essartage mais peut-être, dans une moindre mesure, liée à la naissance de la métallurgie à partir de l'âge du Bronze. La confrontation, au cours du temps, de ces indicateurs organiques avec les variations polliniques interprétées comme marqueur anthropique (déforestation-mise en culture), a permis d'estimer que l'on pouvait scinder les 6000 ans de sédimentation en deux grandes périodes durant lesquelles l'Homme a influé ou non sur les apports sédimentaires organiques.

Du Néolithique récent jusqu'au milieu du Moyen-âge (3800 cal. BC et ~1100 cal. AD), bien que l'impact de l'Homme sur le couvert végétal - déforestations et mises en culture - soit visible au travers des marqueurs

polliniques et organiques, celui-ci ne semble pas avoir de conséquences directes sur les variations des flux sédimentaires organiques allochtones. Pour cette tranche de temps, on peut estimer que les flux de MO terrestre ont fluctué uniquement sous l'influence des variations climatiques. C'est également le cas des flux de MO lacustre dont les flux estimés de production initiale sont proches de ceux observés aujourd'hui dans la colonne d'eau.

En revanche, à partir de 1100 cal. AD, période correspondant à l'implantation monastique cistercienne dans les Alpes, on observe une augmentation des flux sédimentaires allochtones, qui passent du simple au quadruple et qui coïncident avec une phase intense de déforestation et de mise en culture mise en évidence par la convergence de l'ensemble des marqueurs organiques et palynologiques. A cette période, l'augmentation des flux sédimentaires allochtones se corrèle avec 1) une chute du rapport AP/NAP qui est associée à une baisse des apports organiques des sols superficiels sous forêt, et 2) une augmentation de la MO géologique qui souligne une érosion et des apports accrus des horizons pédologiques profonds. Nous observons également une augmentation de débris de bois brûlés dans les sédiments, qui peut être attribuée à l'intensification des défrichements par les feux. C'est également à partir de cette période que l'on observe une concordance parfaite entre les variations de flux de MO d'origine terrestre et les minéraux magnétiques provenant des sols de la plaine d'inondation. Cette corrélation souligne probablement le lien entre l'érosion et la mise en culture accrue des sols dans le bas des vallées à partir de 1100 cal. AD. Par la suite, les variations de flux sédimentaires semblent varier de concert avec les phases de déforestation, mais les indicateurs organiques montrent également une stabilisation croissante des sols liée probablement à la maîtrise progressive de l'Homme sur son environnement naturel.

De plus l'augmentation des flux de MO terrestre à partir de 1100 cal. BP correspond également, mais dans une moindre mesure, à une augmentation importante des flux de MO lacustre. Si l'on compare les flux moyens calculés entre 1100 et 200 cal. AD à la relation flux lacustre-température actuelle, il faudrait une augmentation de 10°C au minimum, pour expliquer la variation de flux lacustre à partir de 1100 cal. BP. C'est évidemment impossible, et il apparaît ici que si l'Homme a un impact sur l'érosion détritique des sols du bassin versant, c'est également le cas sur leur érosion chimique ce qui induit un changement important du niveau trophique lacustre.

b) Impact du climat sur la sédimentation organique

L'impact possible du climat sur les variations de flux organiques lacustres et terrestres a été recherché sur les deux périodes de temps décrites ci-dessus, traitées de façon séparée. Pour ces deux périodes, nous avons montré que les marqueurs organiques réagissaient très rapidement aux fluctuations climatiques pour lesquelles les flux de MO lacustre sont fonction de la température et/ou de la luminosité, tandis que les flux de MO terrestre sont induits indirectement par les précipitations sur le bassin versant.

- de 1100 cal. AD à aujourd'hui

De 1100 cal. AD à aujourd'hui, la tendance décroissante des flux de MO lacustre se corrèle avec l'extension croissante des glaciers alpins. Au cours de cette période, les températures relativement froides et les précipitations importantes du Petit Age Glaciaire (PAG) au sens strict (~16^{ème} au ~19^{ème} siècle) coïncident avec une baisse des flux sédimentaires d'origine lacustre. Le PAG *sensu stricto* est devancé par un épisode "froid" marqué par une diminution des flux organiques lacustres, qui correspond également à un maximum d'extension du Grand Glacier d'Aletsch aux alentours du 14^{ème} siècle. Cet épisode est lui-même encadré par deux périodes climatiques plus clémentes dont l'une, comprise entre ~1100 et ~1175 cal. AD, peut être rapprochée de l'Optimum Médiéval, et l'autre située entre ~1400 et ~1450 cal. AD, est relatée dans les écrits historiques comme correspondant à une période relativement chaude.

Dans le détail, les minimums de production lacustre devançant d'une cinquantaine d'année l'extension maximale du Grand Glacier d'Aletsch. Nous attribuons ce décalage à un retard de la réponse du glacier aux variations climatiques. Cette hypothèse est confirmée par le fait que les minimums de production lacustre coïncident précisément avec les minimums d'activité solaire qui sont ceux, de Wolf (1280-1340 AD), Maunder (1645-1715 AD) et Dalton (1800-1820) et dans une moindre mesure celui de Spörer (1420-1530 AD). Cette correspondance semble souligner le lien existant entre la production lacustre, sensible à la lumière et/ou à la température, avec les variations d'activité solaire. Par ailleurs, bien que l'amplitude des variations des flux de MO terrestre semble influencée par l'Homme, les minimums de production lacustre coïncident bien à des maximums d'apport organique terrestre. Cette relation met en évidence la concordance des périodes humides avec les périodes où la température et/ou la luminosité est faible. Cela montre également qu'à cette échelle de temps, l'activité solaire semble influencer sur le régime de précipitation et par conséquent sur le climat.

De plus, les résultats préliminaires de l'analyse spectrale des flux organiques montre une cyclicité commune aux marqueurs lacustres et terrestres de 80-90 ans. Cette période est à rapprocher du cycle d'inversion du champ magnétique solaire dit, de Gleissberg. Compte tenu de la bonne représentativité de ce cycle d'origine solaire dans

les flux de MO d'origine terrestre, l'influence du soleil sur le paramètre humidité du climat est ici démontrée, au moins en ce qui concerne le dernier millénaire.

Un autre cycle, de ~18-25 ans, apparaît très nettement dans les flux de MO terrestre et dans une moindre mesure dans les flux de MO lacustre. Ce cycle peut être rapproché des cycles de Hale (22 ans) dépendant également de l'activité solaire. Si cette hypothèse se confirme, cela voudrait dire que les cycles d'activité solaire de 22 ans ont une influence sur le climat suivant la même période. Cependant, d'après certains auteurs, la période solaire cyclique de 22 ans ne serait pas suffisamment longue pour induire des variations climatiques perceptibles.

Enfin, un cycle de ~45 ans est particulièrement bien marqué dans les flux sédimentaires terrestres. Cette cyclicité de ~45 ans a également été repérée dans les sédiments du lac Bourget. Ce cycle pourrait correspondre au double cycle de Hale d'origine solaire. Pour autant, les flux de MO lacustre n'ont pas enregistré ce cycle, alors que la production lacustre apparaît pourtant plus sensible à l'activité solaire. Il est donc probable qu'un facteur climatique océanique (NAO) puisse également intervenir dans l'établissement du cycle de 45 ans.

- de 4000 cal. BC à 1100 cal. AD (6000 à 850 cal. BP)

De ~6000 à 850 cal. BP, nous estimons que les flux organiques ne sont pas influencés par l'Homme et découlent uniquement du forçage climatique. Globalement, les flux de MO lacustre et terrestre suivent une tendance opposée et montrent que les conditions climatiques de 6000 cal. BP à 1750 cal. BP tendent vers des températures et /ou une luminosité moins importante, associés à des conditions atmosphériques plus humides. Entre 1750 et 850 cal. BP, le climat tend à être plus moins humide et les températures/luminosités plus hautes.

Globalement, l'évolution des flux organiques semble être en accord avec les fluctuations moyennes d'activité solaire, ainsi qu'avec les variations des niveaux lacustres jurassiens.

C'est particulièrement le cas entre ~3500 et ~850 cal. BP où les deux minimums solaires construisant la phase transgressive lacustre du Bourget correspondent, tous deux, à des minimums de production lacustre et des maximums d'apports terrestres, centrés dans nos sédiments sur ~2600 et

1600 cal. BP. Ensuite, de 1750 à 850 cal. BP, l'accentuation de l'activité solaire explique probablement les conditions climatiques plus "chaudes" et sèches mises en évidence par les marqueurs organiques.

La période allant de 6000 à 3500 cal. BP présente toutefois quelques particularités. De 6000 à 5000 cal. BP les flux de MO lacustre et terrestre sont relativement bas indiquant probablement un climat relativement "froid" et sec. La période allant de 5000 à 3500 cal. BP apparaît relativement plus "chaude" mais est entrecoupée d'un événement centré sur ~4100 cal. BP où les marqueurs organiques montrent une baisse de la température/luminosité

ainsi qu'une augmentation de l'humidité. Ces faits ne semblent pas être corroborés par une baisse d'activité solaire ni par une augmentation du niveau des lacs jurassiens. Nous interprétons ces niveaux comme étant la résultante d'un climat relativement "chaud", mais également suffisamment humide pour induire des événements érosifs de type crues mis en place par courant d'interflow.

- Perspectives -

Au terme de cette étude, il apparaît que la MO sédimentaire est particulièrement sensible aux variations climatiques et anthropiques. C'est particulièrement le cas des flux de MO lacustre qui présentent l'originalité de réagir notamment aux variations de luminosité pouvant être fonction de la nébulosité mais éventuellement fonction des variations d'intensité de l'activité solaire. Cette originalité marque sa complémentarité avec les marqueurs de température, comme les ostracodes, de salinité, comme les diatomées, mais encore les marqueurs indirects d'humidité et de régime de précipitation, comme la MO terrestre, les minéraux argileux et magnétiques du bassin versant. Si l'on veut caractériser l'intensité et la cyclicité des variations climatiques du passé, il apparaît nécessaire de combiner ces différentes méthodes d'analyse sur un même site d'étude et cela, à haute résolution temporelle. Ce constat a pour corollaire qu'il est nécessaire d'utiliser des méthodes d'analyse rapide et peu coûteuses en échantillon. La méthode développée dans cette étude s'insère tout à fait dans ces contraintes et peut donc être appliquée sur de grandes séries dans différents sites d'étude.

Les apports en MO allochtone sont soumis à une dynamique sédimentaire qui rend leur répartition, dans les fonds lacustres, non-homogène. Il est donc indispensable pour quantifier les apports allochtones lacustres à l'échelle d'un bassin lacustre, de prélever plusieurs carottes dans des sites préalablement sélectionnés par imagerie physique. Une fois encore l'approche méthodologique développée au cours de cette thèse apparaît particulièrement adaptée à l'analyse des carottages multiples sur un même site d'étude.

- Alberic P., H. Noël H. & Boussafir M. (2001). Geochemical and petrographic characterisation of organic matter in highway stormwater runoff. 20th *International Meeting on Org. Geochim.*, Abstract Vol.2, 293-294.
- Alpern B., (1980) – Pétrographie du Kérogène. In: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. B. DURAND (Ed.) Technips, Paris, pp. 339-370.
- Amblard C. & Pinel-Alloul B. (1995) – Variations saisonnières et interannuelles du plancton. In : *Pourriot R. & Meybeck M. Limnologie générale. Masson, Paris* ; 441-470.
- Appenzeller C., Stocker T. F. & Anklin M. (1998) – North Atlantic Oscillation Dynamics Recorded in Greenland Ice Cores. *Science* 282 ; 446-448.
- Ariztegui D., Farrimond P. & McKenzie J. A. (1996) – Compositional variations in sedimentary lacustrine organic matter and their implications for high Alpine Holocene environmental changes :Lake St. Moritz, Switzerland. *Org. Geochem.* 24, n° 4 ; 453-461.
- Bartabee R. W. (2000) – Palaeolimnological approaches to climate change, with special regard to the biological record. *Quaternary Science Rev.* 19 ; 107-124.
- Beck C., Manalt F., Chapron E., Van Rensbergen P. & De Batist M. (1996) – Enhanced seismicity in the early post-glacial period : evidence from the post-Würm sediment of Lake Annecy, Northwestern Alps. *J. Geodynamics*, 22 n° ½ ; 155-171.
- Beck C., Van Rensbergen P., De Batist M., Berthier F., Lallier S. & Manalt F. (2001) – The late Quaternary sedimentary infill of Lake Annecy (northwestern Alps): an overview from two seismic-reflection surveys. *J. of Paleolimnology* 25; 149-161.
- Beer J., Mende W. & Stellmacher R. (2000) – The role of the sun in climate forcing. *Quaternary Science Reviews* 19; 403-415.
- Benedetti-Crouzet E. (1972) – Etude géodynamique du Lac d'Annecy et de son bassin versant. *Thèse de l'Univ. de Paris* ; 227p.
- Bertrand P., Brocero S., Lallier-Vergès E., Tribovillard N.P. & Bonifay E. (1992). – Sédimentation organique lacustre et paléoclimats du Pleistocène aux moyennes latitudes : exemple du lac du Bouchet, Haute-Loire, France (résultats préliminaires). *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 163, 427-433.
- Bianchi G. G. & McCave N. (1999) – Holocene periodicity in North Atlantic climate and deep-ocean flow south of Iceland. *Letters to Nature, Nature*, vol. 397 ; 515-516
- Black D. E., Peterson L. C., Overpeck J. T., Kaplan A., Evans M. N. & Kashgarian M. (1999) – Eight Centuries of North Atlantic Ocean Atmosphere Variability. *Science*, 286 ; 1709-1713.
- Blakman R. B. & Tukey J. W. (1958). The measurement of Power Spectra from the point of view of communication Engineering. Dover Publications, *New York*, 190 pp.
- Boulter M. C. (1984) – An approach to a standard terminology for palynodebris. In *Sedimentation of Organic Particles, Traverse A. (Ed.)*. Cambridge University Press ; 199-216.
- Bourdon S. (1999) – Approches microbiologiques et moléculaires de la diagenèse précoce de la matière organique dans une tourbe à Cypéracées en milieu tropical (Tritrivakely, Madagascar). *Thèse de l'Univ. d'Orléans*; 178p.
- Bourdon S., Laggoun-Défarage F. & Chenu C. (1997) – Impact of early diagenesis on sedimentary paludal organic matter. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 168 ; 565-572.

- Boussafir, (1994) Microtexture et structure ultrafine des roches et matières organiques pétrologiques
Thèse de l'Université d'Orléans - 188 p.
- Brauer A. & Casanova J. (2001) – Chronology and depositional processes of the laminated sediment record from Lac d'Annecy, French Alps. *J. of Paleolimnology* 25 ; 163-177.
- Bravard J. P. (1989) – La métamorphose des rivières des Alpes Françaises à la fin du Moyen-Age et à l'époque moderne. *Bull. So. Géographique de Liège*, 25 ; 145-157.
- Broecker W. S. (2001) – Was the Medieval Warm Period Global ? *Science* vol. 291 ; 1497-1499.
- Buillit N., Lallier-Vergès E., Disnar J.R. & Loizeau J.L. (1997) – Changements climatiques et effets anthropiques au cours du dernier millénaire attestés par l'étude pétrographique de la matière organique (Annecy, Le Petit Lac; France). *Bull. Soc. Géol. France*, 168, 5, 573-583.
- Campy M. (1992). - Paleogeographical relationships between alpine and Jura glaciers during the two last Pleistocene glaciations. - *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 93, 1-12.
- Capblancq (1995) – Limnologie biologique, in Pourriot R. & Meybeck M., *Limnologie générale*, MASSON, Paris ; 228-252.
- Chapman M. R. & Shackleton N. J. (2000) – Evidences of 550-year and 1000-year cyclicities in North Atlantic circulation patterns during the Holocene. *The Holocene* 10, 3 ; 287-291.
- Chapron E. (1999) – Contrôles climatique et sismotectonique de la sédimentation lacustre dans l'avant pays alpin (Lac du Bourget) durant le Quaternaire récent. *Géologie Alpine, Mémoire H. S. n° 30* ; 263p. .
- Chapron E., Desmet M., De Putter T., Loutre M. F., Beck C. & Deconinck J. F. (2002) – Climatic variability in the northwestern Alps, France, as evidence by 600 years of terrigenous sedimentation in Lake Le Bourget. *The Holocene* 12, 1; 59-68.
- Clark J.S. (1988). Particle Motion and Theory of Charcoal Analysis : Source Area, Transport, Deposition, and Sampling. *Quaternary research* 30 ; 67-80.
- Combaz A. (1980). Les kérogènes vus au microscope. In : *Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. B. Durant, Ed. Technips, Paris; 55-87.
- Cosandey C. & Robinson M. (2000) – Hydrologie continentale., ARMAND COLIN, Paris, 360 p.
- Crowley T. J. (2000) – Causes of Climate Change Over the Past 1000 Years. *Science*, 289 ; 270-277.
- David F. Farjanel G. & Jolly M. P. (2001) – Palyno- and chronostratigraphy of a long sequence from Lac d'Annecy (northern outer Alps, France). *J. of Paleolimnology* 25; 259-269.
- Dearing J. A. (2000) – Synergistic effects of Climate and Human Activities on Flooding and Soil Erosion : Lac d'Annecy, France. *Pages Newsletter* vol. 8, 3 ; 14-16.
- Dearing J. A., Hu Y., Doody P., James P. A. & Brauer A. (2001) – Preliminary reconstruction of sediment-source linkages for the past 6000 yrs at the Petit lac d'Annecy, France, based on mineral magnetic data. *J. of Paleolimnology* 25 ; 245-258.
- Delworth T., Manabe S. & Stouffer R. J. (1993) – Interdecadal Variations of the Thermohaline Circulation in a Coupled Ocean-Atmosphere model. *J. of Climate* 6 ; 1993-2011.
- Di-Giovanni C., Bertrand P., Campy M. & Disnar J.R. (1997) – Contribution de matière organique méso-cénozoïque dans un flux organique terrigène tardi et post-glaciaire (bassin de Chaillexon, Doubs, France). *Bull. Soc. Géol. France*, 168 (1); 83-92.
- Di-Giovanni C., J.R. Disnar, M. Campy & J.J. Macaire (1999a) – Variability of the ancient organic supply in modern humus. *ANALUSIS, Humic substances*, 27, 5.

- Di-Giovanni C., J.R. Disnar, S. Turpin & J.G. Bréhéret (1999b) – Estimation de la contribution des matières organiques remaniées au stock organique des sols et sédiments lacustres (bassin lacustre des Peyssiers, Hautes-Alpes, France); résultats préliminaires. *Bull. Soc. Géol. France*, 170, 2; 121-129.
- Di-Giovanni Ch. (1994). Production, flux et stocks de matière organique dans un système limnologique basique au cours du Post-glaciaire : le bassin de Chaillexon (Doubs, France). *Thèse de l'Univ. de Bourgogne*; 305p.
- Di-Giovanni C., J.R. Disnar, V. Bichet & Campy M. (2000). Saisonnalité et effets de seuils de la sédimentation organique détritique en milieu lacustre : hétérochronie de l'enregistrement organique et des fluctuations climatiques (bassin de Chaillexon, Doubs, France). *Bull. Soc. Géol. Fr.* sous presse.
- Disnar J. R., Guillet B., Keravis D., Di-Giovanni C. & Sebag D. – Soil Organic Matter (SOM) characterisation by Rock-Eval pyrolysis: Main possibilities and limitations. *Org. Geoch.* submitted
- Disnar J.R., Guillet B., Keravis D., Massif R. & Di-Giovanni C. (2000) – Soil organic matter (SOM) characterisation by Rock-Eval pyrolysis: main classical parameters. *Résumé pour le 10th international meeting of the International Humic Substance Society, 28/29 July 2000; Toulouse, France.*
- Doudoux B., J. C. Barféty, J. C. Carfantan, M. Tardy & G. Nicoud (1992) – Notice explicative de la feuille ANNECY-UGINE à 1/50 000 (702). *B.R.G.M.*, 62 p.
- Doudoux B., J. C. Barféty, J. C. Carfantan, M. Tardy & G. Nicoud (1992) – Carte Géologique de la France, feuille ANNECY-UGINE à 1/50 000 (702). *B.R.G.M.*
- Duchaufour P. H. & Souchier B. (1977) – Pédologie, 1. Pédogenèse et classification. *MASSON, Paris*, 477 p.
- Duchaufour P. H. (1988) – Abrégé de Pédologie. *MASSON, Paris*, 2^{ème} édition, 224 p.
- Druart J-C & J-P Pelletier (1999). Variation de l'état trophique du lac d'Annecy (Haute Savoie, France) d'après l'analyse des diatomées et des pigments algaux dans quelques carottages. *Revue du Muséum de Genève*, ss presse.
- Eadie B. J., Chambers R. L., Gardner W. S. & Bell G. E. (1984) - Sediment trap studies in Lake Michigan: Resuspension and chemical fluxes in the southern basin, *J. Great Lakes Res.*, 10, pp.307-321.
- Espitalié J., Deroo G. & Marquis F. (1985) – La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Rev. de l'Inst. Français du Pétrole* vol. 40 n° 5.
- Espitalié J., Laporte J. L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J. & Boutefeu A. (1977) – Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Rev. de l'Inst. Français du Pétrole* vol XXXII, n°1 77002.
- Espitalié J., Senga Makadi K. & Trichet J. (1984) – Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis. *Org. Geochem.* vol. 6; 365-382.
- Fairbridge R. W. & Hillaire-Marcel C. (1977) – An 8.000-yr palaeoclimatic record of the 'Double-Hale' 45-yr solar cycle. *Nature* 268, n° 5619 ; 413-416.
- Gaillard J.-F.(1995) – Limnologie chimique : principes et processus, in Pourriot R. & Meybeck M., *Limnologie générale*, *MASSON, Paris* ; 115-156.
- Gasse F., Cortijo E., Disnar J.R., Ferry L., Gibert E., Kissel C., Laggoun-Défarge F., Lallier-Vergès E., Miskovsky J.C., Ratsimbazafy B., Ranaivo F., Robison L., Saos J.L., Sifeddine A., Taieb M., Tucholka P., Van Campo E. & Williamson D. (1994). – A 36 ka environment record in the southern tropics: lake Tritrivakely (Madagascar). *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 318, 1512-1519.
- Gay I. & Macaire J.J. (1999) – Estimation des taux d'érosion chimique tardiglaciaires et holocènes par la méthode des bilans d'altération. Application au bassin du lac Chambon (Massif central, France). *C. R. Acad. Sci.*, 328, 387-392.

- Georgakopoulos A. (1984) – Contribution à l'analyse des sédiments récents par la pyrolyse de type Rock-Eval. *Thèse de l'Univ. de Paris – Orsay* ; 131p. .
- Glenn C. R. & Kelts K. (1991) – Sedimentary rythms in lake deposits. In: *Cycles and Events in Stratigraphy*, Einsele et al. (Eds.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg ; 188-217.
- Higgitt S-R., Oldfield F. & P-G. Appleby (1991). The record of land use change and soil erosion in the late Holocene sediments of the Petit Lac d'Annecy, eastern France. *The Holocene*, 1: 14-28.
- Hofmann A., Filella M., Lallier-Vergès E., Dominik J. (2001) The role of aggregation in the rapid sedimentation of diatoms in lake water: a case study in the north basin if lake Lugano (Switzerland, Italy) *Arch. Hydrobiol. Suppl.* 139, 85-116
- Hoffman A. (1996). Caractéristiques géochimiques et processus de transport de la matière particulaire dans le bassin nord du lac Lugano (Suisse, Italie). *Thèse de Doctorat ès Sciences, Univ. Genève*, n°2853.
- Hollander D., Behar F., Vandenbroucke M., Bertrand P., and Mc Kenzie J.A. (1990) - Geochemical alteration of organic matter in eutrophic lake Greifen: Implications for the determination of organic facies and the origin of lacustrine source rocks. In Huc, A. (ed.) "Deposition of Organic Facies", *AAPG conference*, 181-194.
- Holzhauser H. & Zumbühl H. J. (1999) – Glacier fluctuations in the Western Swiss and French Alps in the 16th Century, *Climatic Change* 43 ; 223-237.
- Horsfield B. & Douglas A. G. (1980) – The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens. *Geochimica & Cosmochimica Acta* 44 ; 1119-1131.
- Hu Y., Oldfield F., Manalt F. & Beck C. (2001) – The environmental significance of magnetic measurements of Late Pleistocene and Holocene sediments from the Grand Lac d'Annecy, eastern France. *J. of Paleolimnology* 25 ; 193-203.
- Huc A. Y., (1980) - Origin and formation of Organic Matter in recent sediments and its relation to Kerogen. *In: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. B. DURAND (Ed.) Technips, Paris, pp. 445-474.
- Ingram G. R. & Rimstidt J. D. (1984). – Natural weathering of coal. *Fuel* 63, 292-296.
- Joseph D. & Oberlin A. (1983). – Oxidation of carbonaceous matter – I Elemental analysis (C, H, O) and IR spectrometry. *Carbon*, 21, 6, pp. 559-564.
- Katz B. J. (1983) – Limitations of "Rock-Eval" pyrolysis from typing organic matter. *Org. Geochem.* 4 (3/4); 195-199.
- Kerr R. A. (2000) – A North Atlantic Climate Pacemaker For the Centuries. *Understanding Earth's Dynamics News, Science* 288 ; 1984-1986.
- Kubler B., J.L. Pittion, Y. Héroux, J. Charollais & M. Weidmann (1979) – Sur le pouvoir réflecteur de la vitrinite dans quelques roches du Jura, de la Molasse et des Nappes préalpines, helvétiques et penniques (Suisse occidentale et Haute-Savoie). *Eclogae geol. Helv.*, 72/2 ; 347-373.
- Lafargue E., Marquis F. & Pillot D. (1998) – Rock-Eval: 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Rev. de l'Inst. Français du Pétrole* vol. 53 n°4.
- Lallier-Vergès E., Sifeddine A., de Beaulieu J.L., Reille M., Tribovillard N., Bertrand P., Mongenot T., Thouveny T., Disnar J.R. & Guillet B. (1993) - Sensibilité de la matière organique aux variations climatiques du Tardivürm et de l'Holocène. Le lac du Bouchet (Haute Loire, France). *Bull. de la Soc. Géol. de Fr.*, 164, 5, 661-673.

- Lallier-Vergès E., Perrussel B., Disnar J.R. & Baltzer F. (1998) - Relationships between environmental conditions and the diagenetic evolution of organic matter derived from higher plants in a modern mangrove swamp system (Guadeloupe, French West Indies). *Org. Geochem.*, 29, 5-7, 1663-1686.
- Langford F. F. & Blanc-Valleron M. M. (1990) – Interpreting Rock-Eval Pyrolysis Data Using Graphs of Pyrolysable Hydrocarbons vs. Total Organic Carbon. *The American Assoc. of Petroleum Geologists Bull.* vol. 74 n°6 ; 799-804.
- Laut P. & Gundermann J. (1998) – Solar cycle length hypothesis appears to support the IPCC on global warming. *J. of atmospheric and solar-terrestrial physics* 60; 1719-1728.
- Lean J. & Rind D. (1999) – Evaluating sun-climate relationships since the Little Ice Age. *J. of atmospheric and solar-terrestrial physics* 61; 25-36.
- Leemann A. & Niessen F. (1994) – Holocene glacial activity and climatic variation in the Swiss Alps : reconstructing a continuous record from proglacial lake sediments. *The Holocene* 4, 3 ; 259-268.
- Leroy-Ladurie E. (1967). – Histoire du climat depuis l'an Mil. Volumes 1 et 2. – *Champs Flammarion, Paris*, 287 p., 254p. Nouvelle Edition, 1983.
- Loizeau J.-L. (1991) – La sédimentation récente dans le delta du Rhône, Leman: processus et évolution. *Thèse de l'Univ. de Genève*, n° 2514 ; 209p. .
- Loizeau J.-L., Span D., Coppee V. & Dominik J. (2001) – Evolution of the trophic state of Lake Annecy (eastern France) since the last glaciation as indicated by iron, manganese and phosphorus speciation. *J. of Paleolimnology* 25 ; 205-214.
- Lüniger G. & Schwark L. (2001) – Characterisation of sedimentary organic matter by bulk and molecular geochemical proxies: an example from an Oligocene maar-type Lake Enspel, Germany. *Sedimentary Geology*, sous presse.
- Magny M. (1992) – Holocene lake-level fluctuations in Jura and the northern subalpine ranges, France : regional pattern and climatic implications. *Boreas book reviews* 21; 319-334.
- Magny M. (1993a) – Correlation of lake-level fluctuations with atmospheric ¹⁴C variations : a climate-sun relation. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 317, série II ; 1349-1356.
- Magny M. (1993b) – Holocene fluctuations of lake levels in the French Jura and sub-Alpine ranges, and their implications for past general circulation patterns. *The Holocene* 3, 4 ; 306-313.
- Magny M. (1993c) – Solar Influences on Holocene Climatic Changes Illustrated by Correlations between Past Lake-Level Fluctuations and the Atmospheric ¹⁴C Record. *Quaternary Research* 40 ; 1-9.
- Magny M. (1994) – Holocene climatic oscillations in Jura and Alps : oceanic and solar forcing ? *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 319, série II ; 667-674.
- Magny M. (1995a) – Successive Oceanic and Solar Forcing Indicated by Younger Dryas and Early Holocene Climatic Oscillations in the Jura. *Quaternary Research* 43; 279-285.
- Magny M. (1995b) – Une Histoire de Climat: des derniers mammoths au siècle de l'automobile. *Errance Eds.*; 176p. .
- Magny M., Marguet A., Chassepot G., Richard H. & Billaud Y. (2001) – Early and late Holocene water-level fluctuations of Lake Annecy, France : sediment and pollen evidence and climatic implications. *J. of Paleolimnology* 25 ; 215-227.
- Magny M., Mouthon J. & Ruffaldi P. (1995c) – Late Holocene level fluctuations of the Lake Ilay in Jura, France : sediment and mollusc evidence and climatic implications. *J. of Paleolimnology* 13 ; 219-229.

- Manalt F. (1998) – Enregistrement lacustre de la dernière déglaciation dans les Alpes Nord-Occidentales; *Thèse de l'Univ de Savoie – Chambéry, Annecy* ; 227p. .
- Manalt F., Beck C., Disnar J.-R., Deconinck J.-F. & Recout P. (2001) – Evolution of clay mineral assemblages and organic matter in the Late glacial-Holocene sedimentary infill of Lake Annecy (northwestern Alps): paleoenvironmental implications. *J. of Paleolimnology* 25 ;179-192.
- Marguet A. (1999) – La Haute-Savoie du Néolithique à la fin de l'âge du Bronze. In *Bertrady F., Chevrier M. & Serralongue J., Carte Archéologique de la Gaule, la Haute-Savoie, 74, Paris. Fondation Maison des Sciences de l'Homme et Académie des Inscriptions et Belles-Lettres* ;57-67
- Meyers P. A. & Ishiwatari R. (1995) – Organic Matter Accumulation Record in Lake Sediments. In *Physics and chemistry of Lakes, A. Lerman et al (Eds.). Sringer-Verlag Berlin Heidelberg* ; 279-338.
- Meyers P. A. & Lallier-Vergès E. (1999) – Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates. *J. of Paleolimnology* 21 ; 345-372.
- Monjuvent G. & Nicoud G. (1992) - Les paléo-lacs des vallées alpines du Grésivaudan, du Bourget et d'Annecy, France. *Document du Cerlat, mem.1, 213-231.*
- Morgan V. & Ommen T. D. (1997) – Seasonality in late-Holocene climate from ice-core records. *The Holocene* 7,3 ; 351-354.
- Mouthon F. (2001) – Moines et Paysans sur les alpages de Savoie (XI^e-XIII^e siècles) : mythe et réalité. *Cahiers d'Histoire 1-2001* ; 22p.
- Nicoud G. & Manalt F. (2001) – The lacustrine depression at Annecy (France), geological setting and Quaternary evolution. *J. of Paleolimnology* 25 ; 137-147.
- Nicoud G., Monjuvent G. & Mailliet-Guy G. (1987) - Contrôle du comblement quaternaire des vallées alpines par la dynamique lacustre. *Géologie Alpine, mem. h.s., n°13, 457-468.*
- Noël H., E. Garbolino, A. Brauer, E. Lallier-Vergès, J.L. de Beaulieu & Disnar J.R. (2001) - Human impact and soil erosion since ca. 5000 years attested by the study of the sedimentary organic content - “Lac d'Annecy, The French Alps” -, *Journal of paleolimnology,25, 2, 229-244.*
- Oeshger H. & Beer J. (1990) – The past 5000 year history of solar modulation of cosmic radiation from ¹⁰Be and ¹⁴C studies. *Phil. Trans. R; Soc. Lond. A, 330, 471-480.*
- Orr W.L. (1981) – Comments on Pyrolytic Hydrocarbon Yields in Source-Rock. *Evaluation, advances in Organic geochemistry 1981* ; 775-787.
- Painter P. C., Snyder R. W., Pearson D. E & Kwong J. (1980). – Fourier Transform infrared study on the variation in the oxidation of a coking coal. *Fuel, 59, 282-286.*
- Patience A. J., Lallier-Vergès E., Alberic P., Desprairies A. & Tribovillard N. (1996) – Relationships between organo-mineral supply and early diagenesis in the lacustrine environment: a study of surficial sediments from the Lac du Bouchet (Haute-Loire, France). *Quaternary Science Reviews* 15 ; 213-221.
- Patience A.J., Lallier-Vergès E., Sifeddine A., Albéric P. & Guillet B. (1995) – Organic fluxes and early diagenesis in the lacustrine environment. In: "Organic matter accumulation: The Organic Cyclicities of the Kimmeridge Clay Formation (Yorkshire , G.B.) and the Recent Maar Sediments (Lac du Bouchet)". E. Lallier-Vergès, N. Tribovillard & P. Bertrand (eds.). *Lecture Notes in Earth Sciences, Springer Verlag (Heidelberg), 57 ; 145-156.*
- Perrussel B., Lallier-Vergès E., Baltzer F. & Disnar J.R. (1996) - Evolution diagénétique des matières organiques sédimentaires de marais maritimes actuels sous climat tropical - la mangrove de Guadeloupe. *Colloque de la Soc. Géol. de France, Sédimentologie de la matière organique, Paris, 11 &12 décembre 1996.*

- Pfister C. (1998) – Climatologie : Une rétrospective météorologique de l'Europe. Un système de reconstitution de l'évolution du temps et du climat en Europe depuis le Moyen Age Central. *Histoire et Mesure* 3,3 ; 313-358.
- Pfister C., Luterbacher J., Schwarz- Zanetti G. & Wegmann M. (1998) – Winter air temperature variations in western Europe during the Early and High Middle ages (D 750-1300). *The Holocene* 8,5 ;535-552.
- Polli B. & Simona M. (1992). Qualitative and quantitative aspects of the evolution of the planktonic populations in Lake Lugano. *Aquatic Sciences* 54 (3/4) ; 303-320.
- Pourchet M., Mourguiart P., Pinglot J.F., Preiss N., Argollo J. & Wirrmann D. (1994). – Sédimentation récente dans le lac Titicaca (Bolivie). *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 319, 535-541.
- Reid G. C. (1995) – The sun-climate question : Is there a real connection ? *Reviews of geophysics, supplement* ; 535-538.
- Renssen H., Van Geel B., Van Der Plicht J. & Magny M. (2000) – Reduced solar activity as a trigger for the start of the Younger Drias ? *Quaternary International* 68,71 ; 373-383.
- Reynolds C. S., Reynolds S. N., Munawar I. F. & Munawar M. (2000) – The regulation of phytoplankton population dynamics in the world's largest lakes. *Aquatic Ecosystem Health and Management* 3 ; 1-21.
- Riboulleau, (2000) Géochimie des black shales du Jurassique supérieur de la plate-forme russe. Processus de sédimentation et de préservation de la matière organique. *Thèse de l'Université Paris VI* - 262 p.
- Rodwell M. J., Rowell D. P. & Folland C. K. (1999) – Oceanic forcing of the wintertime North Atlantic Oscillation and European climate. *Letters to Nature, Nature* 398 ; 320-322.
- Sifeddine A., Bertrand P., Lallier-Vergès E. & Patience A.J. (1995). – Organic sedimentation and its relationship with environmental changes over the last 30,000 years (Lac du Bouchet, Haute-Loire, France). Comparison with other palaeoclimatic lacustrine examples. *In* : E. Lallier-Vergès, N. Tribouvillard & P. Bertrand Eds., Organic matter accumulation. – Lecture Notes in Earth Sciences, 57, 157-168.
- Sifeddine A., Bertrand P., Lallier-Vergès E. & Patience A. J. (1996) – lacustrine organic fluxes and paleoclimatic variations during the last 15 ka : Lac du Bouchet (Massif Central, France). *Quaternary Science Reviews* 15 ; 203-211.
- Stabel H.H. & Tilzer M.M. (1981). Nährstoffkreisläufe im Bodensee Ueberlinger See und ihre Beziehungen zu biologischen Umsetzungen. *Verhandl. d. Ges. Oekologie* 9 ; 23-32.
- Stach E., Zierke F., & Taylor G. H. (1982) - The microscopically recognizable constituents of coal. *In*: Coal Petrology. 3rd edition: *Gebrüder Borntraeger*, Berlin-Stuttgart, pp 87-150.
- Stopes M.C. (1935). On the petrology of banded bituminous, *Fuel*, 14, 4-13.
- Stuiver M. & Braziunas T. F. (1989). Atmospheric ¹⁴C and century scale solar oscillations. *Nature*, 338, 405-408.
- Stuiver M. & Braziunas T. F. (1993). Sun, ocean, climate and atmospheric ¹⁴CO₂ : an evaluation of causal and spectral relationships, *The Holocene*, 3, 4; 289-305.
- Stuiver M. & Reimer P. (1993). – Extended ¹⁴C database and revised CALIB 3.0 ¹⁴C age calibration program. *Radiocarbon*. 35, 215-230.
- Tissot B. P. & Welte D. H., (1984) - Petroleum Formation and Occurrence, *2nd edition*. *Springer-Verlag*, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 699 p..
- Tyson R.V. (1995) – Sedimentary Organic Matter: organic facies and palynofacies. *R.V. Tyson (Ed.)*. *Chapman & al* ; 615p. .

- Van Geel B., Buurman J. & Waterbolk H. T. (1996) – Archaeological and palaeoecological indication of an abrupt climate change in The Netherlands, and evidence for climatological teleconnection around 2650 BP. *J. of Quaternary Science* 11, 6; 451-460.
- Van Geel B., Raspopov O. M., Renssen H., Van Der Plicht J., Dergachev V. A. & Meijer H. A. J. (1999) – The role of solar forcing upon climate change. *Quaternary Science Reviews* 18; 331-338.
- Van Rensbergen P. (1996) – Seismic stratigraphic study of the glacial and lacustrine infill of lakes Annecy and Le Bourget, Thèse de doctorat, Université de Gent, Texte book :210 p, Seismic book : 160p
- Verschuren D., Laird K. R. & Cumming B. F. (2000) – Rainfall and drought in equatorial east Africa during the past 1100 years. *Letters to Nature, Nature* 403; 410-411.
- Wanner H., Rickli R., Salvisberg E., Schmutz C. & Schüepp M. (1997) – Global climate Change and Variability and Its Influence on Alpine Climate – Concepts and Observations. *Theor. Appl. Climatol.* 58; 221-243.
- Wessels M. (1998a) – Late-Glacial and post glacial sediments in Lake Constance (Germany) and their palaeolimnological implications. *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.* 53; 411-449.
- Wessels M. (1998b) – Natural environmental changes indicated by Late Glacial and Holocene sediments from Lake Constance, Germany. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 140; 421-432.
- Yu Z. and Ito E. (2000) – Historical Solar Variability and Mid-continent Drought. *Pages Newsletter* vol 8, 2; 6-7.