HAL
open science

# Contribution de l'approche sédimentologique à la reconstitution de l'histoire des sols. Définition de traceurs pédologiques et application sur des sédiments lacustres de montagne (Maurienne, Savoie, France).

Brice Mourier

**To cite this version:**

Brice Mourier. Contribution de l'approche sédimentologique à la reconstitution de l'histoire des sols. Définition de traceurs pédologiques et application sur des sédiments lacustres de montagne (Maurienne, Savoie, France).. Sciences de la Terre. Université de Savoie, 2008. Français. NNT : . tel-00367597v1

**HAL Id: tel-00367597**

**https://theses.hal.science/tel-00367597v1**

Submitted on 11 Mar 2009 (v1), last revised 16 Mar 2009 (v2)

**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.

# Thèse

Présentée en vue de l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE SAVOIE**

Mention : **Science du sol**

Par

**Brice MOURIER**

---

# Contribution de l'approche sédimentologique à la reconstitution de l'histoire des sols.

## Définition de traceurs pédologiques et application sur des sédiments lacustres de montagne (Maurienne, Savoie, France).

---

Soutenue publiquement le **19 septembre 2008**

Composition du jury

| | | |
|---|---|---|
| M$^{me}$ Catherine KELLER | Professeur, CEREGE / Université Paul Cézanne – Aix en Provence | Rapporteur |
| M. Daniel ARIZTEGUI | Senior Researcher and Lecturer, Institut Forel – Geneva (Suisse) | Rapporteur |
| M. Dominique SCHWARTZ | Professeur, Université Louis Pasteur – Strasbourg | Examinateur |
| M. Fabien ARNAUD | Chargé de Recherche CNRS, EDYTHEM – Le Bourget du Lac | Examinateur |
| M. Jérôme POULENARD | Maître de Conférence, Université de Savoie – Le Bourget du Lac | Encadrant |
| M. Pierre FAIVRE | Professeur, Université de Savoie – Le Bourget du Lac | Co-directeur |
| M. Christopher CARCAILLET | Directeur d'études, EPHE – Montpellier | Co-directeur |

*A Gabriel, mon grand père*

*A Romain* ***.:.***

# RESUME

Alors que de nombreuses études paléoenvironnementales traitent de l'évolution du climat et de la végétation au cours de l'Holocene, il n'existe que très peu d'études portant sur l'évolution des sols au cours de cette même période. Cependant, les propriétés physiques et chimiques des sols ayant un rôle clef au sein d'un écosystème, la reconstitution de l'histoire des sols constitue un enjeu important pour comprendre les changements environnementaux passés. Un des facteurs limitant pour reconstituer l'histoire des sols réside dans l'absence d'enregistrement continu des processus pédologiques sur de longues échelles de temps ($10^3$ à $10^4$ ans). Notre intérêt s'est donc porté sur l'utilisation d'archives sédimentaires lacustres dans le but de reconstruire l'histoire de la couverture pédologique en lien avec celle de l'écosystème. Cette étude a été menée sur deux petites dépressions lacustres de l'étage subalpin (Vallée de la Maurienne, Savoie) ayant *a priori* des histoires de l'occupation humaine différentes.

Dans un premier temps, une approche géochimique a été appliquée sur des sols actuels afin de caractériser les pédosignatures des processus de podzolisation et d'altération chimique. Il en résulte que les terres rares (numéros atomiques de 57 à 71) constituent un indicateur du degré d'altération chimique tandis que les proportions des complexes organo-métalliques d'Al et Fe permettent de tracer l'intensité de la podzolisation. Dans un deuxième temps, ces mêmes traceurs ont été mesurés sur deux séquences sédimentaires couvrant 4500 ans Cal. BP (lac du Thyl) et 13500 ans (lac du Loup). La comparaison de ces pédosignatures avec des marqueurs indépendants (végétation, climat, feux) révèle des pédogenèses progressives et régressives après la déglaciation de la fin du Tardiglaciaire.

Les sols et l'environnement du lac du Loup sont caractérisés par une évolution progressive et stable menant aux forets de résineux et aux podzols actuels. L'enregistrement du lac du Thyl est plus contrasté : le développement progressif d'une forêt de pin cembro associé au processus de podzolisation est suivi par des perturbations secondaires (principalement l'augmentation du régime des feux) qui pourraient expliquer la mise en place d'une végétation semi-ouverte associée à des processus de dépodzolisation.
Finalement, ce travail a permit d'ajouter un volet pédologique aux études paléoenvironnementales classiques. Il en résulte que les deux schémas d'évolution des sols sont très cohérents avec les marqueurs indépendants et qu'ils offrent une meilleure résolution temporelle que l'on ne pourrait l'obtenir avec les chronoséquences.


**Mots-clés :** pédogenèse, sédiments de lac, pedosignature, terres rares, extractions sélectives, Holocene

## SUMMARY OF MY THESIS

Soil is a natural body occurring at the interface between the lithosphere, atmosphere and biosphere. As a result, the physical and chemical properties of soils evolve with time, and the reconstruction of their history represents a key to understand past environmental changes. Palaeolimnological techniques such as sediment geochemistry can be used to investigate changes in vegetation history by providing information about catchment soil development. However, due to the lack of conservative pedosignatures, there have been few attempts to reconstruct soil changes from the paleorecord. The main objective of the present work is to reconstruct the soil and environmental history from lake sediments of two small lake basins of the Maurienne Valley in the French Alps. Two main issues arise in using the sedimentary approach: i) the geochemical differentiation of different soil processes and soil types, which controls the identification of tracers; ii) the conservative behaviour of these tracers during sediment mobilisation, transport and accumulation in aquatic systems. In a first step, podzolization and chemical weathering processes were assessed on present day soils using a broad geochemical approach. Normalized REE patterns provide a precise tracer of the degree of weathering of materials whereas the proportions of organic-bound Al and Fe provide a sediment tracer to reconstruct the intensity and degree of podzolisation. Then, the same tracers were assessed on the two investigated lake sediment sequences (Loup and Thyl lakes). Evidence of changes is preserved in both sediment records which render possible the reconstruction of aspects of soil genesis from lake sediments. The resulting proxy records, spanning ca. 4 500 yr at the Thyl lake and ca. 13500 yr at the Loup lake, indicate that progressive and regressive pedogenesis occurred after deglaciation. Loup environment and soil history is characterised by a progressive and stable evolution leading to present day old growing forests and Podzol soil type. On the other hand, Thyl record is much contrasted: the progressive setting of the mixed cembra pine ecosystem associated with podzolisation process is followed by abrupt and rapid secondary processes that could result from drastic transformation of the plant cover with changes in fire regimes.

**Keywords:** Pedogenesis, lake sediments, pedosignature, rare earth elements, selective extractions, Holocene

# REMERCIEMENTS

Arrivé au terme de ce travail, il m'est agréable de remercier ici les personnes qui l'ont rendu possible.

C'est à ce titre que je tiens à remercier en premier lieu les membres de mon jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail ; Catherine Keller, Daniel Ariztegui, Dominique Schwartz, Fabien Arnaud et Jérôme Poulenard. Je suis également très reconnaissant envers les membres de mon comité de pilotage (Jean-Marcel Dorioz, Laurent Charlet, Jean Jacques Brun, Fabien Arnaud et Etienne Dambrine) pour leurs remarques pertinentes et l'intérêt qu'ils ont exprimé envers ce travail.

Je tiens à remercier très chaleureusement mes deux directeurs de thèse Pierre Faivre et Christopher Carcaillet. Le premier pour m'avoir trouvé un financement et qui, malgré de lourdes tâches administratives, a su se montrer disponible tant pour parler des sols que pour exprimer son affection et sa solidarité durant les moments difficiles. Le second pour avoir eu l'audace scientifique de proposer ce sujet et pour avoir tout fait pour le mener à terme. Christopher m'a aussi beaucoup motivé pour avancer scientifiquement et publier mon travail. Le croisement des données issues des travaux d'autres doctorants travaillant sur les mêmes lacs a été essentiel pour valider mon approche. Merci aussi Christopher pour m'avoir introduit aux techniques de carottage des lacs / tourbières lors de campagnes hivernales, ces moments furent très agréables et font du bien quand on est à fond dans sa thèse.

Cette thèse a été l'occasion de nouer de vrais liens avec mon encadrant, Jérôme Poulenard. Je n'oublierai jamais nos séances de « strocks » quotidiennes, que nous affectionnons tant. D'un point de vue professionnel, Jérôme est un véritable chercheur ; conforme à celui que j'imaginais dans mon enfance, une idée par jour, des discussions à n'en plus finir… Il a porté le bébé comme moi au cours de cette thèse. Il s'est montré extrêmement patient, pédago, intéressé, disponible … Merci Jérôme, j'espère sincèrement que nos chemins se croiseront le plus souvent possible !

Pédologue alpin, je dois l'essentiel de ma formation à plusieurs personnalités de la science du sol qui m'ont apporté leurs savoirs au cours de nombreuses sorties terrain, discussions… C'est ainsi que je dois ma formation de pédologie des milieux de montagne à Pierre Faivre, Jean Paul Legros, Jérôme Poulenard et Louis Trosset. Je n'oublie pas non plus la formation que j'ai reçue au DEA National de Science du Sol, plus particulièrement les discussions sur le terrain avec Louis-Marie Besson. J'ai aussi beaucoup appris auprès de Christian Walter et Philippe Mérot lors de mon séjour à l'INRA Rennes. Difficile de détailler qui m'a apporté quoi mais je sais que c'est cette complémentarité qui m'a été bénéfique.

Différentes personnalités du monde de la recherche m'ont aussi apporté leur soutien et ont su répondre à mes questions quand j'en avais besoin. Ainsi, je tiens à remercier chaleureusement Catherine Chauvel pour m'avoir accueilli à plusieurs reprises au LGCA Grenoble et de m'avoir orienté dans mes interprétations liées aux terres rares des sols et des sédiments. En très peu de temps, nos rencontres m'ont permis d'avancer considérablement dans l'analyse des données et leurs interprétations. Olivier Pourret (Institut Polytechnique de la Salle, Beauvais) et Marc Steinman (Université de Franche-Comté) ont aussi apporté leurs remarques sur mes travaux liés aux terres rares. David Williamson (CEREGE) s'est montré disponible pour discuter des processus sédimentologiques, de la susceptibilité magnétique et de la géochimie des différentes archives sédimentaires étudiées. Holly Ewing (Bates Collègue, USA), ayant fait une thèse dans une thématique très similaire de la mienne, s'est montrée très disponible pour discuter (par mail) des problèmes de préservation du signal pédologique dans les sédiments et a très facilement mis à ma disposition sa bibliographie. Merci aussi aux chercheurs du laboratoire EDYTHEM de m'avoir consacré du temps, je pense aux remarques constructives de Fabien Arnaud, Dirk Enters et Yves Perette. Sylvain Coutterand a aussi mis à ma disposition, dans l'urgence, des données (essentielles en fin de course !) sur l'avancé et retrait des glaciers au cours de l'holocène. J'ai aussi eu l'honneur de bénéficier des suggestions de Philip Deline concernant la géomorphologique glaciaire de mes sites, merci ! Pierre-Jérôme Rey, archéologue alpin, s'est montré particulièrement coopératif pour me synthétiser l'archéologie des milieux de montagne… vaste sujet ! Enfin, un grand merci à Jean-Marcel Dorioz pour m'avoir consacré du temps afin de discuter des différents processus biogéochimiques et de m'avoir aidé à me dépatouiller au cours de la rédaction de ce présent manuscrit…

Il m'est aussi agréable de remercier les membres des différents laboratoires et lieux où j'ai eu à passer du temps. Je m'excuse d'avance pour les oublis !

Les relations avec les membres de mon laboratoire d'accueil, le CARRTEL (sites de Chambéry et Thonon-les-bains), ont été très chaleureuses. Par exemple, la journée annuelle des doctorants a été l'occasion de mieux connaître les différentes thématiques de recherche des doctorants, d'améliorer notre anglais, le tout dans une atmosphère de convivialité studieuse. Plus particulièrement merci à Isabelle Domaizon, Jean-Claude Druart (analyse de diatomée), Dominique Trévisan, les doctorants du CARRTEL et les membres de l'équipe bassin versant pour leur soutien.

J'ai passé de très bons moments au sein du CISM de l'Université de Savoie, sans difficultés d'adaptation puisque j'en connaissais bien les murs avant d'entrer en thèse… Annie Millery s'est montrée disponible, patiente (les pédologues de l'Université de Savoie sont parfois dispersés voire un peu bordéliques…) et parfois même maternelle pour moi. Merci à Josée sans qui je ne serais rien !

Je Bon courage aux doctorants en début ou fin de thèse ! Je pense à Charline, Bruno, Krasi et Eva. Une petite pensée pour les anciens qui m'ont précédé ou qui sont passés dans les couloirs du CISM : le légendaire Jérôme Nomade, l'incontournable photographe alpin Antoine Berger, Yoann Copard, Edouardo Carrillo, l'heureux papounet Julien Renaud (« té n'en planto uno qué dé la meïta n'aura spoune »), le futur doctorant de choc Florent Pezet (bises à Elo et Siméo !) et enfin Aurélien Van Welden avec qui je garde beaucoup de liens affectifs et émotionnels (je ne dirai pas lesquels…).

Merci aussi aux différents stagiaires avec qui j'ai travaillé et/ou partagé le bureau : Amandine Jacquier, Gwénaëlle Roux, Floriane Duret, Anthony Rambault et Guillaume Doin qui a eu l'audace de prendre une autre route que celle qui s'ouvrait à lui, mais qui peut-être lui correspond mieux…

Les membres du centre d'Ecologie et d'Archéologie de Montpellier m'ont toujours très bien reçu lors de mes différents passages. Que c'est bon de parler de science avec l'accent du Sud ! Merci à tout le monde, et particulièrement à Aurélie Genries, Loïc Bircker, Olivier Blarquez, Chantal Gaine, Laurent Bremont, Adam Ali…

Merci aussi à mes amis, collègues, qu'ils viennent d'Annecy, de Chambéry ou de la Motte Chalancon (petit village pittoresque perdu dans la Drôme provençale, où il est bon de se ressourcer). Mes activités associatives au sein du foyer des jeunes (de moins en moins !) de la Motte, m'ont permis de me détacher de cette nébuleuse acidulée qu'est la thèse, en revenant à la réalité par le biais des relations humaines, de la convivialité etc… Je trouve qu'il est très bon et sain d'entretenir des relations durables avec des personnes ayant des origines sociales, culturelles, professionnelles différentes. C'est en général ce qui caractérise mes collègues et qui rend nos relations très bénéfiques, à tout point de vu.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille, pas très grande mais soudée ! Ma tante adorée Chantal et mon oncle Jean, qui a découvert la pédologie de montagne lors de mon stage de Master 1 et qui depuis ne parle plus que de dépodzolisation... Claudette ma grand-mère qui, depuis son petit village drômois, garde un œil averti et protecteur sur mon parcours. Enfin, mes parents Franceline et Jacques qui m'ont toujours soutenu. C'est formidable d'avoir des parents aussi gentils, patients et disponibles, attentionnés, amusants… Merci à vous deux pour tout !! Mes derniers mots seront pour Iga, qui m'a accompagné, soutenu et encouragé durant ces années. Je te souhaite aussi beaucoup de réussite pour la fin de ton doctorat, j'espère que mon soutient sera à la hauteur de tes besoins. Simplement, merci d'avoir contribué à mieux me connaître moi-même…

*Que suis-je en tant qu'humain ?… dans le cosmos ou dans la biosphère ?*

# TABLE DES MATIERES

**Chapitre 1 - Introduction générale ..... - 5 -**
1.1 Contexte de l'étude ..... - 7 -
1.2 Cadre Conceptuel ..... - 8 -
1.2.1 Facteurs de formation et d'évolution des sols ..... - 8 -
1.2.2 Evolution des propriétés du sol dans le temps ..... - 9 -
1.2.3 Modèle d'évolution des sols ..... - 9 -
1.2.4 Le concept de pédosignatures ..... - 11 -
1.3 Objectifs et hypothèses de travail ..... - 11 -
1.4 Démarche ..... - 14 -
1.5 Références bibliographiques ..... - 15 -

**Chapitre 2 - Sites d'étude et Matériels et Méthodes ..... - 19 -**
2.1 Description des sites d'étude ..... - 21 -
2.1.1 Contexte Géographique ..... - 21 -
2.1.2 Contexte géologique ..... - 23 -
2.1.3 Contexte climatique ..... - 27 -
2.1.4 Contexte géomorphologique ..... - 31 -
2.1.5 Paysages et Histoire ..... - 36 -
2.1.6 Description synthétique des types de sol de la zone d'étude ..... - 42 -
2.1.7 Synthèse sur la présentation des sites d'étude ..... - 46 -
2.2 Matériels et méthodes ..... - 49 -
2.2.1 Méthodes propres à chaque type d'échantillon ..... - 49 -
2.2.2 Echantillons de sédiment ..... - 52 -
2.2.3 Analyses transversales aux deux types d'échantillons ..... - 60 -
2.2.4 Synthèse des méthodes utilisées en distinguant les types d'échantillon ..... - 62 -
2.3 Références bibliographiques ..... - 63 -

**Chapitre 3 - Définition de traceurs pedologiques**
*Distinguishing subalpine soil types using extractible Al and Fe fractions and REE geochemistry* **..... - 71 -**
3.1 Abstract ..... - 73 -
3.2 Introduction ..... - 74 -
3.3 Material and methods ..... - 76 -
3.3.1 Study area ..... - 76 -
3.3.2 Soil sampling and description ..... - 77 -
3.3.3 Sample analysis ..... - 79 -
3.3.4 Calculations and statistics ..... - 80 -
3.4 Results ..... - 82 -
3.4.1 Soils and major elements ..... - 82 -
3.4.2 Chemical extractions and ratios ..... - 86 -
3.4.3 REE ..... - 87 -
3.4.4 PCA applied to selected parameters ..... - 93 -
3.5 Discussion ..... - 94 -
3.5.1 Indications of soil functioning and weathering ..... - 94 -
3.5.2 REE normalized patterns ..... - 95 -
3.5.3 Possible explanation for the soil genesis ..... - 96 -

3.5.4 Pedogenic tracers for lacustrine sediments ..... - 97 -
3.6 Conclusion..... - 98 -
3.7 Acknowledgements ..... - 99 -
3.8 References ..... - 99 -

**Chapitre 4 – 4000 ans d'histoire des sols d'un bassin versant soumis à des perturbations précoces**
*Multi-millennial soil evolution and subalpine ecosystem changes inferred from geochemical analyses of lacustrine sediments (French Alps)* **..... - 105 -**
4.1 Abstract ..... - 107 -
4.2 Introduction ..... - 108 -
4.3 Study site ..... - 109 -
4.4 Materials and methods ..... - 111 -
4.4.1 Sample collection and high-resolution analysis ..... - 111 -
4.4.2 Dating and age/depth model..... - 111 -
4.4.3 Geochemical analysis..... - 112 -
4.4.4 Calculations and numerical analysis ..... - 114 -
4.5 Results ..... - 115 -
4.5.1 Core recovery and vertical changes in bulk sediment composition ..... - 115 -
4.5.2 Changes in sediment sources..... - 119 -
4.5.3 Normalized REE patterns..... - 121 -
4.6 Discussion ..... - 123 -
4.6.1 Interpreting soil history from lake sediments..... - 124 -
4.6.2 A 5000-yr record of ecological change ..... - 125 -
4.7 Conclusion..... - 131 -
4.8 Acknowledgements ..... - 131 -
4.9 References ..... - 131 -
4.10 Appendices:..... - 135 -
4.10.1 Charcoal series and fire reconstruction ..... - 135 -
4.10.2 Paleobotanical data and vegetation dynamics..... - 136 -
4.10.3 Diatoms analysis ..... - 137 -

**Chapitre 5 - Enregistrement de l'histoire des sols d'un bassin versant forestier depuis 11 000 ans..... - 139 -**
5.1 Introduction ..... - 141 -
5.2 Site d'étude ..... - 142 -
5.3 Matériels et méthodes..... - 143 -
5.3.1 La carotte Loup B : échantillonnage et faciès ..... - 143 -
5.3.2 Analyses physiques à haute résolution..... - 145 -
5.3.3 Analyses géochimiques ..... - 147 -
5.3.4 Analyses spectroscopiques infrarouge ..... - 148 -
5.3.5 Datations et calibration..... - 150 -
5.4 Résultats ..... - 154 -
5.4.1 Stratigraphie générale et mesures physiques..... - 154 -
5.4.2 Identification des constituants principaux de la séquence LoupB ..... - 158 -
5.4.3 Marqueur d'évolution géochimique des sources de sédiments..... - 167 -
5.4.4 Etude des variations des spectres de terres rares..... - 174 -
5.4.5 Synthèse des résultats sur l'évolution géochimique des sources ..... - 177 -

5.4.6 Mise en place de la chronologie de l'enregistrement sédimentaire du lac du Loup - 178 -
5.5 Interprétations paléoenvironementales ..... - 181 -
5.5.1 Origine et nature des sédiments du lac du Loup ..... - 181 -
5.5.2 Marqueurs d'évolution des sols et pédosignatures ..... - 185 -
5.5.3 Synthèse des données et modèle d'évolution de l'écosystème : sols, végétation, climat - 189 -
5.6 Conclusion et perspectives ..... - 192 -
5.7 Références ..... - 193 -

**Chapitre 6 - Synthèse, limites et conclusions ..... - 199 -**
6.1 Rappel des objectifs initiaux de ce travail de doctorat ..... - 201 -
6.2 Synthèse des résultats ..... - 202 -
6.2.1 Définition de pédosignatures ..... - 202 -
6.2.2 Reconstitution de l'histoire des sols par l'approche sédimentaire sur un site précocement perturbé par les activités humaines (site du Thyl) ..... - 203 -
6.2.3 Reconstitution de l'histoire des sols par l'approche sédimentaire sur un site forestier depuis 11000 ans (Site du Loup) ..... - 203 -
6.3 Facteurs et dynamiques d'évolution des sols et de l'écosystème ..... - 204 -
6.4 Difficultés méthodologiques et perspectives de recherches ..... - 207 -
6.5 Conclusion ..... - 209 -
6.6 Références ..... - 210 -

**Annexes ..... - 213 -**
Annexe I ..... Photographies et mesures élémentaires MEB
Annexe II ..... Données géochimiques brutes (Thyl C et Loup B)
Annexe III ..... Résumés d'articles

# CHAPITRE 1

# INTRODUCTION GENERALE

## 1.1 Contexte de l'étude

Un écosystème peut être vu comme un réseau infini d'interactions entre des composantes biotiques ou abiotiques gouvernées par des facteurs de forçages internes et externes. L'évolution d'un écosystème est rarement stable sur de longues échelles de temps ($10^3$ à $10^4$ ans). Certains auteurs voient l'évolution ultime d'un écosystème jusqu'à un état climaxique (ou climax) pouvant être défini comme l'état final d'une succession écologique et l'état le plus stable dans les conditions environnementales existantes. Cette vision n'est pas vérifiée et devient largement erronée quand on s'intéresse à plusieurs milliers d'années. Quand l'équilibre d'un écosystème est perturbé, sa typologie ou sa trajectoire d'évolution change. Ce changement peut être faible ou important et peut intervenir de façon soudaine (petite période de temps) ou de façon plus lente (longue période de temps). Un changement rapide ayant lieu à notre époque peut actuellement être facilement mesuré et suivi par des observations régulières. Néanmoins, beaucoup de changements se sont opérés depuis longtemps, bien avant que les observations ne soient rendues possibles. Or la compréhension de l'ampleur et de la cinétique des changements environnementaux passés ainsi que l'importance des facteurs de forçage externes sur ces dynamiques apparaissent aujourd'hui fondamentales dans le contexte des changements climatiques actuels (GIEC , 2007). Certains auteurs considèrent même que ces études paléoenvironnementales constituent des références pour l'amélioration de la prédiction des scénarios futurs (Dearing et al., 2006). Pour étudier la dynamique à long terme des écosystèmes (compositions passées et trajectoires d'évolution), il est possible de mettre en œuvre des approches rétrospectives en utilisant des archives sédimentaires naturelles. Les systèmes sédimentaires lacustres sont sensibles aux conditions environnementales passées et actuelles et en fournissent un enregistrement haute résolution. Ils fonctionnent comme des trappes à sédiments où s'enregistre une multitude de paramètres environnementaux très diversifiés (accumulation de pollen, de macrorestes, de charbons, de particules minérales et organiques issues du lac et/ou du bassin versant). Les variations de ces paramètres sont directement sous le contrôle de facteurs de forçage (temps, climat, Homme, néotectonique…), ce qui rend parfois leurs interprétations complexes. La plupart des études faites sur des sédiments lacustres permettent de reconstruire des conditions environnementales passées comme les transformations de végétation, les variations climatiques, l'activité néotectonique ou l'influence des perturbations (d'origine humaine ou naturelle) sur un écosystème.

En revanche, il n'existe pas (ou très peu) d'études visant à la reconstitution de l'histoire de la couverture pédologique à partir de l'étude des sédiments lacustres. Or la reconstitution de l'histoire des propriétés physiques et chimiques du sol apparaît être un facteur clef de la compréhension des écosystèmes passés. En effet, le sol et ses propriétés changent de façon progressive ou régressive au cours du temps (Johnson and Watson-Stegner, 1987). Le sol a donc une histoire propre. De plus, le sol joue un rôle central dans le fonctionnement de nombreux écosystèmes, c'est aussi un produit de l'écosystème, et à ce titre il représente un indicateur clef de son fonctionnement.

L'objectif principal de cette thèse porte sur la reconstruction de l'histoire de la couverture pédologique à partir d'archives sédimentaires de 2 petits lacs de l'étage subalpin. Ce travail s'inscrit dans un contexte pluridisciplinaire de reconstitution des paléoenvironnements.

## 1.2 Cadre Conceptuel

### *1.2.1 Facteurs de formation et d'évolution des sols*

Parmi la multitude des facteurs de forçage externe au système sol, les fluctuations du **climat** et les **organismes vivants** (incluant l'Homme) sont prépondérants, voire les plus importants. Dans les régions tempérées, où les pédogenèses sont relativement jeunes comparées aux milieux tropicaux par exemple, la nature du **matériau parental** influence encore fortement les propriétés du sol (Cornu, 2005). De plus, dans les régions de montagne, le facteur **relief** est souvent à l'origine de la mosaïque des sols observés à très courte distance (Legros et al., 1992). Les deux premiers facteurs, climat et organismes vivants, étant plutôt considérés comme *actifs* alors que les deux autres, matériau parental et relief, sont considérés comme *passifs* i.e. ils sont "mis en route" par les facteurs actifs et les processus pédogénétiques (Johnson et al., 1990). Ainsi, ces facteurs de forçage vont avoir une incidence directe sur l'évolution des constituants minéraux et organiques des sols par l'intermédiaire de processus physiques, chimiques ou biologiques. Le lecteur attentif et expert remarquera qu'il ne manque que le facteur **temps** pour réunir les cinq facteurs constitutifs de l'équation de formation des sols de Jenny (1941). Le temps est l'un des forçages externes le plus difficile à appréhender (Schaetzl and Anderson, 2007) et s'exprime pleinement quand les autres facteurs sont stables. D'autres facteurs tels que les dépôts de poussières éoliennes ou les pluies acides (Phillips, 1999) peuvent être importants localement mais pas de façon universelle. Ainsi, ces

cinq facteurs définissent le sol et le système environnemental en terme de *contrôles* sur la pédogenèse, les processus pédogénétiques et sur la distribution des sols (Wilding, 1994). On comprend bien que le sol joue un rôle central au sein de l'écosystème en étant le siège de flux de matières et d'énergies, mais aussi le milieu d'enracinement et de nutrition des communautés végétales.

### *1.2.2 Evolution des propriétés du sol dans le temps*

La pédogenèse peut être rapide ou lente, en fonction de la réponse chimique interne aux facteurs de forçage environnementaux (Chadwick and Chorover, 2001). Un thème récurant en pédologie est l'étude des voies (*patterns*) de changement des propriétés du sol dans le temps (Bockheim, 1980 ; Birkeland, 1999 ; Schaetzl and Anderson, 2007). Yaalon (1971) différencie les propriétés du sol en trois grandes catégories : celles qui changent rapidement, relativement lentement et celles qui ne changent pratiquement pas. Des exemples de propriétés qui changent rapidement (1 à $10^2$ ans) sont celles qui répondent aux changements externes induits par les facteurs de forçage. Parmi ces propriétés, on peut citer les teneurs en matières organiques, la teneur en nutriments, la redistribution en argiles et/ou sesquioxydes ou encore la formation ou déstructuration des agrégats. Les propriétés qui évoluent relativement lentement ($10^2$ à $10^3$ ans), elles aussi réactives aux facteurs de forçage, sont les migrations d'argiles, de complexes organo-métalliques ou de carbonates dans des horizons d'accumulation. Enfin, les propriétés qui évoluent très lentement (voir quasiment pas) durant de longues périodes de temps ($10^4$ à $10^6$ ans) sont caractérisées par des accumulations massives de phases secondaires comme l'opale, les carbonates ou des pertes profondes de minéraux solubles laissant un résidu inerte composé principalement d'oxyde de Fer et de kaolinite.

### *1.2.3 Modèle d'évolution des sols*

Le point clé du modèle d'évolution des sols de Johnson and Watson-Stegner (1987) est que le sol « *évolue* » plutôt qu'il ne se développe et progresse de façon unidirectionnelle d'un point de non-sol jusqu'à un état d'équilibre. L'évolution du sol est le concept selon lequel le sol change, soit de façon progressive ou régressive soit les deux combinées, à travers le temps. Ainsi, les auteurs présentent leur modèle d'évolution des sols comme suit :

$$S = f\ (P, R)$$

où *S* représente le sol ou une propriété du sol, *P* est une pédogenèse progressive et, *R* une pédogenèse régressive. Ce modèle met en évidence que les sols sont le résultat de ces deux directions d'évolution qui interagissent et reflètent une multitude de processus, facteurs et conditions exogènes et endogènes classés en trois composantes.

Les pédogenèses **progressives** incluent des processus d'horizonation (formation d'horizons distincts), l'assimilation des dépôts de surface, l'augmentation du front d'altération.

Par opposition, les pédogenèses **régressives** incluent des processus d'haploïdization (simplification des horizons des profils), accumulation des dépôts en surface et d'amincissement des profils (perte de masse par érosion).

Ces deux voies (*pathways*) de pédogenèse alternent au cours du temps, l'une prédominant sur l'autre au fur et à mesure que le sol évolue. Quand une voie de pédogenèse prédomine, les composantes de l'autre voie continuent de fonctionner mais à un niveau subordonné (Johnson and Watson-Stegner, 1987). La figure 1.1 expose un exemple théorique de l'évolution contrastée de deux types de sol avec une échelle de temps adaptée aux milieux de montagne. Dans le cas du sol A, les facteurs de forçage sont relativement stables, le sol évolue de façon unidirectionnelle dans le temps. Par opposition, le sol B présente une première période de progression et va subir, dans un second temps, une perturbation qui provoquera un changement brutal et irrémédiable.

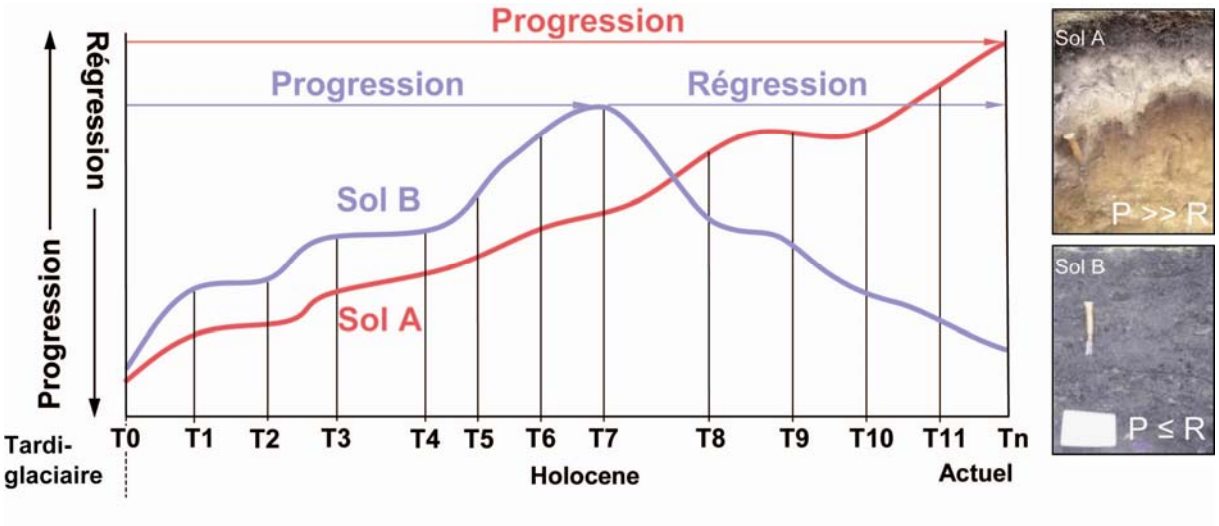



**Figure 1.1 L'évolution progressive et régressive des sols. Comparaison théorique de deux types de sols (Modifié d'après Johnson and Watson-Stegner, 1987).**

### *1.2.4 Le concept de pédosignatures*

Chacune de ces étapes d'évolution correspond à des flux de matière et d'énergie différents appliqués au matériau parental, qu'il est possible de mettre en évidence à travers l'étude de l'évolution temporelle **des traits pédologiques.** Cette notion fait référence aux traits d'espèces végétales définie par les écologues (cf Lavorel et Garnier, 2002 et Violle et al., 2007). Ils définissent la notion de trait d'espèce comme : "*Any morphological, physiological or phenological feature measurable at the individual level, from the cell to the whole-organism level, without reference to the environment or any other level of organization*". Dans notre cas, nous appelons trait pédologique, toute figure morphologique, physique, chimique, minéralogique ou biologique mesurable à l'échelle du pédon, du constituant élémentaire jusqu'à l'échelle du pédon. Comme dans le cas des traits d'espèces, nous accorderons une attention particulière aux "*response traits*" qui correspondent aux traits, dans notre cas pédologiques, qui évoluent en réponse aux changements des conditions environnementales (Violle et al., 2007).

De nombreux auteurs cherchent à identifier l'origine des sédiments actuels en s'appuyant sur les empreintes digitales (*fingerprint*) des sources sédimentaires (voir les travaux de Collins and Walling (2004)). Ces recherches se focalisent sur les processus d'érosion actuels dans de grands bassins versants et ne concernent pas les traits pédologiques. En outre, quelques études sur le traçage de sédiments montrent que la conservation des traceurs est souvent mauvaise entre la source et le sédiment généré (Motha et al., 2002). Dans notre contexte, nous cherchons des traits pédologiques suffisamment conservatifs pour être observés hors sol, en l'occurrence dans des sédiments lacustres anciens. Hors sol, nous appellerons ces traits pédologiques, **des pédosignatures,** et les définirons comme "des empreintes caractéristiques des sols suffisamment conservatrices et stables pouvant être reconnues dans des écosystèmes adjacents au sol". Ainsi, nous postulons pouvoir retrouver ces pédosignatures après mobilisation, transfert et accumulation des matériaux pédologiques dans un récepteur lacustre.

## 1.3 Objectifs et hypothèses de travail

La possible surimposition de plusieurs traits pédologiques au sein d'un même profil rend difficile la reconstruction de son histoire et des environnements auxquels il a appartenu par l'examen du sol lui même. Par contre, les sédiments de lac contiennent une information qui reflète indirectement les conditions environnementales du lac et de son bassin versant

contributif au moment de l'accumulation du sédiment (Enters, 2006). Par ailleurs, les sédiments de lac offrent une meilleure résolution temporelle que celle que l'on pourrait obtenir avec une approche de type chronoséquence (Ewing and Nater 2002). L'objectif de ce travail consiste donc à reconstruire l'histoire des sols à partir de l'étude de sédiments lacustres. Pour cela, nous posons l'hypothèse que les traits pédologiques des sols évoluent au cours du temps (t1, t2, t3) conformément à la trajectoire d'évolution que prend l'écosystème (Figure 1.2). A chaque étape d'évolution des sols, les processus d'érosion et de lessivage entraînent des particules (organiques et minérales) et des solutés hors du sol. Au cours des processus de transport, nous assumons que ces produits d'érosion gardent une empreinte des traits pédologiques de leurs sources, appelés pédosignatures en dehors du système pédologique. Les dépressions lacustres agissent comme des trappes à sédiments dans lesquelles des constituants biologiques et minéralogiques provenant du bassin versant contributif et de la colonne d'eau s'accumulent. Parmi les constituants issus du bassin versant (fraction détritique), nous postulons pouvoir retrouver nos pédosignatures malgré de nombreux processus liés au fonctionnement du lac (productivité végétale, diagenèse précoce…) qui viennent diluer/perturber le signal. L'étude de l'évolution des pédosignatures le long de la séquence sédimentaire et la comparaison avec d'autres proxies environnementaux permet de reconstruire les différentes étapes de l'évolution des sols (Figure 1.2).

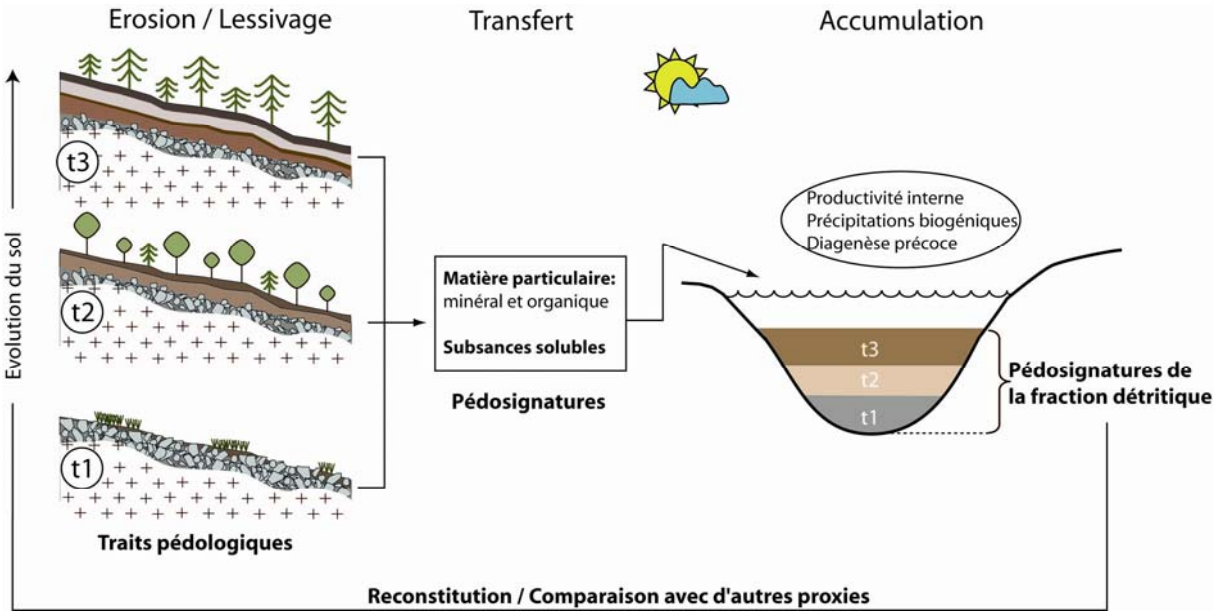



**Figure 1.2 Schéma conceptuel de la reconstitution de l'histoire des sols par la méthode sédimentaire**

Cette méthode a été rendue possible en partie grâce à l'utilisation de la géochimie élémentaire. Des études précédentes sur sédiments de lac ont permis de mettre en évidence certains aspects de l'évolution des sols, en les comparant à des données indépendantes de l'évolution de la végétation ou du climat (Pennington, 1986 ; Engstrom and Hansen, 1985 ; Ford, 1990 ; Hu et al., 1993 ; 1996 ; Willis et al., 1997). Parallèlement, il a été possible de mettre en évidence l'acidification des sols (Mackereth, 1966 ; Ford, 1990), le changement des conditions redox des sols (Mackereth, 1966 ; Engstrom and Wright, 1984 ; Hu *et al.*, 1993 ; 1996 ; Willis *et al.*, 1997) et les variations des processus d'altération et de podzolisation (Ewing, 2002 ; Ewing and Nater 2002 ; 2003).

D'après ces différentes études, l'hypothèse de reconstruire l'histoire des sols par l'approche sédimentaire semble raisonnable mais la démarche paraît trop fragmentaire pour être reproduite à l'identique dans notre contexte. L'ambition de ce travail est plus vaste puisqu'elle cherche à définir des pédosignatures par l'analyse des sols actuels et à utiliser ces mêmes pédosignatures dans des sédiments de lac afin de reconstruire l'histoire des sols de deux bassins versants ayant *à priori* une histoire de l'occupation humaine différente. Pour résumer, ce travail s'articule autour de trois hypothèses complémentaires :

- l'étude des traits pédologiques des sols actuels de la zone d'étude permet d'identifier des pédosignatures caractéristiques d'un type de fonctionnement de sol, bien que la plupart des facteurs de forçage soient similaires (lithologie, climat, relief).

- l'étude de l'évolution des pédosignatures dans des sédiments lacustres permet de reconstruire l'histoire des sols et en lien avec celle de la végétation.

- les étapes de l'évolution des sols sont contrôlées par les variations des facteurs de forçage et l'on peut mettre en évidence le facteur prédominant.

## 1.4 Démarche

L**a démarche générale** de ce travail s'intéresse aux apports détritiques de sédiments de lac dans le but de reconstruire certains aspects de l'évolution des sols. L'ensemble de ces travaux a été conduit sur deux bassins versants de l'étage subalpin localisé en moyenne Maurienne dans lesquels il existe une dépression pouvant accumuler des sédiments depuis la dernière glaciation. Ces deux bassins versants sont localisés sur un même ensemble lithologique, dans un contexte climatique comparable alors que l'histoire de l'occupation humaine des bassins versants semble, *à priori*, différente (**Chapitre 2**). Ce travail s'inscrit dans les études paléoenvironnementales Holocène effectuées dans la vallée de la Maurienne. Ces études ont eu, entre autres, pour objectifs de reconstruire les dynamiques de végétation et d'étudier les conséquences des paléoincendies holocènes sur le fonctionnement à long terme des écosystèmes (projet CONSECOL). Les données issues de ces travaux seront comparées à nos résultats afin de mieux comprendre les mécanismes et les dynamiques impliqués dans l'évolution des sols.

Une prospection pédologique détaillée a permis la définition de pédosignatures caractéristiques des différents types de sols de la zone d'étude (**Chapitre 3**). Cette partie a fait l'objet d'un article publié dans *Geoderma* (Mourier et al. 2008).

Ensuite, ces mêmes pédosignatures sont testées sur les sédiments lacustro-tourbeux d'un bassin versant dont plusieurs études paleoécologiques ont montré qu'il a probablement été précocement occupé par l'homme (**Chapitre 4**). Cette partie a fait l'objet d'un article soumis à *Journal of Paleolimnology* en mars 2008.

Les mêmes analyses, associées à des analyses spectroscopiques seront ensuite testées sur les sédiments d'un bassin versant *à priori* peu affecté par une colonisation humaine précoce (**Chapitre 5**). Ce long chapitre fera l'objet de deux articles, actuellement en préparation.

Pour finir, une synthèse sera réalisée pour comparer l'évolution des pédosignatures dans les deux bassins versants d'étude (**Chapitre 6**). Différents scénarios de l'évolution des sols au sein de l'écosystème seront proposés. Enfin, la définition des difficultés méthodologiques liées à cette approche nous permettra d'en préciser les perspectives futures.

## 1.5 Références bibliographiques

Alexander, E.B. and Burt, R., 1996. Soil development on moraines of Mendenhall glacier, southeast Alaska. 1. The moraines and soil morphology. Geoderma, 72: 1–17.

Birkeland, P.W., 1999. Soils and Geomorphology. Oxford University Press, New York, 430 pp.

Birks, H.H. and Birks, H.J.B., 2006. Multi-proxy studies in palaeolimnology. Vegetation History and Archaeobotany, 15(4): 235-251.

Bockheim, J.G., 1980. Solution and use of chronofunctions in studying soil development. Geoderma, 24: 71-85.

Chadwick, O.A. and Chorover, J., 2001. The chemistry of pedogenic thresholds. Geoderma, 100(3-4): 321-353.

Collins, A.L. and Walling, D.E., 2004. Documenting catchment suspended sediment sources: Problems, approaches and prospects. Progress in Physical Geography, 28: 159-196.

Cornu, S., 2005. Pédogenèses d'hier et d'aujourd'hui. HDR Thesis. Université d'Orléans, Orléans. 100 pp.

Dearing, J.A., Battarbee, R.W., Dikau, R., Larocque, I. and Oldfield, F., 2006. Human-environment interactions: learning from the past. Regional Environmental Change, 6: 1-16.

Engstrom, D.R. and Wright, H.E.J., 1984. Chemical stratigraphy of lake sediments as a record of environmental change. In: E.Y. Haworth and J.W.G. Lund (Editors), Lake sediments and environmental history. Univ. of Minnesota, Minneapolis, pp. 11-67.

Engstrom, D.R. and Hansen, B.C.S., 1985. Postglacial vegetation change and soil development in southeastern Labrador as inferred from pollen and chemical stratigraphy. Canadian Journal of Botany, 63: 543-561.

Enters, D., 2006. Multiple-dated reconstructions of land-use change and soil erosion during the last 2000 years based on laminated sediments of Frickenhauser See (norther Bavaria). PhD Thesis, University of Bremen. 152 pp.

Ewing, H.A., 2002. The influence of substrat on vegetation history and ecosystem development. Ecology, 83(10): 2766-2781.

Ewing, H.A. and Nater, E.A., 2002. Holocene Soil Development on Till and Outwash Inferred from Lake-Sediment Geochemistry in Michigan and Wisconsin. Quaternary Research, 57(2): 234-243.

Ewing, H.A. and Nater, E.A., 2003. Use of scanning electron microscopy to investigate records of soil weathering preserved in lake sediment. The Holocene, 13(1): 51-60.

Ford, M.S.J., 1990. A 10 000-yr history of natural ecosystem acidification. Ecological Monographs, 60(1): 57-89.

GIEC, 2007. Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième Rapport
d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat. GIEC, Genève, Suisse, 103 pp.

Hu, F.S., Brubaker, L.B. and Anderson, P.M., 1993. A 12 000 year record of vegetation change and soil development form Wien Lake, central Alaska. Canadian Journal of Botany, 71: 1133-1142.

Hu, F.S., Brubaker, L.B. and Anderson, P.M., 1996. Boreal ecosystem development in northwestern Alaska Range since 11,000 yr B.P. Quaternary Research, 45: 188-201.

Johnson, D.L. and Watson-Stegner, D., 1987. Evolution model of pedogenesis. Soil Science, 143(5): 349-366.

Johnson, D.L., Keller, E.A. and Rockwell, T.K., 1990. Dynamic pedogenesis: new views on some key soil concepts, and a model for interpreting Quaternary soils. Quaternary

Research, 33: 306-319.
Lavorel, S. and Garnier, E., 2002. Predicting changes in community composition and ecosystem functioning from plant traits: revisiting the Holy Grail. Funct. Ecol., 16: 545-556.
Legros, J.P., 1992. Soils of Alpine mountains. In: I.P. Martini and W. Chesworth (Editors), Weathering, Soils and Paleosols. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 155-181.
Mackereth, F.J.H., 1966. Some chemical observations on post-glacial lake sediments. Philosophical transactions of the royal society, 250: 165-213.
Motha, J.A., Wallbrink, P.J., Hairsine, P.B. and Grayson, R.B., 2002. Tracer properties of eroded sediment and source material. Hydrological Processes, 16(10): 1983-2000.
Mourier, B., Poulenard, J., Chauvel, C., Faivre, P. and Carcaillet, C., 2008. Distinguishing subalpine soil types using extractible Al and Fe fractions and REE geochemistry. Geoderma, 145(1-2): 107-120.
Pennington, W., 1986. Lags in adjustment of vegetation to climate caused by the pace of soil development. Evidence from Britain. Plant Ecology, 67(2): 105-118.
Phillips, J.D., 1999. Earth surface systems: complexity, order, and scale. Blackwell Publishers, Oxford, 180 pp.
Schaetzl, R.J. and Anderson, S., 2007. Soils: genesis and geomorphology. Cambridge Univesity Press, 832 pp.
Violle, C., Navas, M., Vile, D., Kazakou, E., Fortunel, C., Hummel, I. and Garnier, E., 2007. Let the concept of trait be functional! Oikos, 116(5): 882-892.
Wilding, L.P., 1994. Factors of soil formation: contributions to pedology. Soil Sci. Soc. Am. Spec. Publ., 33: 15-30.
Willis, K.J., Braun, M., Sümegi, P. and Toth, A., 1997. Does soil change cause vegetation change or vice versa? A temporal perspective from Hungary. Ecology, 78(3): 740-750.
Yaalon, D.H., 1971. Soil-forming intervals in time and space. In: D.H. Yaalon (Ed.), Paleopedology, Jerusalem, Israel University Press, pp. 29-39.

# CHAPITRE 2

# SITES D'ETUDE ET MATERIELS ET METHODES

## 2.1 Description des sites d'étude

### *2.1.1 Contexte Géographique*

#### 2.1.1.1 Cadre géographique général

Située dans les Alpes françaises du Nord, la Maurienne correspond à la vallée de l'Arc qui délimite la limite sud du massif de la Vanoise et du massif du Grand Arc. D'un point de vue bioclimatique, cette vallée délimite les Alpes Méditerranéennes au sud et les Alpes tempérées au Nord. Ce secteur des Alpes a fait l'objet de plusieurs études parmi lesquelles on citera les travaux précurseurs d'Onde (1938) et de Blanchard (1943) qui traitent à la fois du milieu physique des Alpes occidentales mais aussi de l'organisation et du fonctionnement des sociétés traditionnelles.

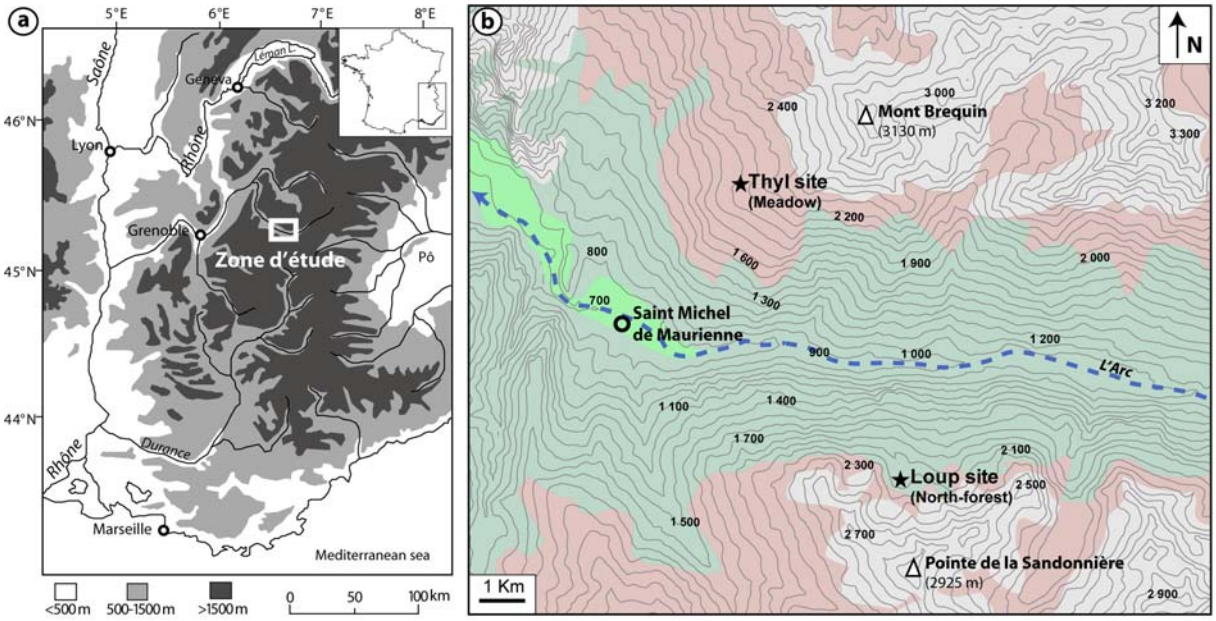



**Figure 2.1 Localisation de la zone d'étude dans les Alpes franco-italiennes (a) et carte détaillée (équidistance des courbes de niveau de 100 m) de l'amont de la moyenne Maurienne avec indication des sites d'étude (b).**

La moyenne Maurienne correspond à la partie médiane de la vallée (Figure 2.1), entre le bassin de la Chambre (450 m) et Modane (1057 m). Les sites d'étude se localisent autour de St Michel de Maurienne (707 m), partie amont de la moyenne Maurienne sur les versants adret et ubac. Dans ce secteur, la vallée est orientée est-ouest, les deux versants sont donc

orientés nord et sud et appelés respectivement ubac[1] et adret. La rive droite est surplombée par le Mont Brequin (3135 m), la rive gauche par la pointe de la Sandonnière (2925 m, figure 2) et un peu plus au sud, le mont Thabor (3178 m). Au nord de la zone d'étude, de l'autre côté du Mont Brequin et du col des Encombres (2325 m) se trouve la zone périphérique du Parc National de la Vanoise et le célèbre domaine skiable des trois vallées.

#### 2.1.1.2 Présentation des sites d'étude

Le choix des sites d'étude a été limité par plusieurs contraintes. En effet, il a fallu trouver des sites appartenant à la même formation géologique (voir ci-après), dans des conditions géomorphologiques et altitudinales comparables. De plus, en fonction de l'objectif initial de ce travail, les sites d'étude doivent contenir un système d'archivage sédimentaire suffisamment ancien pour couvrir plusieurs milliers d'années. C'est surtout ce dernier critère qui a dirigé le choix des sites d'étude au sein de la moyenne Maurienne.

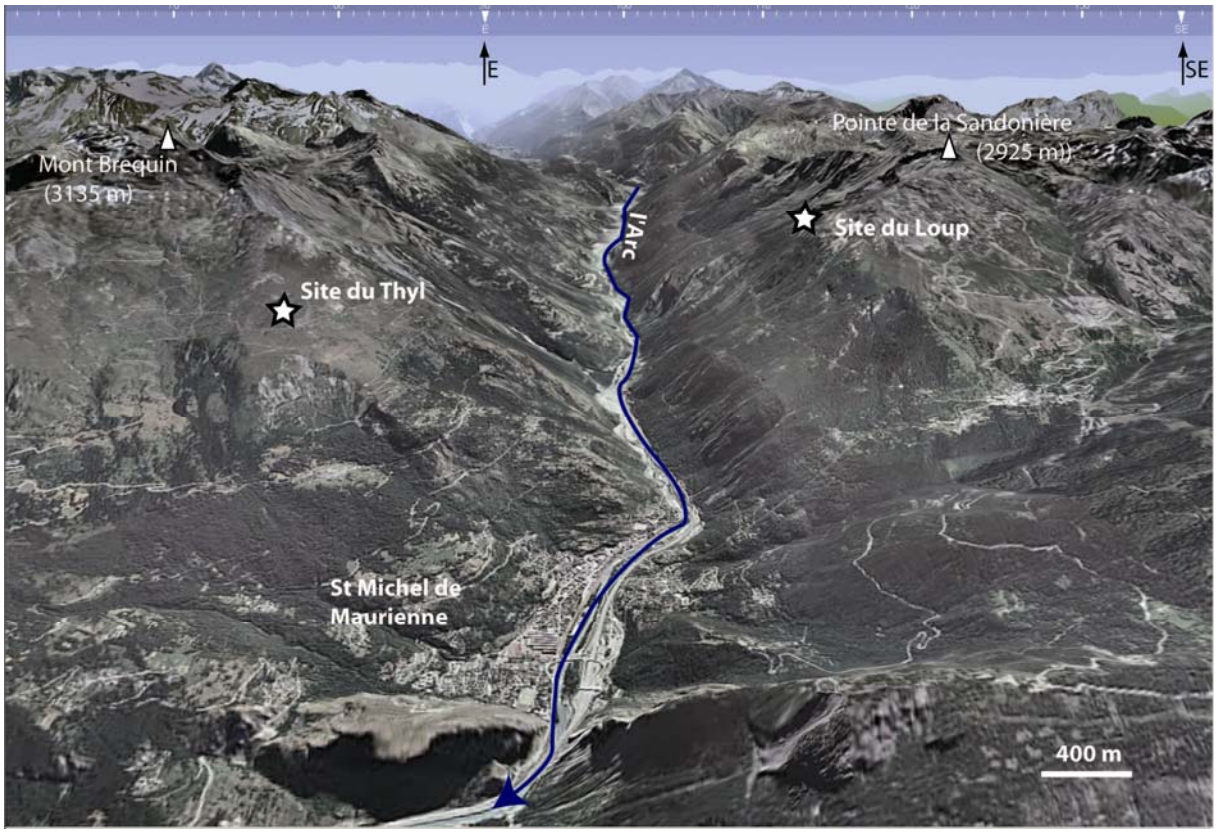



**Figure 2.2 Localisation de l'amont de la moyenne Maurienne et des sites d'étude. Vue aérienne 3D extraite de PhotoExploreur © IGN.**

[1] « Envers » pour ubac dans le dialecte roman local et « endroit » pour l'adret.

Ainsi, les deux sites d'étude appartiennent à l'étage subalpin supérieur : entre 2000 et 2200 m selon les limites distinguées par Ozenda (1985). Le site du Thyl (2035 m) est localisé sur la commune de Saint Michel de Maurienne sur le versant Ouest du Mont Brequin (Figure 2.2). La zone du Thyl et le lac du Thyl (sans appellation officielle, aussi appelé « pré Bérard ») ont fait l'objet de plusieurs études préalables concernant la pédoanthracologie et la palynologie (voir paragraphe histoire et paysages) qui nous permettent de disposer d'informations de départ sur les paléovégétations du secteur d'étude. Le site du lac du Loup (2032 m) est localisé sur la commune d'Orelle, sur le versant nord de la pointe de la Sandonière (2925 m).

### *2.1.2 Contexte géologique*

#### 2.1.2.1 Cadre géologique régional

Le soubassement géologique est constitué par les formations schisto-gréseuses du Houiller qui, dans la zone d'étude, s'étendent de St Michel de Maurienne à Modane. Ces formations constituent les « nappes briançonnaises » qui affleurent sur une large bande orientée nord-sud dans presque toutes les Alpes (Figure 2.3).

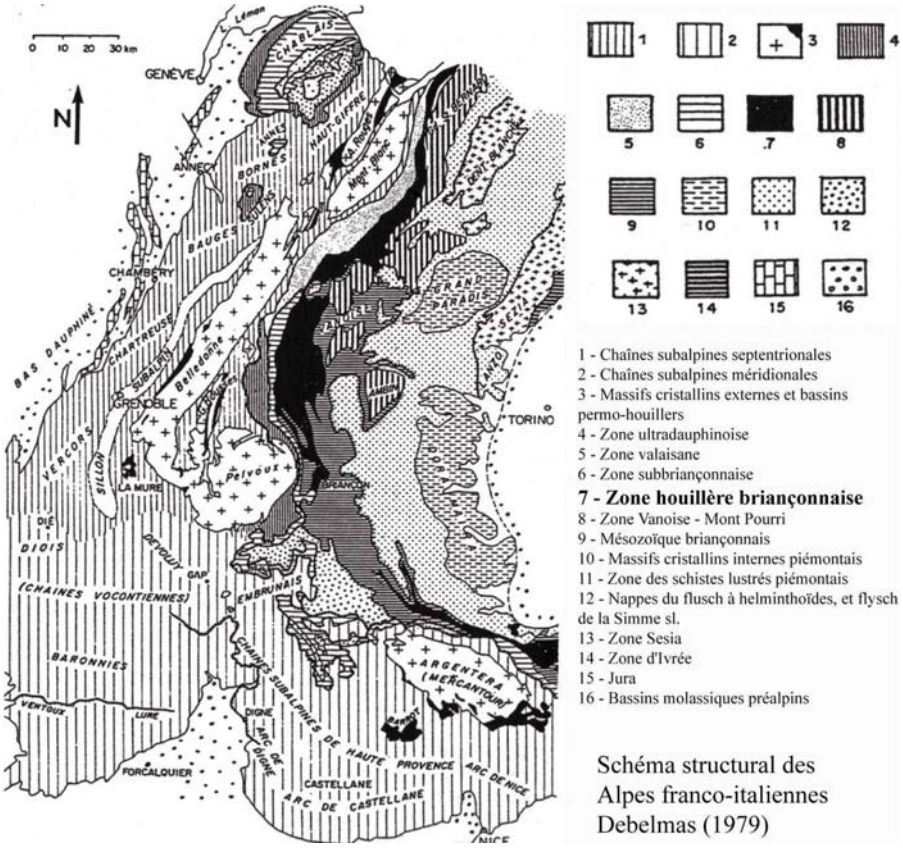



**Figure 2.3 La zone houillère briançonnaise (en noir) dans les Alpes franco-italiennes. Schéma structural modifié d'après Debelmas (1979).**

Elles peuvent atteindre jusqu'à 15 km de large dans la zone d'étude. La zone Houillère briançonnaise comprend deux ensembles stratigraphiques mal délimités cartographiquement et n'étant que rarement affleurants en raison de nombreux glissements de terrain et dépôts d'origine glaciaire (Martin-Cochet, 1984).

#### 2.1.2.2 Géologie locale du secteur d'étude

D'après la carte géologique de Debelmas et al. (1989) les deux sites d'étude se situent sur des matériaux glaciaires recouvrant la série du houiller du briançonnais (Figure 2.4). Cette formation comprend deux ensembles :

- le houiller stérile (ou grès de la Praz) : ensemble le plus ancien de la série est constitué de grès arkosique en bancs souvent puissants (10 à 50 mètres) alternant avec des schistes noirs micacés et contenant quelques lentilles conglomératiques à galets surtout quartzeux. Il affleure dans la vallée de l'Arc entre Sodière et Fourneaux grâce à un vaste anticlinal déversé vers l'est.

- le houiller productif enveloppe l'anticlinal du houiller stérile. C'est un ensemble surtout gréseux avec des bancs massifs de quelques mètres à 10-30 mètres d'épaisseur qui alternent avec des schistes noirs. Les conglomérats sont absents. Les veines de charbon (quelques centimètres à 1-2 mètres) sont relativement nombreuses, surtout en partie supérieure de la formation. Elles furent abondamment exploitées par les paysans jusqu'au milieu du 20$^{ème}$ siècle. L'alternance des faciès influence le modelé des versants. Dans les roches dures à faciès gréseux, le jeu des fissures (influencé par le gel) entraîne la formation de crêtes déchiquetées instables et de chaos de gros blocs. Dans les roches à faciès schisteux, les éboulis plus fins dominent (Martin-Cochet, 1984).

Ces formations géologiques se retrouvent très fréquemment recouvertes d'un manteau morainique wurmien (till) sans formes propres et souvent couvert par la végétation. Les formes périglaciaires tels que les glaciers rocheux, moraines frontales ou latérales sont aussi très fréquentes dans toutes les parties hautes des reliefs et constituent des objets facilement

identifiables dans l'espace. La signification climatique de ces formes est en général interprétée comme la décrépitude des glaciers.

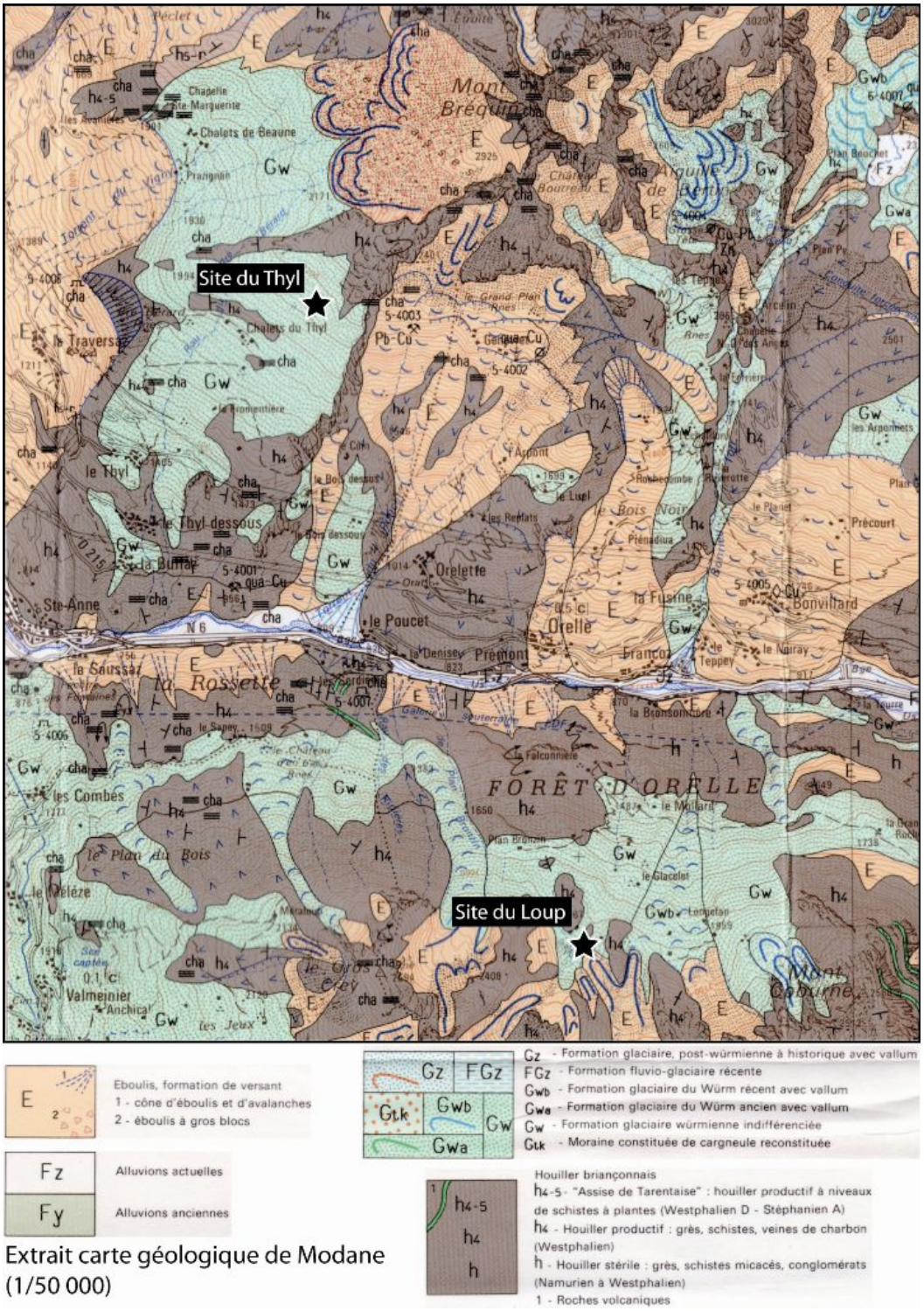



**Figure 2.4 Extrait de la carte géologique de Modane (1/50000) couvrant la zone d'étude**

### 2.1.2.3 Faciès principaux du Houiller productif ($h_4$)

Retenons pour notre étude que les matériaux parentaux des sites d'étude sont sur la formation du houiller productif ($h_4$), caractérisée par des schistes noirs et des grès, voire des veines de charbon. La figure 5 expose des photographies, prises au microscope en lumière naturelle et polarisée, des 2 faciès principaux rencontrés sur cette formation. Le faciès schiste noir (Figure 2.5a) est un ensemble dont le métamorphisme varie en fonction de la localité d'échantillonnage. Le rubanement observé correspond aux lamines sédimentaires. Les principaux minéraux observés sont le quartz, le mica blanc (muscovite) et le graphite. L'abondance relative de ces minéraux varie en fonction du rubanement. D'autres minéraux, telles que la calcite et l'albite (feldspath sodique), sont observés en concentrations plus faibles. La matrice a une structure plus fine et est constituée de minéraux ayant recristallisé suite au métamorphisme Alpin. Les lames minces du faciès grès arkosique (Figure 2.5b) sont constituées de minéraux déformés de grandes tailles ainsi que d'une matrice à structure fine. On observe de gros grains de quartz, des micas (muscovite et biotite) et du graphite dont l'abondance relative décroît en fonction de l'ordre de présentation. Des micro-grains de quartz et de mica recristallisés suite au métamorphisme composent la matrice. Des feldspaths potassiques et de l'albite sont présents avec une abondance relative inférieure à 5 %. Il est aussi possible d'observer des inclusions de graphite dans les minéraux de quartz et de feldspath.

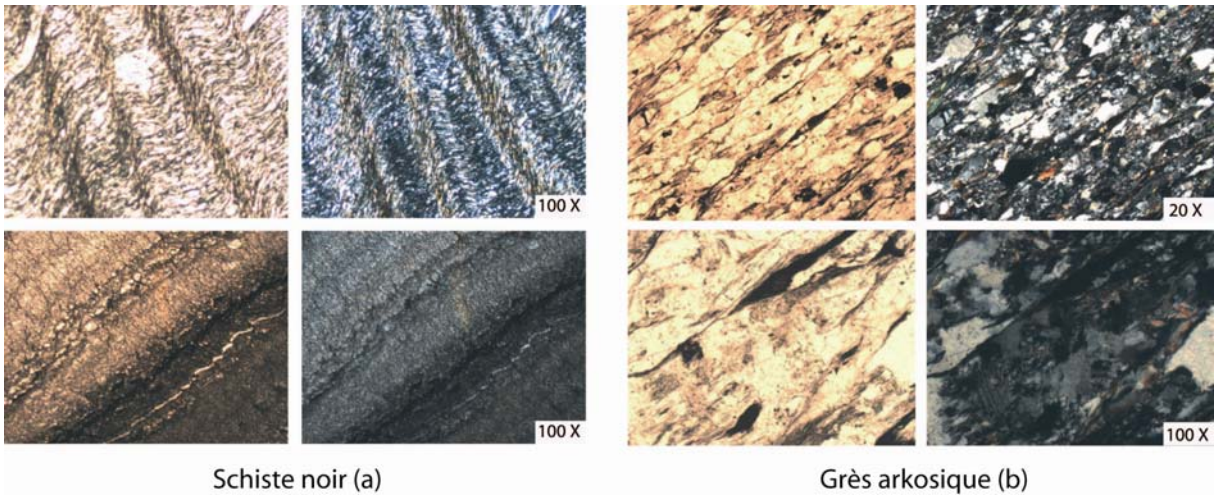



**Figure 2.5 Photographies de lames minces des deux faciès principaux rencontrés sur la formation du houiller productif ($h_4$). Chaque lame est présentée en lumière naturelle et en lumière polarisée.**

### *2.1.3 Contexte climatique*

#### 2.1.3.1 Fluctuations climatiques à l'échelle du postglaciaire

Dans les Alpes, le Postglaciaire couvre les périodes Tardiglaciaire et Holocène ce qui correspond aux dix huit derniers millénaires. Il a été prouvé que les grandes fluctuations climatiques ont affecté la succession des événements paléobotaniques et morphodynamiques dans les Alpes. Par conséquent, les sols formés à partir du Postglaciaire ont aussi subi des transformations, imputables au climat. La définition des grandes phases du climat est essentielle et constitue une variable majeure pour l'évolution des sols. La figure 2.6 résume les principales étapes de l'évolution climatique dans les Alpes. Elle intègre la courbe $\delta^{18}O$ des précipitations reconstruite à partir de mesures $\delta^{18}O$ effectuées sur les ostracodes du Lac Ammersee, au pied des Alpes allemandes (von Grafenstein et al., 1999). Par ailleurs, cette figure intègre l'anomalie des températures moyennes annuelles (TANN) pour la partie centre-Ouest de l'Europe (CW) qui comprend les Alpes du Nord. Ces données ont été reconstruites à partir de données palynologiques de la *European pollen database* (EPD) et couvrent une période d'environ 12000 ans (Davis et al., 2003). La courbe théorique de fluctuation des langues glaciaires par rapport à la position actuelle est basée sur la synthèse des observations et datations de moraines des Alpes. Elle a été gracieusement fourni par Sylvain Coutterand et se rapporte à des données publiées [Mayr, (1969) ; Maisch (1981) ; Wetter (1987) ; Magny (1995) et Holzhauser et al. (2005)]. La figure intègre aussi les subdivisions chronologiques (chronozones de Firbas) pour comparaison (Berger, 1992 ; Magny, 1995).

Durant le Tardiglaciaire, le Dryas moyen est caractérisé par un climat plutôt chaud et humide relativement similaire à l'actuel (Figure 2.6). Ensuite, la période du Dryas récent contraste fortement avec une diminution brutale des températures et des précipitations et une avancée importante des glaciers ayant pour conséquence un climat froid et probablement sec. Les températures moyennes annuelles sont considérées comme inférieures de 3°C par rapport à celles aujourd'hui suivant la courbe TANN de Davis et al. (2003). A partir de 11500 ans Cal. BP, on observe un réchauffement généralisé du climat et un retrait des glaciers, caractéristiques du début de l'Holocène. Les périodes Préboréal et Boréal sont caractérisées par une poursuite du réchauffement climatique qui atteint son paroxysme durant l'optimum climatique (chronozones Atlantique récent et ancien). Cette période, aussi appelée optimum thermique Holocène, est connue pour être la plus chaude de l'Holocène avant le XXIè siècle.

Les langues glaciaires sont minimales, voire inférieure au XXè siècle. A partir du Subboréal, les températures moyennes annuelles ont tendance à diminuer légèrement.

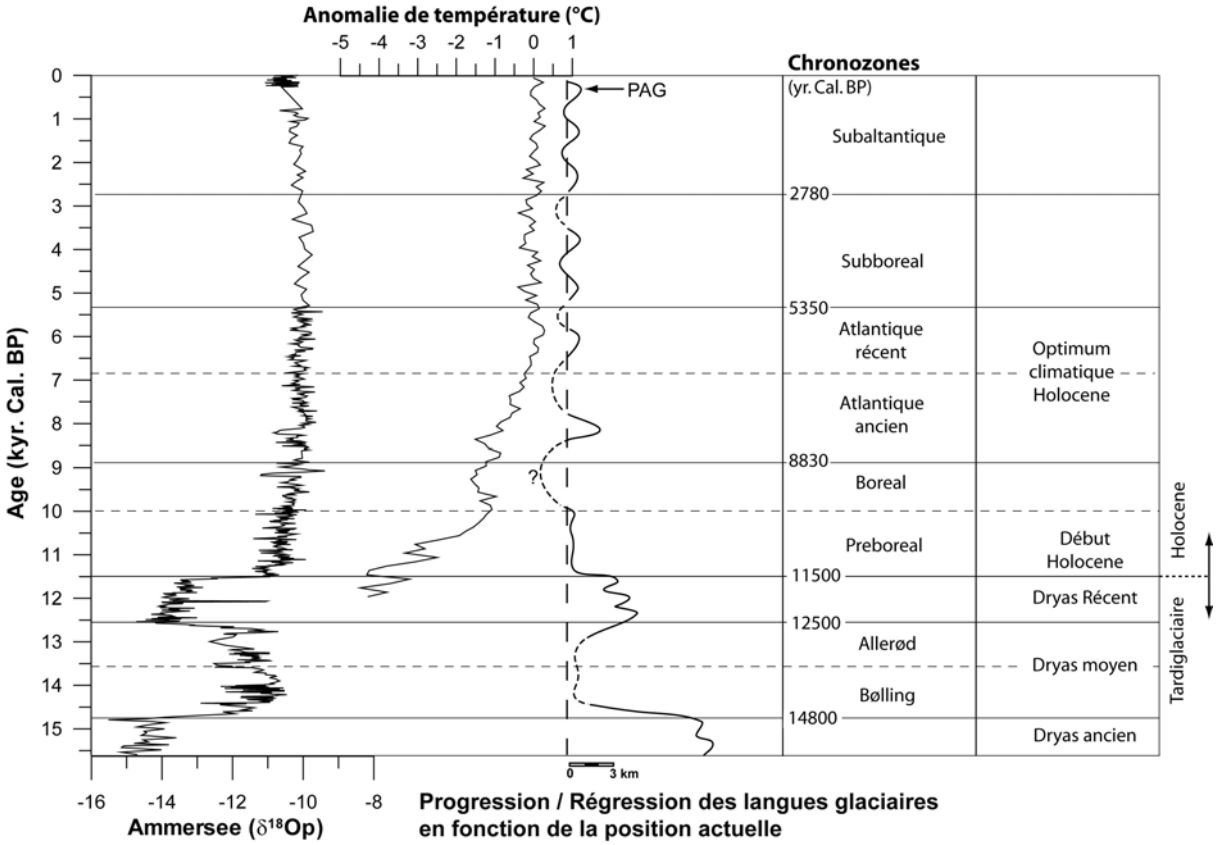



**Figure 2.6 Résumé des principales étapes des fluctuations climatiques et des langues glaciaires dans les Alpes pendant le postglaciaire. L'évolution de la courbe $\delta^{18}O$ (von Grafenstein et al., 1999) des précipitations reconstruite à partir de mesures $\delta^{18}O$ effectuées est comparée à celle de l'anomalie des températures moyennes annuelles dans le secteur centre Ouest de l'Europe (Davis et al., 2003). Les chronozones de Firbas (1948) ainsi que les principales périodes climatiques sont indiquées. Les âges sont donnés en années calibrées BP. La courbe de fluctuation des langues glaciaires a gracieusement été mise à disposition par Sylvain Coutterand.**

### 2.1.3.2 La moyenne Maurienne, un pôle de sécheresse Alpin?

En règle générale, les précipitations moyennes annuelles diminuent d'Ouest en Est à altitude égale dans les Alpes du Nord (Fournier, 1985). Cet effet de continentalité n'est pas vraiment constaté dans la Maurienne quand on observe une carte des isohyètes annuelles des Alpes (Gaussen, 1951 ; Blanchard, 1956) : dans les Alpes, la Maurienne est une zone à précipitations déficientes. De plus, c'est en moyenne Maurienne que l'on observe le creux pluviométrique le plus important (Bartoli, 1966). La chaîne de Belledonne et les massifs de la basse Maurienne interceptent les précipitations d'Ouest alors que les sommets de haute Maurienne interceptent les pluies padanes venant d'Italie et entraînées par la Lombarde. Par conséquent, la moyenne Maurienne a hérité de l'appellation "pôle de sécheresse mauriennais".

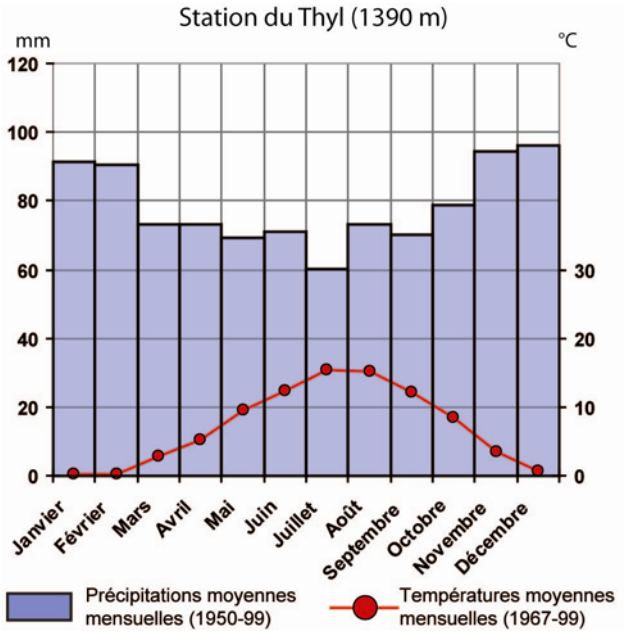



**Figure 2.7 Diagramme ombrothermique du Thyl (1360 m) : moyennes mensuelles des précipitations entre 1950 et 1999 et des températures entre 1967 et 1999 (données météofrance).**

Le diagramme ombrothermique de la station du Thyl (1360 m) est présenté Figure 2.7. Grossièrement, les précipitations moyennes annuelles sont de 947±184 mm (1950-1999) pour la station du Thyl (1360 m) tandis que les températures moyennes annuelles n'excèdent pas 7,1±0,6 °C (1967-1999). Le nombre de cycles gel/dégel est supérieur à 100 par an au-dessus de 1200 m (Martin-Cochet, 1984). L'action destructrice de ce processus n'a d'effet qu'en automne et au printemps du fait du rôle de protection du manteau neigeux. Cette description générale du climat se trouve fortement nuancée en fonction de l'exposition des versants puisque la vallée de la Maurienne a une direction générale Est-Ouest. On conçoit donc que la xéricité soit exacerbée sur les versants exposés sud.

#### 2.1.3.3 Quelques aspects climatiques de la zone subalpine en moyenne Maurienne

D'après des estimations théoriques liées à des corrélations altitude/température, Feltgen-Didier (1998) estime une température moyenne annuelle de 4°C à 2000 m et de 1,5°C à 2500 m. Ces estimations paraissent relativement raisonnables quand on les compare à la température moyenne annuelle de 2,9°C mesurée au barrage de Bissorte (2120 m) entre 1949 et 1955 (Bartoli, 1966). Les jours de gel sont en moyenne au nombre de 200 par an à 2000 m d'altitude dans les Alpes du Nord, la période de gel augmentant de 6 jours tous les 100 m

(Rovera, 1990). Sur la station du Thyl (1360 m), le nombre de jours de gelée pour la période de 1965 à 1976 était de 142 en moyenne par an. Le nombre de jours de gel est supérieur à 20 de décembre à mars alors qu'il est nul de juin à août. Fournier (1985) a calculé une période végétative (nombre de jours dont la moyenne thermique est > à 5°C) de 209 jours au Thyl, 205 jours à Valmeinier (1450 m) et 197 jours à Valloire.

Concernant les précipitations, il n'existe que peu de données disponibles à l'étage subalpin de la zone d'étude. En corrigeant les précipitations moyennes annuelles au barrage de Bissorte apparemment sous-estimées durant la période 1948-1958, Bartoli (1966) obtient une valeur moyenne de 1000 mm (auparavant estimée à 865 mm). Quelles que soient les réserves que l'on puisse émettre sur ces chiffres anciens, il apparaît que les précipitations vers 2000 – 2200 m restent faibles puisqu'elles ne dépassent pas 1000 – 1100 mm.

Des observations plus récentes rapportées du poste météorologique EDF du barrage de Bissorte (2120 m) renseignent grossièrement (il n'y a pas de variance) sur plusieurs aspects liés aux précipitations et aux températures (Contini et Lavarelo, 1982):

- nombre de jours d'enneigement : 216
- nombre de jours de chutes de neige : 72
- nombre de jours de gel : 205
- température moyenne annuelle : 3°C
- température moyenne du mois de janvier ; -7°C
- température moyenne du mois de juillet ; 10°C

A titre de comparaison, Vacher (1971) obtient une moyenne de 179 jours de neige par an à 2000 mètres d'altitude en utilisant une équation mettant en relation altitude et durée du manteau neigeux.

Ainsi, on peut conclure que la zone d'étude constitue un pôle de sécheresse quand on le compare à des zones préalpines comme St Hilaire-du-Touvet par exemple (précipitations moyennes annuelles de 1665 mm à 1130 m). Ce pôle d'aridité explique en partie le régime important des gelées, le réchauffement rapide du printemps et surtout les fortes variations journalières des températures (Bartoli, 1967). La Maurienne et plus particulièrement la moyenne Maurienne est considérée comme une des vallée les plus sèches de l'arc alpin derrière le pôle de sécheresse de Briançon et du Valais en Suisse (Braun-Blanquet 1961).

### *2.1.4 Contexte géomorphologique*

#### 2.1.4.1 Site du Thyl

##### *2.1.4.1.1 Versant Ouest du Mont Brequin*

La partie centrale du versant est déprimée du fait d'une déformation gravitaire profonde de versant (Philip Deline, communication personnelle). L'étude géomorphologique du versant Ouest du Mont Brequin (3130 m) a permis de mettre en évidence deux grands types de formations (Figure 2.8).

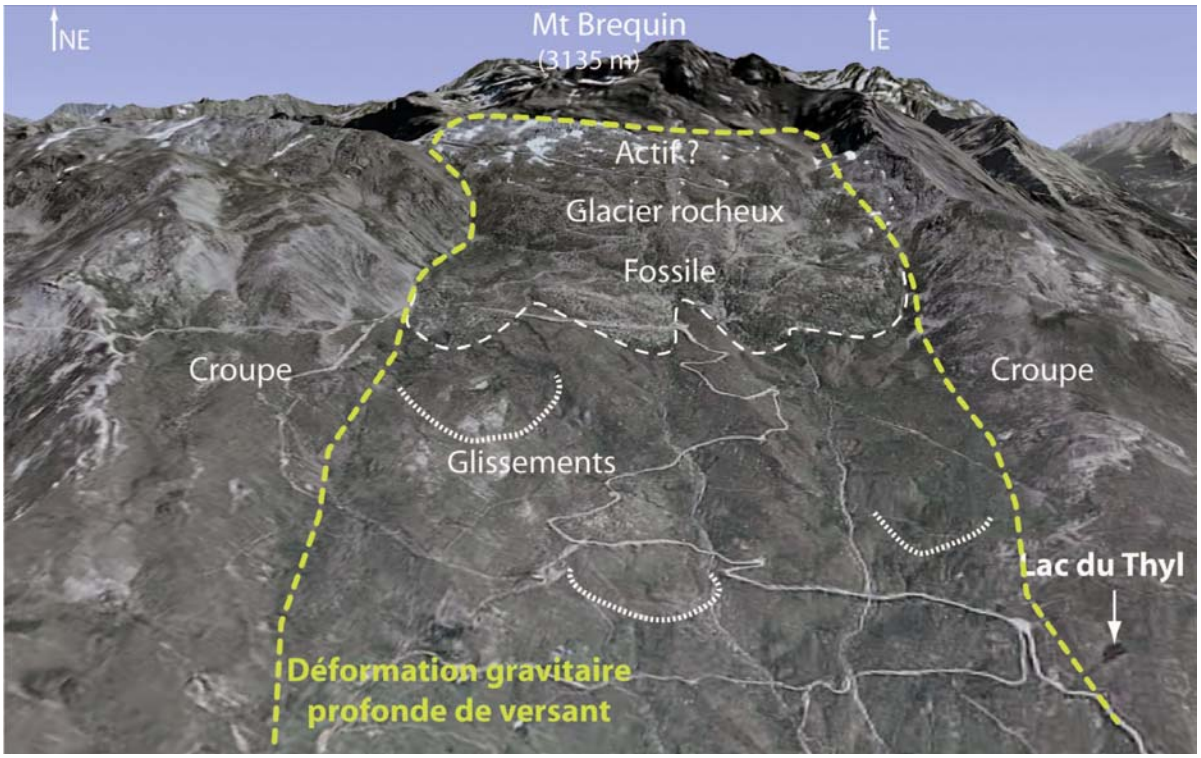



Figure 2.8 Géomorphologie synthétique du versant Ouest du Mt Brequin, site du Thyl. Vue aérienne 3D extraite de PhotoExploreur © IGN.

- Dans la partie amont, le secteur « les Casses » (au sens toponymique d'éboulis, terrain plein de pierres, chaos de rochers) présente des bourrelets étendus sur plus d'un km. Ils constituent un glacier rocheux fossile qui peut être délimité très distinctement à partir des photographies aériennes et de la carte topographique au 1 : 25 000. Un glacier rocheux est une langue de blocs, cimentée par de la glace interstitielle lorsqu'il est actif. La présence d'un front raide et d'une topographie chaotique avec des bourrelets à convexité tournée vers l'aval sont caractéristiques. Les matériaux détritiques de ces formes périglaciaires sont très hétérométriques. Les blocs de taille submétrique à métrique prédominent en surface. La majeure partie de la superficie de ces formes est recouverte de végétation. Un glacier rocheux

actif flue (du fait de la glace interstitielle) très lentement, mais cette vitesse de déplacement reste suffisante pour que la surface des glaciers rocheux soit dépourvue de végétation. Le glacier rocheux des Casses est fossile car la couverture végétale occupe la quasi-totalité de sa superficie. Par contre, il n'est pas impossible que persistent de petits secteurs actifs au pied de l'escarpement rocheux du Mont Brequin.

- La partie aval du versant présente des dépôts glaciaires très peu délimités dans l'espace, de même pour les formations périglaciaires. Le peu de structure générale des courbes topographiques montre que cette partie a fait l'objet de nombreux transferts de matière amont / aval dont l'origine serait liée à des phénomènes de glissements (Figure 2.8). Par contre, l'observation d'affleurements ou de fosses pédologiques a permis de constater la présence de dépôts glaciaires hétérométriques (tills) composés d'argiles, de silts, de sables et de débris plus grossiers (des galets jusqu'aux blocs). Ces dépôts sans formes bien délimitées dans l'espace recouvrent la majeure partie du versant. Ces dépôts de till ont généralement une épaisseur comprise entre 0,5 et plusieurs mètres, ce sont des débris rocheux non triés et non stratifiés transportés par un glacier.

##### *2.1.4.1.2 Origine présumée du lac du Thyl*

Le lac du Thyl (45°14'25.9"N, 06°29'57.7"E) est une petite dépression d'environ 1300 $m^2$ localisée au pied d'une croupe. Le bassin versant contributif est de petite taille puisqu'il n'est pas plus grand que 3 ha (0,03 $km^2$). L'origine de la formation de cette dépression reste difficile à appréhender :

- Hypothèse 1 : la morphologie de la dépression a été surcreusée par des glaciers formant un petit ombilic, ensuite recouvert de till.
- Hypothèse 2 : la morphologie de cette dépression est expliquée par le dépôt d'une moraine latérale au contact de la croupe favorisant l'installation d'un lac. L'apport en eau du lac serait actuellement d'origine souterraine. Cette hypothèse semble la plus vraisemblable au regard de l'analyse morphologique de la carte IGN et de la photographie de la figure 2.9.

Au niveau de l'exutoire actuel de cette mare tourbeuse, nous avons observé la présence d'un muret de pierre de 70 cm de hauteur, probablement mis en place dans l'objectif d'augmenter la tranche d'eau pour le bétail. La date de construction du muret n'est pas connue mais semble préhistorique au regard des analyses palynologiques (Genries et al., sous presse).

**Figure 2.9 Origine de formation du lac du Thyl selon l'hypothèse 2.**

### 2.1.4.2 Site du Loup

#### *2.1.4.2.1 Description géomorphologique du versant Nord de la Pointe de la Sandonière*

La partie amont du bassin versant du lac du Loup est caractérisée par un ancien cirque glaciaire, au sein duquel, on observe un glacier rocheux fossile en partie recouvert de végétation et de matériaux hétérométriques résultant d'éboulements et d'avalanches (Figure 2.10). Dans la partie aval du bassin versant, plusieurs formes périglaciaires sont observables. Les blocs formant un cordon bas au pied de la pente du versant Est seraient liés à des dépôts gravitaires assistés par la présence de neige. En effet, on peut supposer que durant le Petit Age Glaciaire (PAG), ce versant était probablement recouvert d'un névé durant une grande partie de l'année. Les blocs détachés des escarpements rocheux glissent sur le névé et s'accumulent sur la marge de celui-ci. Ce cordon résultant de déplacements gravitaires assistés par la présence de neige constitue un *protalus rampart* (Philip Deline, communication personnelle). Un second *protalus rampart* est présent immédiatement à l'amont du premier, probablement formé après le PAG (Figure 2.10). A l'Est, on observe la présence de nombreuses langues de glaciers rocheux fossiles, partiellement recouvertes de végétation. Comme pour le site du Thyl, les prospections pédologiques et l'analyse des photos aériennes ont mis en évidence la présence de dépôts de matériaux hétérométriques venant napper le *substratum* rocheux. Dans la plupart des cas, ces dépôts de tills qui ne dépassent pas 2 m d'épaisseur constituent le matériau parental des sols.

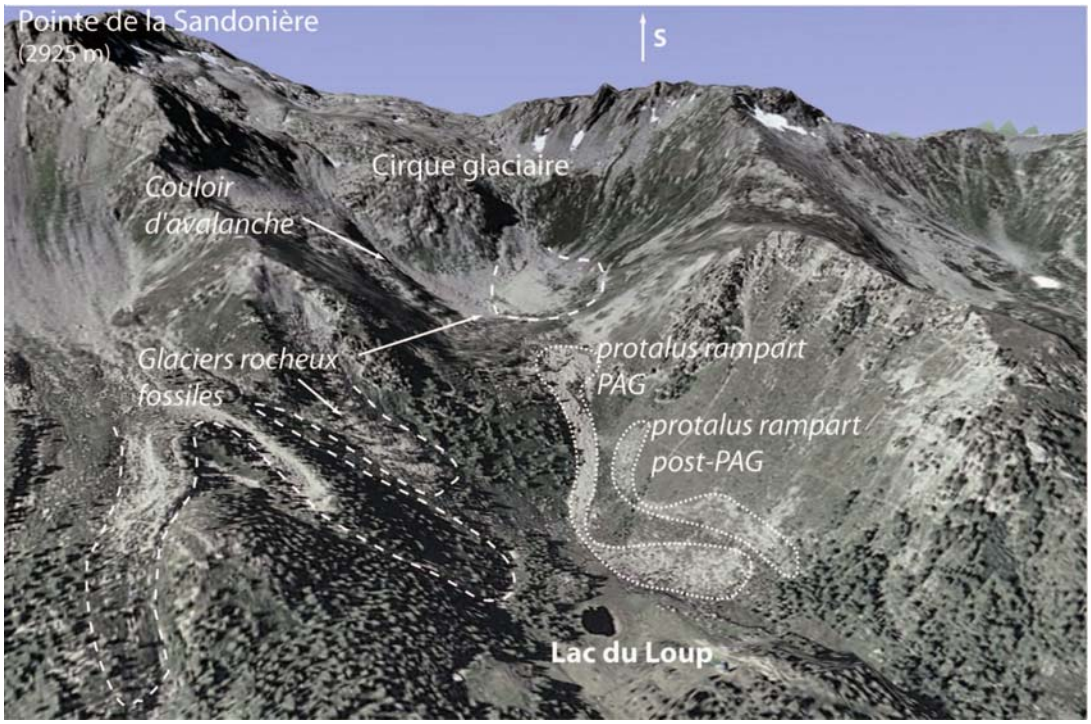



**Figure 2.10 Géomorphologie synthétique du site du Loup. Vue aérienne 3D extraite de PhotoExploreur © IGN.**

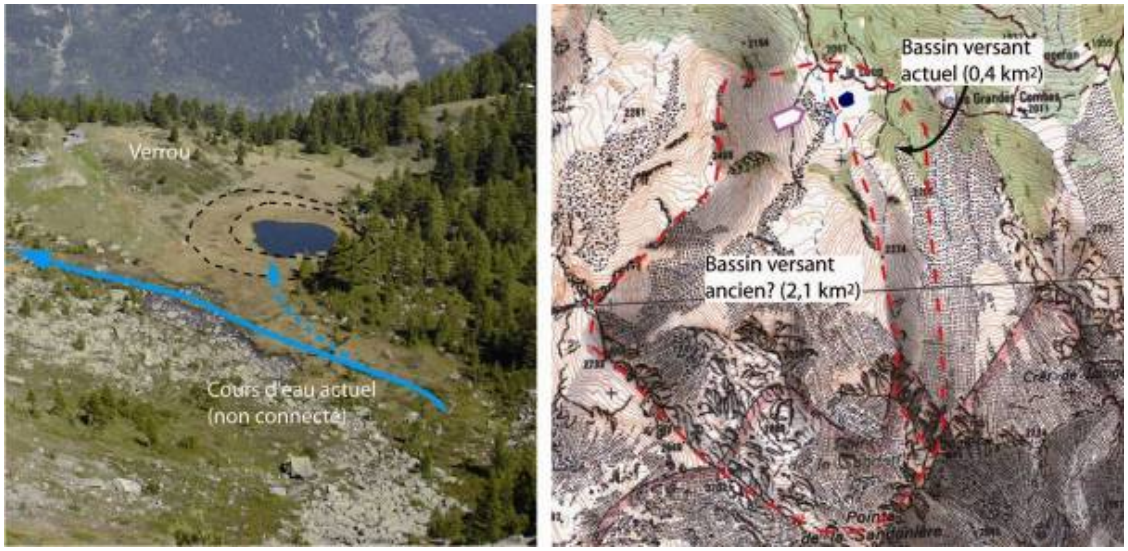



**Figure 2.11 (a) Photographie du lac du Loup dans son environnement actuel avec différents stades de colonisation de la végétation hydrophile. (b) Bassin versant actuel et passé du lac du Loup. La flèche pointe l'angle de vue de la photographie de gauche.**

#### *2.1.4.2.2 Origine présumée du Lac du Loup*

Le lac du Loup (45°11'15"N – 06°32'16"E) a une surface actuelle de 2650 m$^2$.Il est localisé dans un petit ombilic glaciaire. L'origine de la formation de ce lac est plus classique que celle observée au lac du Thyl : la dépression accueillant le lac résulterait d'un surcreusement glaciaire. En effet, le substratum rocheux observé en aval du lac constitue un verrou glaciaire, le lac se développant dans le petit ombilic en amont. Le bassin versant topographique du lac du Loup occupe actuellement 40 ha (0,4 km$^2$). Compte tenu de la

présence d'un certain nombre de cours d'eau temporaires qui disparaissent dans l'environnement immédiat du lac, il est probable que le bassin versant topographique ne soit pas le bassin versant hydrologique. Une partie des apports en eau du lac serait donc actuellement d'origine souterraine, ce qui n'est pas étonnant sachant que le substratum rocheux est couvert de tills, très perméables. De plus, on doit noter la présence d'un cours d'eau permanent passant à une vingtaine de mètres à l'Ouest du lac (Figure 2.11a). Ce cours d'eau, légèrement en aval du lac, draine un bassin versant de 210 ha (2,1 $km^2$), dont le point culminant est la pointe de la Sandonière (2925 m). A l'origine, le bassin versant contributif du lac pouvait intégrer ce grand bassin versant (Figure 2.11b). L'atterrissement progressif de la dépression par colonisation de la végétation a eu pour conséquence la diminution de la taille du bassin versant jusqu'à ses limites actuelles, par effet de barrière. Il n'est pas impossible que la contribution du grand bassin versant puisse fonctionner encore ponctuellement lors d'événements climatiques intenses.

#### 2.1.4.3 Comparaison des caractéristiques principales des deux lacs étudiés

**Tableau 2-1 Caractéristiques géographiques, physiques et chimiques des deux lacs étudiés**

| | **Lac du Thyl** | **Lac du Loup** |
|---|---|---|
| **Localisation géographique** | 45°14'26"N; 6°29'58"E | 45°11'15"N; 6°32'16"E |
| **Type de dépression** | Mare tourbeuse "gouille" | Lac avec eau libre ceinturé d'une végétation hygrophile |
| **Altitude du lac** | 2038 m | 2032 m |
| **Diamètre maximal** | 47 m | 60 m |
| **Superficie du lac** | 0,13 ha (1300 $m^2$) | 0,26 ha (2650 $m^2$) |
| **Profondeur de la tranche d'eau** | ~ 50 cm | 150 cm |
| **Superficie du bassin versant** | < 3 ha (0,03 $km^2$) | Actuel: 40 ha (0,4 $km^2$)<br>Ancien: 210 ha (2,1 $km^2$) |
| **Altitude maximal du bassin versant** | 2150 m | Actuel: 2520 m<br>Ancien: 2925 m |
| **pH** | 6,2±2 | - |
| **Conductivité (µs/cm)** | 107.4±15.6 | 518 |
| **Carbone Organique Dissous (COD - mgC/L)** | 10,1± | 6,14 |
| **$PO_4$ (µg/L)** | 2 | 3 |
| **$NO^{3-}$ (µg/L)** | 2,4 | 6 |
| **Statut trophique** | Oligotrophe | Oligotrophe |

D'après les analyses chimiques de l'eau des lacs, ces derniers peuvent être globalement classés comme étant oligotrophes voir ultra-oligotrophes.

### *2.1.5 Paysages et Histoire*

#### 2.1.5.1 Evolution à l'échelle de l'Holocène

Dans les Alpes françaises, la succession des événements paléobotaniques au cours du Tardiglaciaire et de la majeure partie de l'Holocène est généralement assumée comme étant liée aux fluctuations climatiques. La figure 2.12 résume les principales étapes de l'évolution climatique et botanique, basée sur des études palynologiques dont la majeure partie des sites se trouve en altitude. A noter que ces périodes d'évolution sont significatives à grands intervalles d'espaces et de temps. A l'échelle régionale, la variabilité des évolutions botaniques est fonction des massifs étudiés et l'évaluation de la densité du couvert végétal reste problématique (David, 1993). La focalisation sur des aires géographiques restreintes permet de mettre en évidence l'importance des paramètres locaux (altitude, exposition) dans les processus d'installation des différentes biocénoses (David, 2001). Ce tableau donne donc une vision d'ensemble de l'évolution du couvert végétal associée au volet des changements climatiques. Or, dans les Alpes, les activités humaines sont souvent à l'origine des transformations majeures du couvert végétal amorcées probablement à partir du néolithique.

De nombreuses études paléoécologiques effectuées dans la vallée de la Maurienne font état d'écosystèmes forestiers homogènes en terme de composition ; une ceinture subalpine dominée principalement par le pin cembro depuis plus de 6000 ans semble être un fait largement accepté (David 1995 ; Carcaillet et al., 1998 ; Carcaillet et Brun 2000 ; Ali et al. 2005 ; Muller et al. 2006). Ces études font aussi état de fluctuations des étages de végétation et surtout de la destruction des communautés végétales d'altitude de pin cembro, entre 6000 et 2000 BP. L'homme aurait joué un rôle majeur dans cette destruction. Des études pédoanthracologiques basées sur l'identification de plantes à partir de charbons présents dans les sols montrent que dans la zone interne des Alpes françaises, et plus particulièrement sur le site du Thyl, les prairies subalpines résultent de processus de déforestation centenaire voir millénaire (Carcaillet et al., 1998 ; Talon et al., 1998). Les feux qui deviennent plus fréquents depuis environ 5000 ans BP seraient à l'origine de cette déforestation (Carcaillet, 1998). De plus, dans une étude récente, Carcaillet et al. (sous presse), il est mis en évidence que le régime des feux ne présente pas de structure spatio-temporelle quand des sites de l'étage subalpin sont comparés (4 chronologies). Le caractère asynchrone de l'évolution temporelle du régime des feux montre qu'il n'est pas contrôlé par des processus climatiques. Il résulterait

probablement de l'hétérogénéité spatiale des milieux et fonctionnerait sur une base de très petits incendies sans liens apparents entre eux. Les feux subalpins ont eu pour conséquence une ouverture des milieux forestiers dominés par le pin cembro au profit de communautés herbacées (Carcaillet 1998 ; Genries et al. sous presse). Ces études mettent en évidence que les prairies subalpines (incluant celle du site du Thyl) ont succédé aux forêts de pins cembro anciennes, le tout contribuant à une baisse altitudinale de la limite supérieure des arbres (Carcaillet et al. 1998 ; Carcaillet and Muller, 2005). Ainsi, le site du Thyl aurait été perturbé précocement vers 6000 ans cal. BP vraisemblablement dans le but d'ouvrir le milieu pour des pratiques pastorales. Il constitue donc une bonne référence pour observer si ces perturbations et ces transformations profondes de l'écosystème ont aussi affecté les sols.

| | | |
|---|---|---|
| TARDIGLACIAIRE<br>14.000 à 13.000 BP | DRYAS ANCIEN | les glaciers sont réfugiés dans les cirques et vallons > 2000 m |
| 13.000 à 12.000 BP | BÖLLING | phase de recolonisation à *Juniperus* et *Betula* |
| 12.000 à 10.800 BP | ALLERÖD | limite des arbres entre 1400 et 1750 m pour *Betula*, entre 1300 et 1600 m pour *Pinus* |
| 10.800 à 10.300 BP | DRYAS RECENT | péjoration climatique avec baisse des températures estivales moyennes de 1,5 à 2°C, fléchissement de la limite de *Betula* à 700-1000 m de celle de *Pinus* à 1000 m |
| HOLOCENE<br>10.300 à 9.000 BP | PREBOREAL | relèvement de la limite supérieure de la forêt composée de pins mélangés à quelques bouleaux jusqu'à 1700 m |
| 9.000 à 8.000 BP | BOREAL | dans les massifs internes, les groupements subalpins composés de Bouleaux, pins à crochets et pins cembros se développent au dépens des formations buissonnantes et atteignent 2000 m |
| 8.000 à 4.700 BP | ATLANTIQUE | optimum thermique et hydrique<br>- extension des pins dans l'étage subalpin jusqu'à 2350 m, limite supérieure de Betula à 2100 m, présence d'aulne vert en altitude<br>- premières manifestations de la présence humaine ; les plus anciens défrichements, limités à de petites superficies et accompagnés de cultures de céréales, sont reconnus en quatre sites palynologiques entre 300 et 1250 mètres d'altitude |
| 4.700 à 2.800 BP | SUBBOREAL | limite supérieure du pin cembro à 2700 m |
| > 2.800 BP à actuel | SUBATLANTIQUE | - vers 2800 BP (fin de l'âge du bronze et début de l'âge du fer) baisse des températures moyennes et augmentation de la pluviosité<br>- généralisation des activités anthropiques large augmentation des taxons herbacés dans les spectres polliniques dans les étages montagnard supérieur et subalpin, indiquant un abaissement apréciable de la limite supérieure de la forêt et un éclaircissement des formations sylvicoles d'altitude<br>- remplacement des groupements climatiques par peuplements secondaires de mélèze, des landes extra- et intrasylvatiques et de l'aulne vert |

**Figure 2.12 Résumé des principales étapes de l'évolution climatique et botanique durant le postglaciaire (Tardiglaciaire + Holocene) dans les Alpes. Tiré de Feltgen Didier (1998). Les ages sont donnés en $^{14}C$ non calibrés contrairement à la figure 8.**

De plus, la présence d'un muret de pierre à l'exutoire du lac du Thyl constitue un indice nous permettant de supposer l'existence de pratiques pastorales anciennes (Figure 2.13). Ce muret devait avoir pour objectif une augmentation de la tranche d'eau libre pour les bêtes. La date de construction du muret est inconnue.

**Figure 2.13 Photo du Muret présent à l'exutoire du lac du Thyl.**

Concernant le site du Loup, la seule étude paléoécologique n'a pas mis en évidence de colonisation humaine précoce (Blarquez, sous presse). On peut penser que le site du Loup est moins accueillant que le site du Thyl du fait de son exposition Nord, des pentes fortes entourant le lac et de son accès plus délicat. Ainsi, ce site à priori peu perturbé historiquement, constitue une bonne comparaison avec le site du Thyl.

#### 2.1.5.2 Evolutions récentes

Dans les régions de montagnes françaises, la déprise agro-pastorale est particulièrement avancée. Amorcée dès 1880, l'effondrement des exploitations agro-pastorales a été de cinquante ans plus précoce dans les Alpes françaises que dans les Alpes italiennes. A partir de travaux écologiques et historiques, Feltgen-Didier (1998) a mis en évidence deux grandes phases de changements d'usage des terrains, déjà observées dans d'autres régions alpines ou pyrénéennes françaises (ex. Motta et al. 2006 ; Chauchard et al. 2007) :

- à partir de 1850 les débuts des changements économiques conduisent à un basculement de la société rurale traditionnelle et s'en suit une première phase de recolonisation arborescente des alpages étudiés.

- la période 1950 - 1970 correspond à l'aboutissement final des changements d'usages avec l'abandon de la plupart des alpages des versants ubac. Par conséquent cette période coïncide avec une phase optimale de régénération de l'épicéa, du pin cembro et du mélèze.

Sur le Versant Ouest du Mont Brequin, bien que l'on observe un reboisement (spontané et RTM) de l'étage montagnard, les alpages de l'étage subalpin sont restés déboisés.

La mappe sarde (1738) et les relevés cadastraux mettent en évidence l'existence d'un alpage très restreint (< 4 ha) autour du lac du Loup dont on ne connaît pas la date de formation. Cependant, l'analyse paléobotanique des restes macrofossiles révèle des boisements clairs appauvris en pin cembro dès 1700 cal BP (Blarquez et al., sous presse).

#### 2.1.5.3 Végétation actuelle des secteurs d'étude

##### *2.1.5.3.1 Site du Thyl*

Les abords du lac du Thyl sont de vieux pâturages (Mappe Sarde 1733) composés de pelouses rases à *Carex sempervirens* et *Festuca rubra* où se développent d'autres herbacées (*Nardus stricta*, *Poa alpina*, *Alchemilla alpina*, *Luzula multiflora*, *Anthoxanthum odoratum*, *Phleum alpinum*, *Capsella bursa-pastoris*, *Nigritella nigra*, *Traunsteinera globosa*, *Trifolium alpinum*, et *Gentiana acaulis*). On observe actuellement la colonisation en brousse tigrée (patches) de quelques ligneux bas tels que *Juniperus siberica*, *Rhododendron ferrugineum*, *Cotoneaster integerrima*, *Vaccinium myrtillus* et *V. uliginosum* (Figure 2.16).

**Figure 2.14 Le versant paturé du Mont Brequin**

#### *2.1.5.3.2 Site du Loup*

Les principales formations végétales du bassin versant du lac du Loup sont présentées figure 11. On observe un système concentrique avec dans la proximité immédiate du lac, des zones humides et tourbeuses à *Carex* sp. et localement à *Sphagnum* sp. Autour de ce premier cercle et à proximité des chalets, on constate la présence de prairies subalpines et d'anciens prés de fauche. La proximité du chalet et la présence pendant de grandes périodes de troupeaux ont conduit au développement de prairies riches à Fétuque rouge et à fléole des Alpes. On observe même quelques plantes nitrophiles (*Chenopodium bonus-henricus*, *Rumex alpinus)* dans les talwegs. Les pentes du bassin versant actuel sont pour le reste occupées par des formations forestières avec :

- d'une part, des espaces dominés par le mélèze qui semblent correspondre à des espaces anciennement ouverts et utilisés pour le pâturage. Feltgen-didier (1998) qui a étudié la structure d'âge des arbres de cette zone met en évidence une période d'établissement de ces arbres autour de 1920-1950. Quelques pins cembro sont observés en association avec les mélèzes. La strate herbacée de ces forêts est assez développée avec *Geranium sylvaticum, Peucedanum ostruthium ;* dans un certain nombre de stations, une bonne couverture de *Festuca rubra* indiquerait une relique du passé prairial de ces zones sous forêt.
- D'autre part, des espaces dominés très nettement par le pin cembro. Ces formations semblent être stable et beaucoup plus âgées puisque Feltgen-Didier note ici une régularité de la distribution et de la régénération des arbres durant la période 1630 - 1970. Quelques mélèzes sont observés de loin en loin. La strate arbustive et sous-arbustive est très développée (souvent plus de 80% de recouvrement) avec *Rhododendron ferrugineum*, *Vaccinium myrtillus*, *Vaccinium vitis-idaea.* Les graminées présentes sont ici très forestières avec *Deschampsia flexuosa, Poa nemoralis.*

Le grand bassin versant du lac du Loup (bassin versant ancien supposé) est marqué par l'abondance d'éboulis grossiers mal stabilisés et très peu végétalisés. Les prairies sub-alpines du versant ouest et celles au dessus des forêts précédemment décrites sont dominées par le carex toujours vert (*Carex sempervirens*) et par le nard raide (*Nardus stricta*). Ces prairies semblent subir une forte dynamique des ligneux avec le développement d'une véritable landine à rhododendrons et autres Ericacées (*V. myrtillus et uliginosum*) autour des éboulis et

la colonisation en brousse tigrée (patches) par le genévrier nain (*Juniperus siberica* = *J. nana*). En altitude, une prairie alpine écorchée est observée avec l'opposition classique entre faciès nival dans les combes à neige et faciès thermique sur les croupes et crêtes ventées.

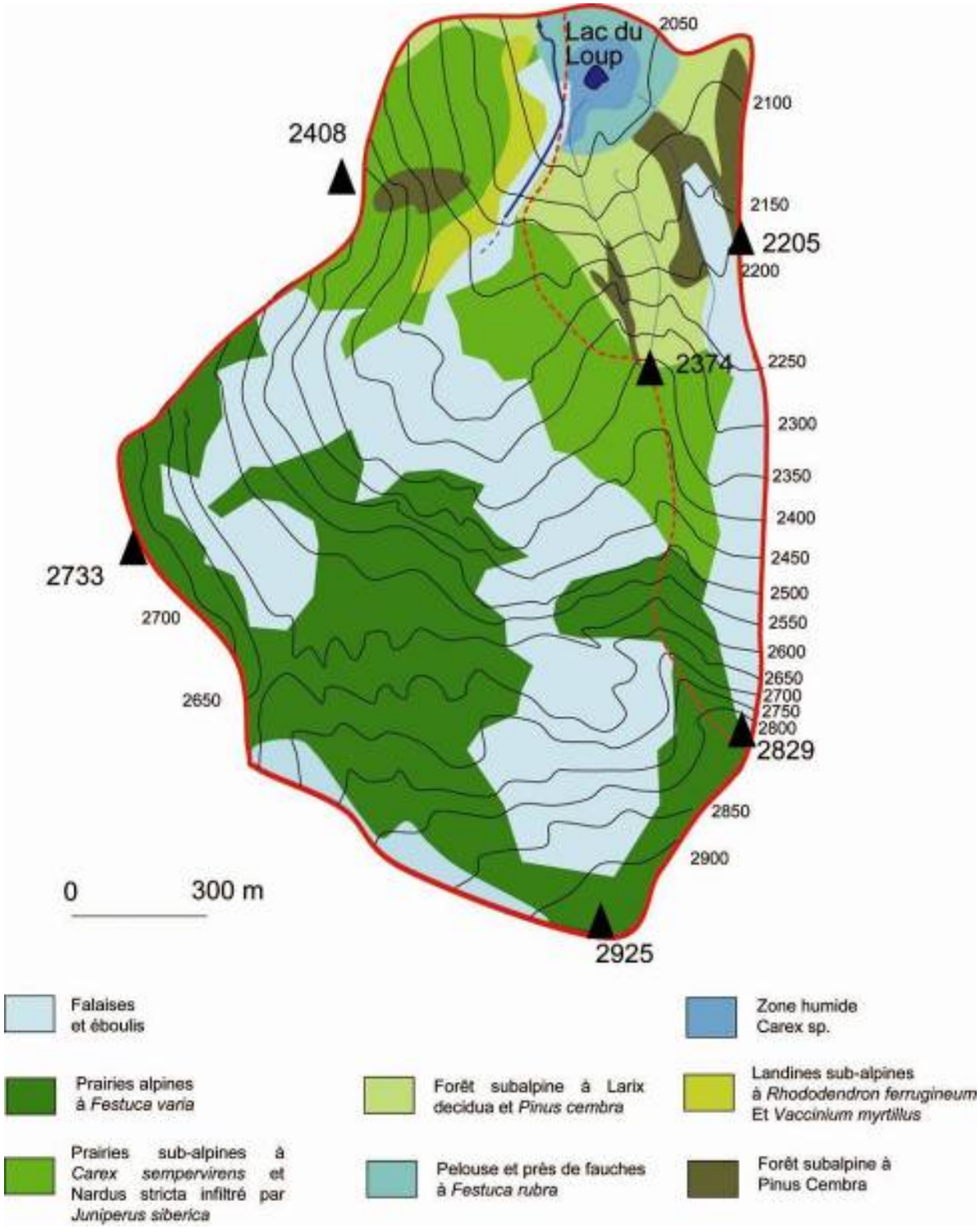



**Figure 2.15 Carte de végétation du bassin versant du lac du Loup**

### *2.1.6 Description synthétique des types de sol de la zone d'étude*

#### 2.1.6.1 Historique des études de sol en zone de montagne

Les sols de montagne, plus particulièrement ceux de haute montagne, ont longtemps été méconnus en France, sans doute en raison du faible intérêt économique attribué à ces régions. C'est à partir des années 1950 que divers travaux européens ont montré que ces sols présentent des pédogenèses (ou formation des sols) variées et originales (Duchaufour, 1952 ; Kubiena, 1953 ; Tricard et Cailleux, 1967). Par la suite, en raison de la variété des processus bioclimatiques que l'on rencontre sur de faibles surfaces, il s'est avéré intéressant d'étudier spécifiquement les différents facteurs de l'évolution des sols de montagne. De plus, l'évolution des pratiques agricoles et l'implantation d'infrastructures touristiques lourdes ont soulevé de nouvelles questions sur l'influence des activités humaines sur les milieux pédologiques.

Basées sur le résumé introductif des études sur les sols de montagne de Dambrine (1985), les différents travaux effectués dans les Alpes occidentales sont cités ici en essayant de les grouper par thèmes et d'y inclure les travaux les plus récents:

Approche biogéochimique : Bottner et Paquet (1972) ; Dambrine (1985) ; Keller (1991) ; Egli et al. (2001a,b; 2003; 2004a; 2006) ; Castaldini et al. (2002) ; Mirabella and Egli (2003).

Pédogenèse (relations sol/climat/végétation/roche-mère) : Bottner (1971) ; Duchaufour and Gilot (1973) ; Richard (1975) ; Bartoli (1966) ; Verger (1974) ; Gensac (1977a,b) ; Legros et Cabidoche (1977) ; Pochon (1978) ; Bartoli et Burtin (1979) ; Cabidoche (1979) ; Cadel (1980) ; Legros et al., 1980 ; Trosset (1980) ; Legros et al., (1987) ; Michalet (1991) ; Legros (1992).

Rôle des activités humaines sur la pédogénèse : Buurman (1976) ; van Oort (1984) ; van Oort et Dorioz (1991) ; Dorioz et van Oort (1991) ; Salomon (2003) ; Scalenghe et al. (2002).

Activité biologique des sols : Montcouyoux (1976) ; Labroue (1976) ; Mathey et al., (1981) ; Pache (1998) ; Egli et al. (2004b), et tant d'autres…

#### 2.1.6.2 Typologie synthétique des sols rencontrés sur la formation du houiller productif

Cette partie donne une vue d'ensemble des types de sol de la zone d'étude et de leurs caractéristiques principales. Il n'existe que peu d'études publiées concernant les sols de la vallée de la Maurienne. Néanmoins, Bartoli (1966) fit la description de nombreux sols forestiers et en publia une carte parallèlement à sa carte phytosociologique des forêts de haute Maurienne (Bartoli, 1967). Dans notre zone d'étude, le houiller productif (caractérisé par des faciès de type schiste noir, grès arkosique et veine de charbon) constitue le soubassement géologique. Les sols peuvent être développés sur des roches en place ou sur des tills, moraines ou autres formations périglaciaires que l'on suppose dérivées du houiller productif. De plus, la végétation de la zone d'étude comporte des forêts de pins cembro et mélèzes à l'ubac (site du Loup), des prairies à *Carex sempervirens*, *Festuca rubra* (site du Thyl) et des forêts de pins cembro et sapins à l'adret (site d'Orelle). Les objectifs et les contraintes financières liés à notre étude nous ont poussés à focaliser l'échantillonnage et les analyses pédologiques sur les sols appartenant aux bassins versants des lacs étudiés (sites du Thyl et du Loup). Néanmoins, la prospection pédologique étendue sur le versant adret d'Orelle a permis de mieux définir la variabilité typologique des sols.

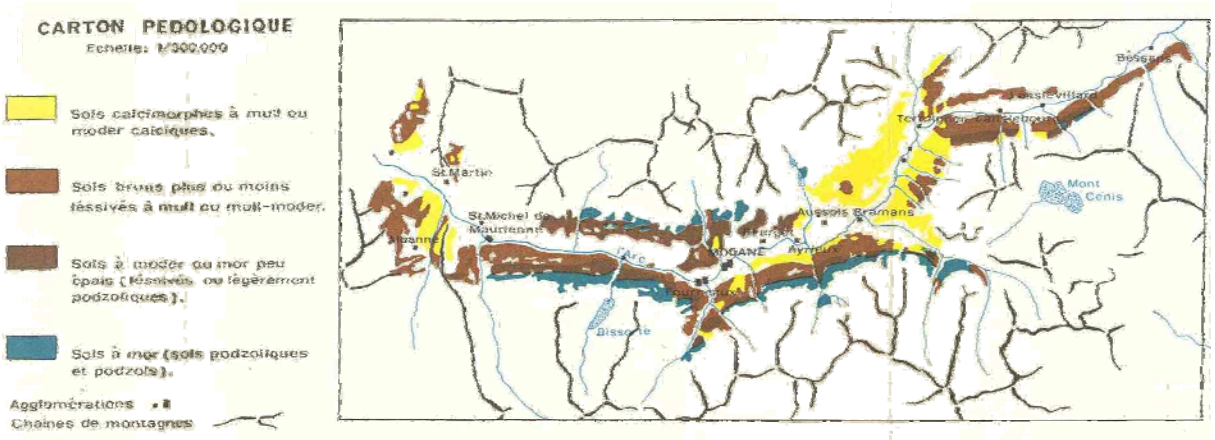



**Figure 2.16 Organisation spatiale des sols forestiers et des sols des formations ligneuses de bocage de la moyenne et haute Maurienne. Les points rouges montrent la localisation des quatre profils caractéristiques présentés ci-après. Carte tirée de Bartoli (1967).**

Dans les zones où les conditions géomorphologiques le permettent, le mode d'occupation des sols semble être le principal critère de différenciation des grandes catégories de sols observées sur la zone d'étude. Les différents types de sols de la zone d'étude ont en commun une forte proportion d'éléments grossiers (>2 mm) qui augmente avec la profondeur et les fortes teneurs de matières organiques, même en profondeur. Cela n'est pas étonnant sachant que les sols de l'étage subalpin de la zone d'étude sont principalement développés sur des matériaux hétérométriques, issus de l'action des glaciers. Les fortes teneurs de matières organiques des sols sont expliquées par la baisse de l'activité biologique au fur et à mesure que l'on progresse en altitude (Legros, 1992 ; Poulenard and Podwojewski, 2006). La carte des sols forestiers de Bartoli (1967) (figure 2.17) permet de mettre en évidence la présence de sols podzoliques à Mor sur le site du Loup et sur le versant adret d'Orelle. Par contre, cette carte ne présente malheureusement pas les sols sous prairie subalpine, caractéristiques du site du Thyl. La prospection pédologique effectuée dans le cadre de ce travail a permis de confirmer l'existence des sols podzoliques décrits par Bartoli (1966). Sous prairie, on observe généralement des sols bruns acides, communs dans les alpages de la zone subalpine (Scalenghe et al., 2002). Il n'est pas rare de rencontrer des sols peu évolués développés sur veine de charbon. Localement et sur les crêtes ventées à pelouses écorchées, on observe ponctuellement des sols peu évolués de type Regosol (WRB, 2006). La figure 2.18 permet d'acquérir une première vision synthétique des sols de la zone d'étude et de leurs caractéristiques principales. Les résultats des analyses effectuées dans le cadre de cette étude seront présentés en détail et largement discutés dans la partie III (Mourier et al., 2008).

Sous pelouse subalpine (Thyl 6), les sols ont des horizons peu différenciés, avec une forte proportion de matériaux grossiers. Les sols appartiennent majoritairement au groupe des Cambisols du WRB (2006), communément appelés sols bruns acides dans les anciennes classifications françaises. La diminution du carbone organique en profondeur est stable ce qui s'explique par le développement important du chevelu racinaire des herbes en profondeur (Korner, 1999). Les valeurs du ratio C/N indiquent que la matière organique est assez bien humifiée et riche en azote au sein des profils. Le pH reste relativement stable (Figure 2.18).

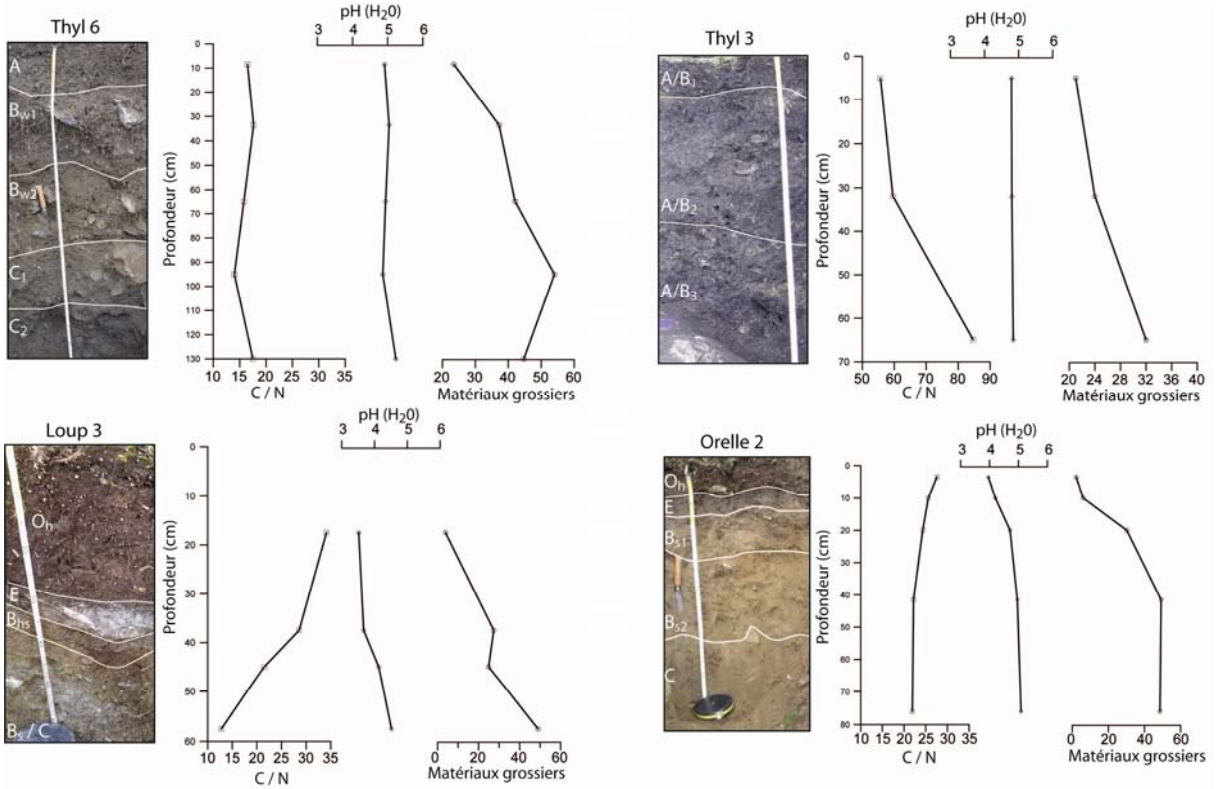



**Figure 2.17 Présentation de quelques profils caractéristiques de la zone d'étude. Les profils Thyl 3 et Thyl 6 sont développés sous pelouse à *Carex sempervirens* et *Festuca rubra* alors que les profils Loup3 et Orelle 2 sont développés respectivement sous forêts de Pin cembro/Mélèze et Pin cembro/Sapin blanc. Les matériaux grossiers sont les matériaux ayant une taille supérieure à 2 mm.**

Toujours sous prairie, des sols avec des horizons très peu différenciés sont développés sur des veines de charbon (anthracite). Les teneurs en matières organiques sont fortes et augmentent avec la profondeur, similairement au ratio C/N. Ces fortes teneurs en carbone sont expliquées en grande partie par le carbone organique fossile présent dans le matériau parental. Le pH de ces profils reste très constant en profondeur.

Sur les sites forestiers, les sols paraissent plus évolués avec des horizons caractéristiques des sols de la série podzolique (Podzol selon le WRB, 2006). La plupart des humus de ces sols sont de type MOR. Le carbone organique présente des valeurs fortes dans les horizons holorganiques de surface et diminue drastiquement en profondeur. De la même façon, les valeurs du ratio C/N sont fortes en surface et reflètent des matières organiques peu humifiées (pauvres en azote). De même, l'évolution du pH est plus variable dans les sols sous forêt. Le pH a tendance à être très acide en surface (entre 3,5 et 4,0) et augmente avec la profondeur jusqu'à des valeurs analogues à celles des pH rencontrés sur les sols sous prairies.

### *2.1.7 Synthèse sur la présentation des sites d'étude*

Le substrat géologique de la zone d'étude appartient à l'ensemble du Houiller productif de la zone briançonnaise, dont les faciès principaux sont de type schiste noir et grès arkosique. Le substratum rocheux est aujourd'hui recouvert sur une grande partie de sa surface par des dépôts glaciaires et périglaciaires. Les sols se développent ainsi sur les matériaux grossiers hétérométriques issus de l'action des glaciers (tills et moraines).

De nombreuses études paléoécologiques se sont focalisées sur la vallée de la Maurienne et plus particulièrement sur le versant oriental du Mt Brequin (site du Thyl). Ces études mettent en évidence que les grandes phases d'évolution de la végétation sont synchrones, avec des écosystèmes dominés par le pin cembro à l'étage subalpin. Localement, les études pédoanthracologiques et de reconstitution de l'histoire des feux semblent montrer que le régime des feux a un impact sur les communautés végétales et plus particulièrement sur le pin cembro. Sur le site du Thyl, les études mettent en évidence que des perturbations (actions de l'Homme et/ou feux) ont modifié les trajectoires d'évolution de la végétation à partir de 6000 ans cal. BP.

A l'inverse, il n'existe pas d'étude paléoécologique publiée effectuée sur le site du Loup montrant l'impact précoce des activités anthropiques. Les travaux paléobotaniques en cours montrent que l'écosystème est resté forestier pendant tout l'Holocène mais a subi des transformations progressives sans lien avec les incendies depuis 1700 ans. Les conditions du milieu (exposition, pente) étant peu favorables à une installation humaine précoce, on peut penser que ce site a été peu perturbé jusqu'au Moyen Age. Ce site constituerait donc un bon élément de comparaison avec le site du Thyl.

Les lacs sont généralement de petite taille, très oligotrophes et la production végétale interne est très importante (tourbe, gyttja). Les lacs ont des bassins versants monolithologiques dont la taille est très faible pour le lac du Thyl et très forte pour le lac du Loup.

Concernant la répartition spatiale des sols sur la zone d'étude, on observe que sous prairie les sols de type Cambisol (sols bruns acides) prédominent alors que sous forêt, les sols appartiennent majoritairement à la série podzolique.

## 2.2 Matériels et méthodes

Ce chapitre propose une vue d'ensemble des méthodes de prélèvement et d'analyse employées au cours de ce travail. Elles ont été divisées en deux parties de méthodes analytiques:

- propres à chaque type d'échantillon (sols et sédiments),
- transversales aux deux types d'échantillons.

### *2.2.1 Méthodes propres à chaque type d'échantillon*

#### 2.2.1.1 Echantillons de sols

##### *2.2.1.1.1 Localisation des fosses pédologiques et méthode de prélèvement*

Une prospection pédologique détaillée (sondage à la tarière, ouverture de fosses de petites tailles) a permis la caractérisation des différents types de sol des zones d'études. Les sites ont été échantillonnés lors de 2 campagnes de terrain (Sept. – Nov. 2004 et Oct. – Nov. 2005). La première a permis la collecte des échantillons du site du Thyl (sous prairie) et d'Orelle (sous forêt). Le site du Loup a été échantillonné un an plus tard et a permis d'augmenter le panel typologique des échantillons. Suite à ces prospections, 12 profils de références appartenant à la formation du Houiller productif ont été ouverts et échantillonnés par horizons caractéristiques (3 à 6 horizons par profil) en suivant la méthode de la FAO (1994). Par la suite, seulement 8 profils ont été analysés. Ils sont sensés être caractéristiques de chaque zone. Dans la plupart des cas, plus d'un kilo d'échantillon a été collecté sur chaque horizon incluant la terre fine (> 2mm), les graviers (< 20 cm) et excluant les pierres (> 20 cm). La localisation des profils échantillonnés est présentée sur la figure 1.19.

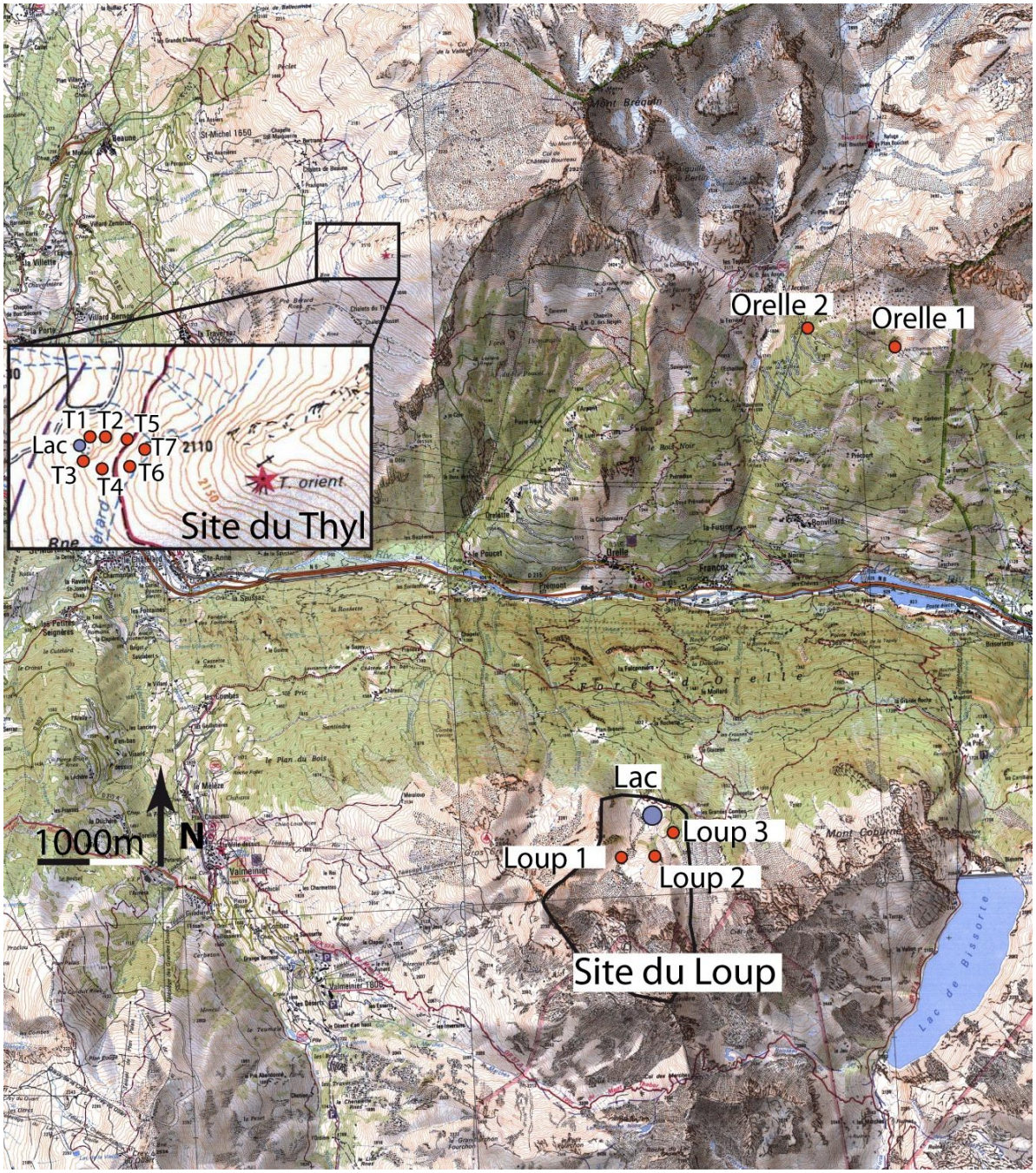



**Figure 2.18 Localisation des profils pédologiques au sein de la zone d'étude. Fond cartographique extrait de CartoExploreur II Savoie (partie Est) © IGN**

#### *2.2.1.1.2 Préparation des échantillons*

Les échantillons sont émottés à la main puis séchés à température ambiante (< 40°C). Chaque échantillon est ensuite broyé à l'aide d'un mortier en agate puis tamisé à 2 mm. Les matériaux d'un diamètre inférieur à 2 mm représentent la « terre fine » tandis que les matériaux supérieurs à 2 mm représentent les éléments grossiers. La terre fine et les éléments grossiers sont ensuite étiquetés et stockés indépendamment dans des piluliers à grand volume.

#### *2.2.1.1.3 Caractérisation physique et chimique*

**Teneur en éléments grossiers**

Avant de déterminer les classes de particules < 2mm, la teneur en éléments grossiers est calculée par pesée au moment du tamisage de l'échantillon en comparant la masse du refus sur tamis par rapport à la masse initiale séchée à l'air :

$$\mathrm{EG}(\%) = \frac{\text{masse du refus sur tamis de 2mm de diametre}}{\text{masse initiale séchée à l'air}} \times 100$$

**Granulométrie 5 fractions de la terre fine**

10g d'échantillon sont nécessaires pour déterminer les proportions des 5 classes de particules suivantes :

- Argiles : < 2 µm ,
- Limons fins : 2 µm à 20 µm,
- Limons grossiers : 20 µm à 50 µm,
- Sables fins : 0,05 mm à 0,20 mm,
- Sables grossiers : 0,200 mm à 2,00 mm.

L'échantillon est prétraité avec de l'eau oxygénée ($H_2O_2$) pour éliminer la matière organique. Après avoir séparé les sables grossiers par tamisage, la dispersion est réalisée par un court passage aux ultrasons après addition d'un dispersant [$(NaPO_3)_6$ + $Na_2CO_3$]. Les 4 fractions restantes sont séparément prélevées à la pipette, en fonction de leur vitesse de sédimentation (Loi de Stokes[2]). Les aliquotes prélevées sont ensuite évaporées, séchées et pesées afin de déterminer les proportions des différentes classes granulométriques. Les résultats sont

[2] Selon la loi de Stokes, plus une particule est grosse, plus elle sédimente rapidement dans l'eau. A noter que la température influence aussi la vitesse de sédimentation.

exprimés en proportion par rapport à la phase < 2 mm totale (somme des 5 fractions = 100 %).

**pH du sol**

La mesure du pH d'un sol permet de définir son état d'acidité ou d'alcalinité (ou statut acido-basique). D'une manière générale, le pH se mesure sur une échelle de 1 à 14. Les sols présentent généralement un pH compris entre 4 et 9, sauf exceptions rarissimes. Le $pH_{eau}$ est mesuré après mise en contact de l'échantillon avec de l'eau déminéralisée. Il peut être mesuré après mise en contact avec une solution de 1 M de chlorure de potassium ($pH_{KCl}$). Dans ce travail, le pH a été mesuré avec un ratio sol/solution de 1/2.5.

**Carbone organique, azote et matières organiques**

Pour l'analyse du carbone et de l'azote, 50 mg d'échantillon ont été broyés à 250 µm. Les teneurs en carbone et en azote de l'échantillon sont déterminées en le chauffant à 1000°C en présence d'oxygène. Les produits de combustion ou décomposition sont réduits à l'état de dioxyde de carbone ($CO_2$) et d'azote moléculaire ($N_2$). Les quantités de $CO_2$ et de $N_2$ formées sont quantifiées, après séparation chromatographique, au moyen d'un 2400 SERIES II C/H/N analyser (Perkin-Elmer). Le ratio C/N est souvent employé pour interpréter le degré d'humification des matières organiques. Le taux de matière organique est calculé en multipliant la teneur en carbone par un coefficient stable, fixé à 1,72 par convention (Baize, 2000):

$$MO = C \times 1,72$$

### *2.2.2 Echantillons de sédiment*

#### 2.2.2.1 Technique d'échantillonnage et paramètres descriptifs de terrain

Deux campagnes de terrain hivernales et héliportées ont permis la collecte de sédiments des lacs du Thyl (10 mars 2004) et du Loup (14 mars 2006). Les forages ont été effectués en hiver, sur lac gelé. Cette méthode permet, d'une part, de forer au centre des deux lacs et de disposer de la plus longue série sédimentaire possible. D'autre part, le carottage d'hiver permet d'assurer (i) des conditions stables de forage par comparaison avec une plate-forme flottante en été, (ii) la verticalité des prélèvements, (iii) une mesure précise de la colonne d'eau. Les forages ont été réalisés à l'aide d'un carottier de type "Russe" (Jowsey, 1966). Les

sédiments extraits du lac se présentent sous forme de carottes hémicylindriques (100 × 7,5 cm). Une fois prélevées elles sont scellées dans des gouttières PVC et stockées au froid entre 0 et 4°C (Figure 2.20). Afin de permettre une analyse multi-indicateurs (datations $^{14}C$, charbon, pollen, macrorestes végétaux, géochimie…), 4 séquences sédimentaires ont été prélevées. La corrélation entre les différentes séquences est basée sur des figures sédimentaires (faciès de transition, couleur et niveau riche en matière organique) et a une précision verticale < 1cm. Les profondeurs sont données en fonction de l'interface eau/sédiment pour la séquence Thyl C alors qu'elles sont données par rapport à la surface de l'eau pour la séquence Loup B. En effet, les analyses étant toujours en cours sur la carotte Loup B, la profondeur de prélèvement a été préférée.

**Figure 2.19 Photographies illustrant l'échantillonnage des sédiments du lac du Loup le 14 Mars 2006.**

2.2.2.2 Préparation et choix des échantillons pour les analyses géochimiques

Chaque carotte a d'abord été échantillonnée en continu tous les centimètres à l'aide d'un échantillonneur volumique (1 $cm^3$) pour les mesures de densité et de pertes au feu. Dans le cas de la séquence Loup B, les mesures de susceptibilité magnétique ont précédé cette étape. Ensuite, les carottes ont été découpées en continu tous les centimètres, séchées à 30°C et broyées à la main. Les échantillons sont maintenus dans des piluliers hermétiques. Les résultats des analyses à haute résolution (PAF et SM) ont permis la sélection de niveaux caractéristiques pour les analyses élémentaires et les extractions sélectives d'Fe, Al et Si. Ainsi, des sous échantillons de 2,2 g (minimum 1,2 g) ont été homogénéisés et stockés dans des piluliers pour envoi dans les différents laboratoires d'analyses. Dans certains cas, faute d'une masse suffisante de matériel, plusieurs niveaux ont été groupés.

### *2.2.2.3* Analyses à résolution centimétrique

#### *2.2.2.3.1 Perte au feu (PAF), densité sèche et contenu en eau*

La perte au feu (*loss on ignition*) permet une estimation du taux de matières organiques et de carbonates d'un échantillon de sédiment de lac (voir par exemple Dean, 1974; Bengtsson and Enell, 1986 ou Carcaillet et al., 2006) ou de sol (Baize, 2000). D'après la procédure de Heiri et al. (2001), des volumes d'échantillon (1 $cm^3$) ont été prélevés puis successivement exposés à des températures de 105, 550 et 950°C durant respectivement 12, 4 et 2 heures. L'exposition dans une étuve à 105°C permet d'obtenir le poids sec de l'échantillon et ainsi de calculer la perte en eau. La densité sèche de l'échantillon total ($g.cm^{-3}$) est calculée en divisant le poids de l'échantillon sec ($DW_{105}$) par le volume total initial ($1cm^3$) (Avnimelech et al., 2001). Le contenu en eau de l'échantillon (%) est le poids d'eau perdu de l'échantillon sec ($DW_{105}$) par rapport au poids de l'échantillon humide initial. Après avoir été séché à 105°C, l'échantillon est exposé à une température de 550°C dans un four à moufle durant 4 heures minimum, permettant l'oxydation de la matière organique en dioxyde de carbone ($CO_2$) et en cendres. Dans une deuxième réaction, le dioxyde de carbone est évacué des carbonates à une température de 950°C, produisant des oxydes. Durant ces réactions, les pertes de poids sont facilement mesurables avant et après les expositions et sont étroitement corrélées aux teneurs en matières organiques et carbonates des échantillons.

Ainsi, la perte au feu à 550°C ($LOI_{550}$) est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$LOI_{550} = \left( \frac{(DW_{105} - DW_{550})}{DW_{105}} \right) \times 100 \qquad \text{(Eq. 1)}$$

où $DW_{105}$ représente le poids sec de l'échantillon avant combustion et $DW_{550}$ représente le poids sec du même échantillon après combustion à 550°C.

Dans une deuxième étape, le dioxyde de carbone est évacué des carbonates. La perte au feu à 950°C est alors calculée suivant l'équation suivante :

$$LOI_{950} = \left( \frac{(DW_{550} - DW_{950})}{DW_{105}} \right) \times 100 \qquad \text{(Eq. 2)}$$

où $DW_{550}$ représente le poids sec de l'échantillon après combustion à 550°C et $DW_{950}$ représente le poids sec du même échantillon après combustion à 950°C et $DW_{105}$ est toujours le poids sec initial de l'échantillon avant combustion du carbone organique.

Dans notre étude, la densité sèche et la PAF ont été mesurées en continu, tous les centimètres sur les carottes Thyl_C (399 ech.) et Loup_B (327 ech.) ce qui constitue une analyse à haute résolution. Les résultats sont traditionnellement exprimés en % mais l'expression en $g.cm^{-3}$ est possible quand le volume échantillonné est connu.

**Figure 2.20 Photographies illustrant les différentes étapes des mesures de Perte Au Feu.**

#### *2.2.2.3.2 Susceptibilité magnétique*

La susceptibilité magnétique (SM) est la capacité d'un corps à acquérir une aimantation lorsqu'il est soumis à un champ magnétique. Les différents types de comportement magnétique dépendent des propriétés des atomes et des édifices atomiques constituant les cristaux. Dans le cas des sédiments de lac, cette aimantation est fonction de la minéralogie et de la composition en éléments plus ou moins magnétisables des matériaux provenant du bassin versant. Les ordres de grandeur de la susceptibilité varient à des degrés divers en fonction des minéraux (Thompson and Oldfield, 1986 ; Maher and Thompson, 1999 ; Blanchet, 2006) :

- **Diamagnétiques** : la susceptibilité est non seulement très faible mais aussi négative et dépendante de la température. Les métaux tels que Au, Ag, Cu ; les minéraux tels que quartz pur, silicate dépourvu de fer (feldspaths, mica blanc) et silice biogénique (diatomées), carbonates de calcium et de magnésium purs (calcite, dolomite) et la matière organique sont diamagnétiques. SM<0 et faible.

- **Paramagnétiques** : la susceptibilité est faible et positive et concerne des métaux de transition. Ainsi, les silicates ferromagnésiens $(Fe,Mg)SiO_4$ (péridots, pyroxènes, amphiboles, micas noirs) et certains minéraux argileux (illite, smectite) sont paramagnétiques. SM>0 et faible
- **Ferromagnétiques** : c'est la capacité d'un corps à acquérir une aimantation forte et à conserver une partie de cette aimantation (rémanente) après annulation du champ, contrairement au diamagnétisme et au paramagnétisme qui ne conservent pas d'aimantation. La susceptibilité est forte et concerne les éléments métalliques tels que fer, nickel, cobalt, chrome et manganèse et leurs oxydes et/ou sulfures. SM>0 et forte

Dans cette étude, des mesures de susceptibilité magnétique volumique en champ faible k ont permis de caractériser la nature des enregistrements sédimentaires. Les appareils Kappabridge KLY 2 et le Bartington MS2E utilisent des champs alternatifs de faible intensité et de basse fréquence (100 µT et 0,5 kHz ; 400 µT et 920 kHz, respectivement). La susceptibilité de la carotte Thyl C a été mesurée tous les centimètres avec un Kappabridge KLY 2 au CEREGE d'Aix en Provence en collaboration avec David Williamson. Les échantillons stockés dans les piluliers sont directement insérés dans la chambre du Kappabridge KLY 2 qui donne une mesure en Digits. La valeur de susceptibilité d'un pilulier vide est retranchée à la valeur brute. Il est aussi d'usage de normaliser la valeur de l'échantillon à sa densité sèche. Ainsi l'unité de présentation de la susceptibilité Kappabridge est $m^3.kg^{-1}$. La susceptibilité magnétique de la carotte Loup B a été mesurée en plaçant directement sur le sédiment un capteur de type Bartington MS2E tous les centimètres. Les résultats sont exprimés en $10^{-5}$ SI.

#### *2.2.2.3.3 Spectrocolorimétrie (400 à 700 nm)*

La couleur du sédiment est déterminée par un spectrocolorimètre (Minolta CM 2660d) décomposant le spectre de réflectance dans le domaine du visible (400 à 700 nm) avec un pas de 10 nm. L'illuminant utilisé est le D65, correspondant à la lumière moyenne du jour (UV inclus) avec une température de couleur de 6504 K. La mesure s'effectue en spéculaire exclue (rejet de la réflexion spéculaire, « effet miroir »). La calibration s'effectue au début des mesures ainsi que toutes les 30 mesures pour éliminer toute dérive potentielle de la mesure. Les mesures ont été effectuées à haute résolution directement sur les carottes protégées d'un film de polyéthylène en évitant avec précaution la formation de bulles d'air ou de plis pouvant entraîner une déviation non négligeable du spectre. Une attention particulière est portée à la

couleur du film. En effet, certains produits dévient le spectre vers le violet et ne distribuent pas la lumière uniformément le long du spectre (Balsam et al., 1997).

Les données peuvent être présentées selon un espace colorimétrique choisi (CIE Lab, Munsel…) ou tout simplement en utilisant les spectres de réflectance. Dans notre cas, nous avons utilisé le paramètre L* représentant la clarté et dans l'espace colorimétrique CIE L*a*b* (CIE, 1986). De plus, la dérivée première des spectres de réflectance permet de voir quelles longueurs d'ondes sont excitées. Certaines bandes étant, comme pour l'infrarouge mais dans une moindre mesure, directement liées à la couleur de certaines formes minérales ou organiques.

#### 2.2.2.4 Analyses complémentaires

##### *2.2.2.4.1 La spectrométrie infrarouge (Méthode DRIFT)*

Des échantillons ont été sélectionnés pour la spectrométrie infrarouge, méthode initialement utilisée et développée par la NASA pour diverses études en haute atmosphère et autres missions spatiales. La mise à disposition de cette méthode a élargi son utilisation à d'autres disciplines telles que la chimie, la géologie, la science du sol. Cette méthode permet d'obtenir un spectre dont les variations/déformations sont liées à des groupements fonctionnels organiques et minéraux. Certains groupes fonctionnels sont excités à des longueurs d'ondes connues, on peut donc obtenir une information qualitative, voire quantitative, sur certains constituants de l'échantillon. Les principales déformations du spectre liées à des groupements fonctionnels organiques et minéraux sont définies par les tableaux 5.1 et 5.2 présentées dans le chapitre 5. L'intérêt de cette méthode est qu'elle est non destructrice, peu onéreuse une fois l'équipement acquis et qu'elle s'effectue sur une petite quantité d'échantillon brut nécessitant peu de préparation. La spectrométrie infrarouge commence à être utilisée sur des échantillons de sédiments de lac, principalement grâce au fait qu'elle peut être effectué à haute résolution sur des enregistrements sédimentaires longs.

Cette méthode n'a été utilisée que pour la séquence Loup B et sera présentée en détail dans le chapitre 5.

##### *2.2.2.4.2 MEB*

Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à une sonde élémentaire eds ont été effectuées sur quelques échantillons des séquences Thyl C et Loup B. L'étude de la morphologie et de la taille des grains couplée à des analyses élémentaires nous

ont permis l'identification des principaux constituants des échantillons. Les photographies et les analyses élémentaires de quelques échantillons sont présentées en Annexe I.

#### *2.2.2.4.3 Granulométrie laser*

La taille des grains a été mesurée sur une sélection de niveaux de la séquence Loup Bà l'aide d'un microgranulomètre Malvern Mastersizer®. Préalablement, la matière organique fut détruite à chaud (60°C) dans une solution d'$H_2O_2$. Les mesures ont donc été faites sur échantillon sans matière organique et sur les mêmes échantillons après une attaque à l'HCl afin de dissoudre les carbonates. Les détails de cette méthode sont présentés dans le chapitre 5.

#### *2.2.2.4.4 La datation au $^{14}C$*

La datation au $^{14}C$ est la méthode la plus communément utilisée par la communauté des sédimentologues pour couvrir les enregistrements sédimentaires de la période Holocène. Le $^{14}C$ est produit en haute atmosphère et est rapidement oxydé en $CO_2$, il est ensuite intégré dans la biosphère où il est stocké sous forme de carbone organique. De son vivant, tout organisme présente la même radioactivité que le gaz carbonique atmosphérique. A sa mort, les échanges gazeux cessent, le $^{14}C$ n'est plus renouvelé et sa radioactivité décroît lentement en fonction de sa période de demi-vie caractéristique (5730 ans). Deux autres isotopes du carbone sont présents dans les organismes (le $^{12}C$ et le $^{13}C$) et ont la particularité d'être stables. La valeur d'équilibre est d'un atome radioactif de $^{14}C$ pour 1 000 milliards d'atomes de $^{12}C$ non radioactifs. Ce rapport se retrouve dans les organismes vivants, par la photosynthèse pour les plantes et par la chaîne alimentaire chez les animaux. En comparant le rapport $^{14}C$ /$^{12}C$ de l'échantillon avec celui d'un échantillon standard dont l'âge est connu, on peut en déduire l'âge de l'échantillon.

Au cours du temps, l'atmosphère est soumise à des influences solaires, des variations magnétosphériques et des réorganisations du cycle mondial du carbone. La production d'isotopes cosmogéniques (notamment le $^{14}C$) varie au cours du temps. Il existe donc un $\Delta^{14}C$ résiduel qu'il convient d'intégrer dans le calcul de l'âge. La courbe de calibration Intcal04 (Reimer et al., 2004) est la courbe de calibration officielle ; elle a été établie à partir de fossiles d'arbres datés par la dendrochronologie, de sédiments varvés et de coraux datés par la méthode Uranium-Thorium. Les mesures $^{14}C$ sont donc calibrées systématiquement afin en

compte ses variations. Dans ce travail, les dates $^{14}C$ ont été calibrées à l'aide des logiciels Calib 5.0.1 (Stuiver et al., 1998) (Lac du Thyl) et OxCal v4.0 (Ramsey et al., 2008) (Lac du Loup) suivant les cas. La confection du modèle d'age/profondeur sera discutée en détail dans les chapitres correspondants (Chapitres 4 et 5).

La nature du matériau à dater influence fortement la mesure de l'âge. Dans le cas d'une tourbe ou d'une gyttja la datation du sédiment total diminue la précision de la mesure (Nilsson, 2001). Des artéfacts comme (1) la pénétration de racines de plantes actuelles, (2) la redistribution verticale du carbone organique dissous (COD) et (3) la décomposition de vieilles tourbes produisant du vieux $CO_2$ potentiellement réassimilable par les plantes affectent significativement les mesures d'âge au $^{14}C$. Ainsi, les mesures sur des macrorestes végétaux terrestres d'un même niveau stratigraphique (« bulk terrestrial plant ») semblent être les plus adaptées pour limiter les erreurs. Une masse suffisante de divers macrorestes végétaux terrestres (de l'ordre de 20 mg) a été prélevée au sein des niveaux à dater sur une épaisseur la plus faible possible. Les matériels à dater ont été séchés à l'étuve avant d'être envoyés aux laboratoires de datation.

Concernant la présente étude, les modèles d'âge/profondeur des carottes des lacs du Thyl et du Loup sont basés sur la datation au $^{14}C$ de niveaux stratigraphiques par spectrométrie de masse par accélération (AMS). Au total, ce sont 24 échantillons qui ont été envoyés dans différents laboratoires de datation (Table 2.2) dont 12 pour le lac du Thyl et 12 pour le lac du Loup. Dans la mesure du possible, ces datations sont effectuées sur des macrorestes végétaux terrestres d'un même niveau stratigraphique. Dans quelques cas (bas de la carotte du Loup) la datation a été effectuée sur du sédiment total (*bulk sediment*), faute de macrorestes dans ces niveaux.

**Tableau 2-2 Liste des laboratoires utilisés pour les datations au 14C par spectrométrie de masse par accélération (AMS par convention).**

| **Nom du laboratoire** | **Localisation** | **Code** | **Nombre d'échantillons** |
|---|---|---|---|
| Arizona AMS Laboratory | Tucson, Arizona, USA | AA | 6 |
| Beta Analytic | Miami, Floride, USA | Beta | 4 |
| Laboratoire de Mesure du Carbone 14 | Saclay, France | SacA | 8 |
| Poznań Radiocarbon Laboratory | Poznań, Poslka | Poz | 6 |

### *2.2.3 Analyses transversales aux deux types d'échantillons*

Outre les méthodes spécifiques à chaque type d'échantillon, un certain nombre d'échantillons ont été traités avec le même protocole analytique pour comparaison. Chaque échantillon de sol a été analysé, tandis qu'il a fallu sélectionner les échantillons de sédiments à cause d'un coût analytique trop important pour permettre de travailler à haute résolution. Pour les échantillons de sédiments, les analyses haute résolution ont permis la sélection d'échantillons représentatifs des variations de chaque séquence sédimentaire. Des analyses élémentaires ont permis la détermination des éléments majeurs, traces (parmi lesquelles les terres rares) tandis que des extractions sélectives nous renseignent sur les formes secondaires d'Al, Fe et Si (que l'on suppose dérivées des processus pédogénétiques). Au total, ce sont 116 échantillons (sols et sédiments) qui ont été envoyés dans différents laboratoires de renommée internationale pour analyses.

#### 2.2.3.1 Géochimie élémentaire

1,5 g de sédiments tamisés à 100 µm ont été envoyés à Activation Laboratories (Ancaster, Ontario, Canada) pour l'analyse des éléments majeurs et traces. Les échantillons ont été mélangés avec un flux de lithium métaborate / tétraborate et fondus dans un four à induction. Les éléments majeurs et une sélection d'éléments traces ont été analysés au moyen d'un Spectro Cirros ICP. Parallèlement, la totalité des éléments traces ont été analysés avec un Perkin Elmer SCIEX ELAN 6100 ICP-MS. La digestion acide lors de la fusion garantit que l'ensemble de l'échantillon a été dissous, permettant ainsi de solubiliser la totalité des oxydes majeurs (parmi lesquels SiO2), les REE (terres rares) et d'autres éléments à forte masse atomique. La précision de l'analyse élémentaire a été établie à partir des analyses répétées de certains échantillons sélectionnés au hasard et d'échantillons de référence internationale USGS (W-2 et GXR-2).

#### 2.2.3.2 Extractions sélectives d'Al, Fe et Si

Les formes secondaires d'Al, Fe et Si considérées comme traceurs de l'évolution des sols ont été extraites au laboratoire d'analyse des sols de l'INRA d'Arras. L'utilisation des extractions sélectives correspond plus à une méthode de repérage global et opérationnel des phases secondaires de ces éléments plutôt qu'à une méthode d'étude fine de leur répartition. Les

extractions au dithionite de citrate ($Al_d$, $Fe_d$ et $Si_d$), à l'oxalate d'ammonium ($Al_o$, $Fe_o$ et $Si_o$) et au pyrophosphate de sodium ($Al_p$, $Fe_p$ et $Si_p$) ont été utilisées pour différencier les fractions cristallines, amorphes et complexées à la matière organique des échantillons, respectivement (McKeague et al., 1971). Le tableau 20 présente le pouvoir extractant sur les différents composés contenant Al, Fe et Si. Les résidus d'extraction ont été analysés en ICP-AES et Al, Fe et Si sont mesurés. Les complexes organo-metalliques sont notés $Al_p$, $Fe_p$ et $Si_p$. La concentration des formes amorphes des mêmes éléments est obtenue en soustrayant $Al_p$ de $Al_o$, $Fe_p$ de $Fe_o$ et $Si_p$ de $Si_o$. La fraction cristalline de Fe est calculée en soustrayant $Fe_o$ de $Fe_d$.

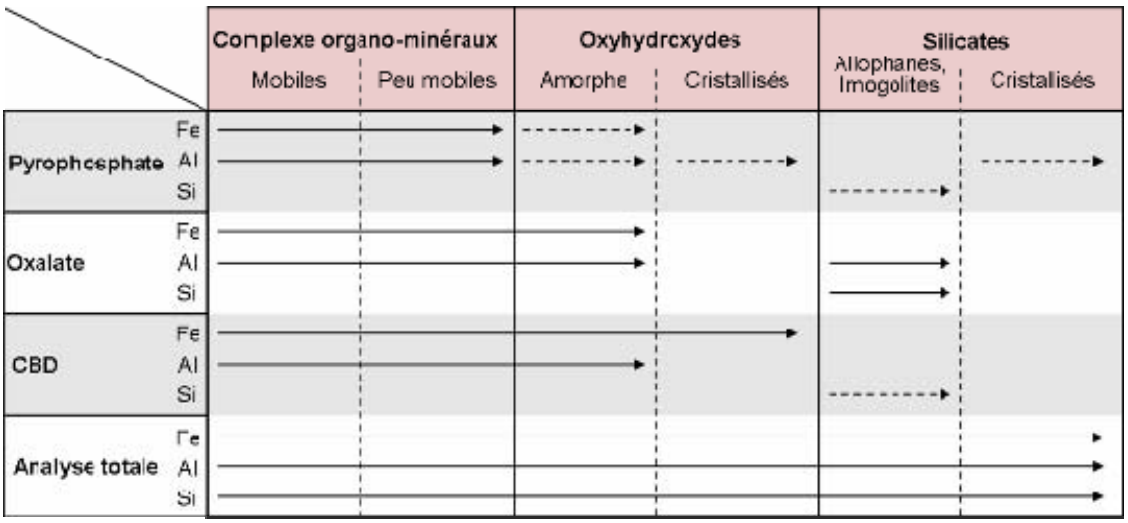



**Figure 2.21 Pouvoir d'extraction des réactifs sur les différents composés contenant Al, Fe et Si**

Descriptif et références des méthodes en lien avec la figure 2.22 :

- La méthode du Citrate-bicarbonate-dithionite (Mehra et Jackson, 1960) nous renseigne sur les formes oxydées (bien cristallisées) de Fe et Al (notés $Fe_d$ et $Al_d$).

- La méthode à l'oxalate d'ammonium (Tamm 1922) nous renseigne sur les oxydes de Fer et d'Aluminium mal cristallisés (notés $Fe_o$ et $Al_o$).

- La méthode au Pyrophosphate de sodium (Franzmeier et al, 1963) nous renseigne sur les formes de Fe et Al complexés à de la matière organique (notés $Al_P$ et $Fe_P$).

### *2.2.4 Synthèse des méthodes utilisées en distinguant les types d'échantillon*

| | Sols | Thyl C | Loup B |
|---|---|---|---|
| **Granulométrie 5 fractions** | X | | |
| **pH** | X | | |
| **C, N** | X | | |
| **Perte au Feu 550°C ($PAF_{550}$)** | | X | X |
| **Perte au Feu 950°C ($PAF_{950}$)** | | X | |
| **Susceptibilité Magnétique (SM)** | | X | X |
| **Spectrocolorimétrie** | | | X |
| **Infra rouge** | | | X |
| **Microgranulométrie Laser** | | | X |
| **Microscope Electronique à Balayage** | | X | X |
| **Analyses de diatomées** | | X | |
| **Analyses des macrorestes** | | X | X |
| **Analyses des charbons de bois** | | X | X |
| **Extractions Sélectives de Si, Al, Fe** | X | X | X |
| **Géochimie élémentaire** | X | X | X |
| **Datations $^{14}C$** | | X | X |

## 2.3 Références bibliographiques

Ali, A.A., Carcaillet, C., Talon, B., Roiron, P. and Terral, J.-F., 2005. Pinus cembra (arolla), a common tree in the inner French Alps since the early Holocene and once extended above the present treeline : a synthesis based on charcoal data from soils and travertines. Journal of Biogeography, 32: 1659-1669.

Avnimelech, Y., Ritvo, G., Meijer, L.E. and Kochba, M., 2001. Water content, organic carbon and dry bulk density in flooded sediments. Aquacultural Engineering, 25(1): 25-33.

Baize, D., 2000. Guide des analyses en pédologie. INRA, Paris, 257 pp.

Balsam, W.L., Damuth, J.E. and Schneider, R.R., 1997. Comparison of shipboard vs shore-based spectral data from Amazon Fan cores: implications for interpreting sediment composition. Ocean Drill. Program Sci., 155: 193–215.

Bartoli, C., 1966. Etudes écologiques sur les associations forestières de la haute-Maurienne. Les cahiers du parc de la Vanoise, 2, 321 pp.

Bartoli, C., 1967. Carte phytosociologique des forêts de la haute Maurienne. Doc. de cartographie écologique, 5: 63-79.

Bartoli, F. and Burtin, G., 1979. Etude de quatre séquences sol-végétation à l'étage alpin. Doc. de cartographie écologique, 21: 79-93.

Bengtsson, L. and Enell, M., 1986. Chemical analysis. In: B.E. Berglund (Ed.), Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology. John Wiley & Sons Ldt., Chichester, pp. 423–451.

Berger, A., 1992. Le climat de la Terre. De Broeck University, 479 pp.

Birks, H.H. and Birks, H.J.B., 2000. Future uses of pollen analysis must include plant macrofossils. Journal of Biogeography, 27(1): 31-35.

Blanchard, R., 1943. Les Alpes occidentales, tome 3, Les grandes Alpes françaises du Nord (Massifs centraux, zones intra-alpines). Arthaud, Grenoble, 700 pp.

Blanchard, R., 1956. Les Alpes occidentales. Essai d'une synthèse. Grenoble - Paris, 605 pp.

Blanchet, C., 2006. Variabilités climatique et océanique du dernier cycle glaciaire-interglaciaire. Propriétés magnétiques et géochimiques des sédiments de la marge Nord-ouest américaine subtropicale. Univ. Aix-Marseille III. 282 pp.

Blarquez, O., Carcaillet, C. and Mourier, B., sous presse. Une forêt subalpine à mélèze dominant dans un vallon avalancheux : 9000 ans d'histoire par l'analyse des macrorestes végétaux d'un lac de Maurienne. Trav. Sci. Parc. Nat. Vanoise.

Bottner, P., 1971. La pédogenèse sur roches mères calcaires dans une séquence bioclimatique méditerranéo-alpine du sud de la France. PhD Thesis. Univ. De Montpellier. 271 pp.

Bottner, P. and Paquet, H., 1972. La pédogénèse sur roches-mères clacaires tendres dans les étages bioclimatiques montagnard, subalpin et alpin des Préalpes françaises du Sud. Science du sol, 1: 63-78.

Braun-Blanquet, J., 1961. Die inneralpine Trockenvegetation. Gustav Fischer, Stuttgart, 273 pp.

Buurman, P., Slager, B. and van der Plas, L., 1976. A toposequence of alpine soils. Journal of Soil Science, 27(3): 395-410.

Cabidoche, Y.M., 1979. Contribution à l'étude des sols de haute montagne. Analyse des relations sols-milieu dans les pyrénées occidentales cristallines et calcaires. PhD Thesis. Université des sciences et techniques du languedoc, Montpellier. 152 pp.

Cadel, G., 1980. Séries de végétation et sols du subalpin briançonnais sur roches-mères silico-alumineuses. Comparaison avec la Maurienne et la Tarentaise. Science du sol, 4: 249-264.

Carcaillet, C., 1998. A spatially precise study of Holocene fire history, climate and human

impact within the Maurienne valley, North French Alps. Journal of Ecology, 86(3): 384-396.

Carcaillet, C., Ali, A.A., Blarquez, O., Genries, A., Mourier, B. and Bremond, L., accepté/sous presse. Spatial variability of fire history in subalpine forests: from natural to cultural regimes. Ecoscience.

Carcaillet, C. and Brun, J.-J., 2000. Changes in landscape structure in the northwestern Alps over the last 7000 years: lessons from soil charcoal. Journal of vegetation science, 11: 705-714.

Carcaillet, C. and Muller, S.D., 2005. Holocene tree-limit and distribution of Abies alba in the inner French Alps: anthropological or climatic changes? Boreas, 34: 468-476.

Carcaillet, C., Richard, P.J.H., Asnong, H., Capece, L. and Bergeron, Y., 2006. Fire and soil erosion history in east Canadian boreal and temperate forests. Quaternary Science Reviews, 25: 1489-1500.

Carcaillet, C., Talon, B. and Barbero, M., 1998. Pinus cembra et incendies pendant l'Holocène, 300 m au-dessus de la limite actuelle des arbres dans le massif de la Vanoise. Ecologie, 29: 277-282.

Carnelli, A.L., Theurillat, J.-P., Thinon, M., Vadi, G. and Talon, B., 2004. Past uppermost tree limit in the Central European Alps (Switzerland) based on soil and soil charcoal. The Holocene, 14: 393-405.

Castaldini, M., Egli, M., Mirabella, A., Fabiani, A., Santomassimo, F. and Miclaus, N., 2002. Influence of climate on soil development and microbial community in Trentino mountains – Italy. BGS Bull., 25: 49-54.

Chauchard, S., Carcaillet, C. and Guibal, F., 2007. Patterns of land-use abandonment control tree-recruitment and forest dynamics in Mediterranean mountains. Ecosystems, 10(6): 936-948.

Contini, L. and Lavarelo, Y., 1982. Le pin cembro. Pinus cembra. Répartition, écologie, sylviculture et production. INRA, Paris, 197 pp.

Dambrine, E., 1985. Contribution à l'étude de la répartition et du fonctionnement des sols de haute montagne. PhD Thesis. Université de Paris 7, Versailles. 284 pp.

David, F., 1993. Extension tardiglaciaire des pins dans les Alpes du Nord. C.R. Acad. Sci. Paris, life sciences, 317: 123-129.

David, F., 1995. Vegetation dynamics in the nothern French Alps. Historical Biology, 9: 269-295.

David, F., 2001. Etablissement des étages de végétation holocène: vers la modélisation complète d'un massif. C.R. Acad. Sci. Paris, life sciences, 324: 273-278.

Davis, B.A.S., Brewer, S., Stevenson, A.C. and Guiot, J., 2003. The temperature of Europe during the Holocene reconstructed from pollen data. Quaternary Science Reviews, 22(15-17): 1701-1716.

Dean, W.E.J., 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods. J. Sed. Petrol., 44: 242–248.

Debelmas, J., 1979. Découverte géologique des Alpes du Nord. BRGM, Orléans, 84 pp.

Debelmas, J., Desmons, J., Ellenberger, F., Goffé, B., Favre, J., Jaillard, E. and Pachoud, A., 1989. Notice explicative, carte géol. France (1/50000), feuille MODANE (775). Orléans: BRGM, 53 pp.

Dorioz, J.-M. and van Oort, F., 1991. Approche agro-pédologique des zones pastorales sur calcshistes sédimentaires (Beaufortain-Alpes du Nord). 2 Répartition des sols et des valeurs d'usage pastoral. Agronomie, 11: 395-409.

Duchaufour, P., 1952. Etude sur l'écologie et la sylviculture du mélèze. Annales de l'Ecole National des Eaux et Forêts, t.13: ?

Duchaufour, P. and Gilot, J.C., 1973. Etude d'une chaîne de sols à l'étage alpin (Col du Galibier) et ses relations avec la végétation. Oecologia Plantarum, 1: 253-274.

Egli, M., Fitze, P. and Mirabella, A., 2001. Weathering and evolution of soils formed on granitic, glacial deposits: results from chronosequences of Swiss alpine environments. Catena, 45: 19-47.

Egli, M., Hitz, C., Fitze, P. and Mirabella, A., 2004. Experimental determination of climate change effects on above-ground and below-ground organic matter in alpine grasslands by translocation of soil cores. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 167: 457-470.

Egli, M., Mirabella, A. and Fitze, P., 2001. Clay mineral formation in soils of two different chronosequences in the Swiss Alps. Geoderma, 104: 145-175.

Egli, M., Mirabella, A. and Sartori, G., 2003. Weathering rates as a function of climate: results from a climosequence of the Val Genova (Trentino, Italian alps). Geoderma, 111: 99-121.

Egli, M., Mirabella, A. and Sartori, G., 2004. Weathering of soils in alpine areas as influenced by climate and parent material. Clays and Clay Minerals, 52: 287-303.

Egli, M., Mirabella, A., Sartori, G., Zanelli, R. and Bischof, S., 2006. Effect of north and south exposure on weathering rates and clay mineral formation in Alpine soils. CATENA, 67(3): 155-174.

FAO, 1994. World Reference Base for Soil Resources. ISSS–ISRIC–FAO. Draft. Rome/Wageningen, Netherlands.

Feltgen-Didier, L., 1998. La limite supraforestière dans les Alpes: un nouveau regard sur sa structure et sa dynamique, à la lumière des successions post-pastorales et grâce à la théorie de la hiérarchie. PhD Thesis. University Joseph Fourier, Grenoble. 363 pp.

Fournier, J., 1985. Contribution à l'étude des Alpes intermédaires françaises: la moyenne Maurienne. Bioclimatologie, groupements végétaux forestiers et impacts humains. Université Joseph Fourier, Grenoble. 88 pp.

Fournier, J. and Peltier, J.P., 1987. Les secteurs biogéographiques de la Maurienne (Savoie): leur délimitation par l'étude des précipitations et des groupements végétaux forestiers. Doc. pour la cartographie écologique, 30: 3-24.

Franzmeier, M.D., Hajek, B.F. and Simonson, C.H., 1965. Use of amorphous material to identify spodic horizons. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29(6): 737-741.

Gaussen, H., 1951. La cartographie des précipitations annuelles des Alpes occidentales. Bull. Soc. Bot. Fr., 98(10): 117-118.

Genries, A., Muller, S.D., Carcaillet, C., Mercier, L. and Bircker, L., sous presse. Local-scale processes control spatial variability of subalpine vegetation trajectories during the Holocene. Ecoscience.

Gensac, P., 1977a. Sols et séries de végétation dans les Alpes Nord Occidentales. Doc. de cartographie écologique, 19: 21-44.

Gensac, P., 1977b. Sols et groupements végétaux de la zone des schistes lustrés dans l'étage alpin (combe de l'Iseran - Val Prariond). Trav. Sci. Parc. Nat. Vanoise, 8: 29-40.

Heiri, O., Lotter, A.F. and Lemcke, G., 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. Journal of Paleolimnology, 25(1): 101-110.

Holzhauser, H., M., M., J., H. and Zumbüh, H.J., 2005. Glacier and lake-level variations in west-central Europe over the last 3500 years. The Holocene, 15(6): 789-801.

Jowsey, P.C., 1966. An improved peat sampler. New Phytologist, 65(245-248).

Keller, K., 1991. Etude du cycle biogéochimique du cuivre et du cadmium dans deux ecosystèmes forestiers. PhD Thesis. Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne (Suisse). 171 pp.

Körner, C., 1999. Alpine plant life: functional plant ecology of high mountain ecosystems. Springer-Verlag, Berlin.

Kubiëna, W.L., 1953. The soils of Europe. Thomas Murby (ed.), London, 314 pp.

Labroue, L., 1976. Etude écologique des sols alpins du Pic du midi de Bigorre. State Thesis. Université Paul-Sabatier, Toulouse. 228 pp.

Legros, J.P., 1992. Soils of Alpine mountains. In: I.P. Martini and W. Chesworth (Editors), Weathering, Soils and Paleosols. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 155-181.

Legros, J.P. and Cabidoche, Y.M., 1977. Les types de sols et leurs répartitions dans les Alpes et les Pyrénées cristallines. Doc. de cartographie écologique, 19: 1-19.

Legros, J.P., Party, J.P. and Dorioz, J.-M., 1987. Répartition des milieux calcaires, calciques et acidifiés en haute montagne calcaire humide. Doc. de cartographie écologique, 30: 137-157.

Legros, J.P., Robert, M. and van Oort, F., 1980. Caractères principaux de la pédogenèse sur calcschistes en montagne. Bull. de l'AFES: 297-312.

Magny, M., 1995. Une histoire du climat. Des derniers mammouths au siècle de l'automobile. Errance Ed., 176 pp.

Maher, B.A. and Thompson, R., 1999. Quaternary climates, environments and magnetism. Press syndicate of the university of Cambridge, Cambridge.

Maisch, M., 1981. Glazialmorphologische und Gletschergeschichte Untersuchungen im Gebiet zwischen Landwasser-und Albulatal. Physische Geographie, 3.

Martin-Cochet, J., 1984. Etude géologique de la stabilité des versants de la rive droite de l'Arc entre St Michel de Maurienne et la Praz (Savoie). Thèse, USTM de Grenoble ; IRIGM, 264 p. 264 pp.

Matthey, W., Dethier, M., Galland, P., Lienhard, C., Rohrer, N. and Schiess, T., 1981. Etude écologique de biocénotique d'une pelouse alpine du Parc National Suisse. Bull. d'Ecologie t.12, 4: 339-354.

Mayr, F., 1969. Die postglazialen gletschershwankungen des Mont Blanc-Gebietes. Zeich. Für Geom, supp. Bd 9: 31-57.

McKeague, J.A., Brydon, J.E. and Miles, N.M., 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35: 33–38.

Mehra, O.P. and Jackson, M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Miner., 7: 317-327.

Michalet, R., 1991. Une approche synthétique biopédoclimatique des montagnes méditerranéennes : exemple du Maroc septentrional. Univ. Joseph Fourrier, Grenoble. 273 pp.

Mirabella, A. and Egli, M., 2003. Structural transformations of clay minerals in soils of a climosequence in an Italian alpine environment. Clays and Clay Minerals, 51: 264-278.

Montcouyoux, A., 1976. Recherches microbiologiques sur quelques sols d'altitude. PhD Thesis. Université Joseph Fourier, Grenoble. ? pp.

Motta, R., Morales, M. and Nola, P., 2006. Human land-use, forest dynamics and tree growth at the treeline in the Western Italian Alps. Annals of Forest Science, 63: 739-747.

Mourier, B., Poulenard, J., Chauvel, C., Faivre, P. and Carcaillet, C., 2008. Distinguishing subalpine soil types using extractible Al and Fe fractions and REE geochemistry. Geoderma, 145(1-2): 107-120.

Muller, S.D., Nakagawa, T., de Beaulieu, J.-L., Court-Picon, M., Fauquette, S. and Genries, A., 2006. Paléostructures de végétation à la limite supérieure des forêts dans les Alpes françaises internes. C.R. Acad. Sci. Paris, life sciences, 329: 502-511.

Nilsson, M., Klarqvist, M., Bohlin, E. and Possnert, G., 2001. Variation in 14C age of

macrofossils and different fractions of minute peat samples dated by AMS. The Holocene, 11(5): 579-586.

Onde, H., 1938. La Maurienne et la Tarentaise. Etude de géographie physique. PhD Thesis. Université Joseph Fourier, Grenoble. 623 pp.

Ozenda, P., 1985. La végétation de la chaîne alpine dans l'espace montagnard européen. Masson, Paris, 331 pp.

Pache, G., 1998. Les humus forestiers du massif de la Chartreuse: de l'approche macro-écologique à l'approche micro-écologique. PhD Thesis. Université Joseph Fourier, Grenoble. 110 pp.

Pochon, M., 1978. Origine et évolution des sols du Haut-Jura suisse. Phénomènes d'altération des roches calcaires sopus climat tempéré humide. PhD Thesis. Mém. Soc. Helv. Sci.nat. 190 pp.

Poulenard, J. and Podwojewski, P., 2006. Alpine soils. In: R. Lal (Ed.), Encyclopedia of Soil Science. Marcel Dekker, New York, pp. 75-79.

Ramsey, C.B., 2008. Deposition models for chronological records. Quaternary Science Reviews

INTegration of Ice-core, Marine and Terrestrial records (INTIMATE): Refining the record of the Last Glacial-Interglacial Transition, 27(1-2): 42-60.

Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Bertrand, C., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S., Bronk Ramsey, C., Reimer, R.W., Remmele, S., Southon, J.R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., Van der Plicht, J. and Weyhenmeyer, C.E., 2004. IntCal04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0-26 Cal Kyr BP. Radiocarbon, 46: 1029-1058.

Richard, L., 1975. Etude écologique des massifs des Aiguilles rouges, du haut-Giffre et des Aravis (Haute-Savoie). Le milieu et la végétation. Ann. du centre universtaire de Savoie, Tome spécial: 1-100.

Richard, L., 1985. Contribution à l'étude bioclimatique de l'arc alpin. Doc. de cartographie écologique, 28: 33-64.

Rovera, G., 1990. Géomorphologie dynamique et aménagement des versants en moyenne Tarentaise. Une contribution à l'étude de l'érosion naturelle et anthropique des Alpes. State Thesis. Université Joseph Fourier, Grenoble. 465 pp.

Salomon, D., 2003. Aménagements et techniques de revégétalisation en milieu alpin: impacts écologiques sur les processus d'humification et d'agrégation des sols anthropiques (pistes de ski), comparaisons avec les sols naturels. Thèse de Doctorat. Université de Savoie, Le Bourget du Lac (France), 380p + annexes.

Scalenghe, R., Bonifacio, E., Celi, L., Ugolini, F.C. and Zanini, E., 2002. Pedogenesis in disturbed alpine soils (NW Italy). Geoderma, 109(3-4): 207-224.

Stuiver, M., Reimer, P.J., Bard, E., Beck, J.W., Burr, G.S., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, F.G., van der Plicht, J. and Spurk, M., 1998. INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000–0 cal BP. Radiocarbon, 40: 1041-1083.

Talon, B., Carcaillet, C. and Thinon, M., 1998. Etudes pédoanthracologiques des variations de la limite supérieure des arbres au cours de l'Holocène dans les Alpes françaises. Géographie Physique et Quaternaire, 52: 195-208.

Tamm, O., 1922. Eine Method zur Bestimmung der anorganishen Komponenten des Golkomplex in Boden. Medd. Statens skogforsoksanst, 19: 385-404.

Thompson, R. and Oldfield, F., 1986. Environmental Magnetism, London.

Tricard, J. and Cailleux, A., 1965. Introduction à la géomorphologie climatique. Sedes, ? pp.

Trosset, L., 1980. Les sols sur micaschistes. Science du sol, 4: 313-336.

Vacher, J.P., 1971. Contribution à l'étude hydrologique du bassin versant de l'Isère. Université de Bordeaux, 101 p.

van Oort, F., 1984. Géométrie de l'espace poral, comportement hydrique et pédogénèse: application à des sols sous prairie et alpage, issus de l'altération des calcschistes sédimentaires en moyenne et haute montagne, Alpes du nord (Beaufortain). PhD Thesis. Inst.natl. agron. Paris-Grignon. 280 pp.

van Oort, F. and Dorioz, J.M., 1991. Approche agropédologique des zones pastorales sur calcschistes sédimentaires. 1 Caractères de l'altération, propriétés hydriques et porales associées. Agronomie, 11: 293-303.

Verger, J.P., 1974. Sols et végétation de l'étage alpin sur schistes lustrés et roches vertes en Queyras (H.A.). PhD Thesis. Université Joseph Fourier, Grenoble. 131 pp.

von Grafenstein, U., Erlenkeuser, H., Brauer, A., Jouzel, J. and Jonhsen, S.J., 1999. A Mid-European decadal isotope-climate record from 15500 to 5000 years BP. Science, 284: 1654–1657.

Wetter, W., 1987. Spät-und postglaziale Gletscherschwankungen im Mont-Blanc - Gebiet Untere vallée de Chamonix-Val Montjoie. Physische Geographie, 22: 1–267.

WRB, 2006. World reference base for soil resources. World Soil Resources Reports, 103. FAO, Rome.

# CHAPITRE 3

## DEFINITION DE TRACEURS PEDOLOGIQUES :

## Distinguishing subalpine soil types using extractible Al and Fe fractions and REE geochemistry

*Mourier, B., Poulenard, J., Chauvel, C., Faivre, P. and Carcaillet, C., 2008. Distinguishing subalpine soil types using extractible Al and Fe fractions and REE geochemistry.* ***Geoderma****, 145(1-2): 107-120.*

## 3.1 Abstract

Only few paleoecological studies have attempted to use the geochemistry of lacustrine sediments to reconstruct the history of soil genesis. The geochemical signatures of modern soils must firstly be determined before using them to investigate lake sediments. Our study explores the geochemical variability between eight subalpine soil profiles from the internal zone of the Alps to find relevant sediment tracers for present-day soils. Based on the concentrations of secondary Al- and Fe-bearing phases, as well as major element and Rare Earth Element (REE) geochemistry, different subalpine soil types can be clearly differentiated in the study area. Although formed in similar geomorphological settings, the soil typologies are diverse: Podzol group soils are developed under old-growing coniferous forest, whereas Cambisols occur under present-day old-meadows. By applying PCA including pedological and geochemical parameters, we can clearly discriminate between Podzol and Cambisol samples, revealing differences that reflect the intensity of chemical weathering. In contrast, deep and surface samples can be distinguished using the degree of physical weathering. The proportions of organic-bound Al and Fe are significantly higher in Podzols, thus providing a sediment tracer to reconstruct the intensity and degree of podzolisation. The increase of Light REE fractionation from the C-horizons to the topsoil horizons is explained in terms of soil processes. The high-field-strength element Nb is used to estimate enrichment or depletion relative to the unweathered parent material. The resulting normalized REE patterns indicate that Podzol profiles are more depleted than Cambisols. Moreover, normalized REE patterns of A- and $B_w$-horizons are similar in the Cambisol profiles, whereas the E- and $B_s$-horizons of Podzols exhibit large variations. Normalized REE patterns may thus provide a precise tracer of the degree of weathering of materials. Hence, we suggest that REE behaviour and soil weathering are clearly related. This study also highlights the effects of millennial-scale agricultural practices on soils, e.g. the eventual depodzolization related to deforestation.

**Keywords:** pedogenesis; weathering; selective extractions; tracer; pedosignature

## 3.2 Introduction

Very little is known about soil development rates and the time-scale required for the succession of soil types and pedological processes. In their pedogenic theory, Johnson and Watson-Stegner (1987) proposed that soils result from two distinct historical pathways, i.e. progressive or regressive, which may predominate in alternation. Progressive pathways dominate under undisturbed conditions, leading to soils that are thick and anisotropic, i.e. developing clearly distinct horizons. However, soil genesis may be interrupted by natural or man-made disturbances that can modify the development pathways and promote haploidization (less distinct horizons) as well as surface removal by erosion (Johnson and Watson-Stegner, 1987; Scalenghe et al., 2002).

Pedoanthracological studies based on plant identification of soil charcoal in the internal zones of the Alps show that subalpine grasslands result from deforestation over time-scales of centuries to millennia (Carcaillet et al., 1998; Talon et al., 1998; Carnelli et al., 2004), including fires that have become more frequent since at least ca. 6000 years BP (Carcaillet, 1998; David and Barbero, 2001). Studies indicate that subalpine grasslands have succeeded the former cembra pine forests (Carcaillet and Brun, 2000), resulting in a reduced elevation of the upper treeline (Carcaillet and Muller, 2005). At the present day, subalpine grassland soils developed on Carboniferous formations with similar elevation and aspect are dominated by Cambisols (WRB, 2006), whereas soils under relatively undisturbed old-growing subalpine coniferous forests are characterized by Podzols. While paleoecological evidence suggests that Cambisols under grasslands are linked to former subalpine forest, we still need to address the processes and kinetics of soil formation following the glacial retreat as well as the soil development associated with deforestation in such environments.

Few studies have attempted to reconstruct soil genesis using the geochemistry of lake or peat bog sediments (Mackereth, 1966; Engstrom and Hansen, 1985; Ford, 1990; Hu et al., 1993; 1996; Willis et al., 1997; Ewing and Nater, 2002; Slaymaker et al., 2003). Lacustrine sediment records yield a better temporal resolution of significant events in soil formation than the chronosequence approach based on substituting space for time (Ewing and Nater, 2002). Moreover, the chronosequence approach can only be used in a restricted number of environments, i.e. glacial, alluvial and volcanic deposits, whereas the chronological approach based on lacustrine sediments can be applied in a large range of settings. Two main issues arise in using the sedimentary approach: i) the geochemical differentiation of different soil processes and soil types, which controls the determination of tracers ii) the conservative

behaviour of these tracers during sediment mobilisation, transport and accumulation in aquatic systems.

In subalpine ecosystems, the geochemical signatures of present-day Cambisols and Podzols should be identified before applying them to sediment investigation. To find appropriate tracers and distinguish these two types of soils, we firstly make use of chemical extraction data to characterize secondary phases in the soil. In a second step, we adopt a broad geochemical approach to study weathering using major element and Rare Earth Element (REE) concentrations. During the podzolization process, secondary phases are formed that are readily detected by selective chemical extractions. These newly formed constituents correspond to metal-humus complexes and short-range-ordered Fe- and Al-(hydr)oxides that precipitate and accumulate in the lower spodic Bs-horizons (Soil Survey Staff, 2006). Higher proportions of secondary Al and Fe materials are expected in Podzols under old-growing coniferous forests compared to Cambisols under old-meadows. To characterize the degree of weathering, we assess the behaviour of REE in the fine earth (material <2 mm) of soil horizons. The REE, which are also known as lanthanides, comprise 15 elements with atomic numbers ranging between 57 and 71, i.e. from La to Lu. Typically, the low-atomic-number members of the series are called Light Rare Earths Elements (LREE), those with higher atomic numbers are termed heavy (HREE) and, less commonly, the middle members, i.e. Sm to Ho, are termed as middle (MREE). REE are not easily affected by weathering except in warm and humid climates (Nesbitt, 1979). Nevertheless, some studies have shown that REE patterns in soil horizons can be modified during pedogenesis in temperate regions (Öhlander et al., 1996; Land et al., 1999; Aide and Smith-Aide, 2003). The resulting REE patterns of soils would appear to be closely controlled by soil weathering (Caspari et al., 2006). To investigate the effect of soil weathering on REE patterns, a high-field-strength element can be use to estimate possible enrichment or depletion relative to the unweathered parent material (Öhlander et al., 1996).

This study aims to explore geochemical variations within and between soil profiles encountered in the subalpine domain in order to find relevant tracers accessible for sediment investigations. We analyse several soil profiles from the same elevation, geomorphological settings and Carboniferous formation in the subalpine domain of the French Alps. We assume that secondary Al- and Fe-bearing phases and the REE behaviour in soils reflects the occurrence and degree of podzolization as well as chemical weathering. Four Podzol profiles are investigated under old-growing forests, and four Cambisol profiles under old-meadows.

## 3.3 Material and methods

### *3.3.1 Study area*

The three sampling sites in the study area are located in the Upper Maurienne valley, in the internal zone of the French Alps, within the commune of St Michel-de-Maurienne for the south-west facing meadows and the commune of Orelle for the north- and south-facing forest sites (Fig. 3.1 and Table 3.1). This valley marks the southern edge of the Vanoise and the Grand Arc massifs, forming the boundary between the Mediterranean Alps to the south and the continental Western Alps to the north. In the Upper Maurienne valley, the climate is continental, with a mean annual precipitation of 947±184 mm and mean summer precipitation of 280±138 mm in June-July-August (1949-1999, meteorological station of St Michel-de-Maurienne, 1360 m above sea level, asl). The mean annual air temperature is 7.1±0.6°C (1967-1999), with mean monthly winter and summer temperatures of 0.2±1.2°C (December-January-February) and 14.4±0.9°C (June-July-August), respectively. These climatic conditions are classified as a cryic temperature regime and udic moisture regime according to soil taxonomy (Soil Survey Staff, 2006). The mean annual snow cover is 3-4 months at *ca.* 1400 m asl on south-facing slopes, and 4-5 months on north-facing slopes. The landscape is strongly modelled by the Pleistocene glaciations.

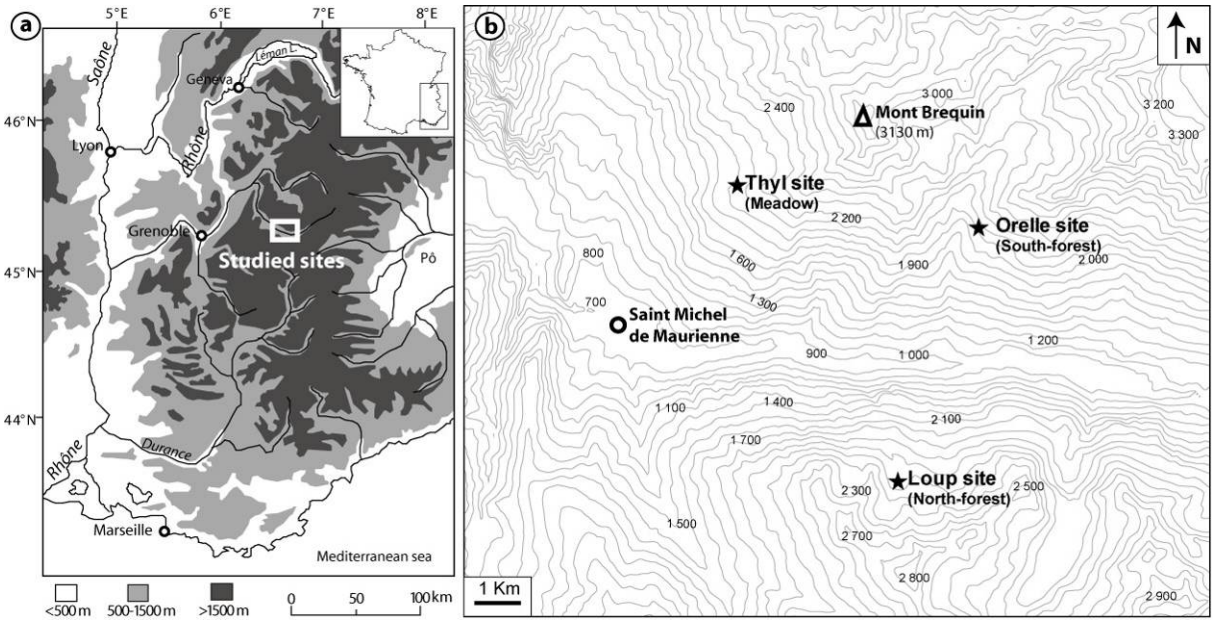



**Figure 3.1 (a) Location of study area in the western Alps. (b) Map showing detailed topography of the Maurienne valley (100-m contours) and location of sampling sites.**

Vegetation and soil are established on till, moraines and periglacial landforms derived from Carboniferous parent material. The subalpine soil ages are no older than 15,000 years in the study area. The two main facies of the Carboniferous formations encountered in the study area are arkosic sandstone and black shale. The subalpine old-meadow is highly diversified but dominated by *Carex sempervirens* and *Festuca rubra*. Owing to the decrease of pastoral activities over the last 100 years (Delcros, 1993), patches of *Vaccinium ulliginosum*, *V. myrtillus* and *Rhododendron ferrugineum* are expanding. This multi-secular meadow ecosystem succeeds conifer forests that have grown from the early to the middle Holocene (Genries et al., in review). The subalpine coniferous forests is dominated by *Pinus cembra* and *Larix decidua*, with scattered *Picea abies* and *Abies alba*. The forest understorey is characterized by *Vaccinium vitis-idea* and *Juniperus sibirica* (southern slopes), and *V. ulliginosum*, *V. myrtillus* and *Rhododendron ferrugineum* (northern slopes). The subalpine forest sites have been covered by trees for 11000 years and have never recorded grassland periods (Blarquez et al., in review).

### *3.3.2 Soil sampling and description*

Eight soil profiles from the same elevation and belonging to Carboniferous formations were described according to FAO (1994), and their genetic horizons were sampled. Based on a pedological survey, the profiles are assumed to be representative of each zone. Large disturbed samples were taken (approximately 10 000 $cm^3$) including fine earth (<2 mm) and gravel (<20 cm), but excluding stones (>20 cm). Two profiles were under forest on north-facing slopes (here termed “north-forest”), two under forest on south-facing slopes (“south-forest”), and four under grassland on south-west-facing slopes (“meadow”). The soil parent materials of the area can be recognized as corresponding to the lithology of Carboniferous formations containing black shale and arkosic sandstone (Aillères et al., 1995). Mineralogical investigations of the bedrock show that the soil parent materials are mainly composed of quartz–muscovite–graphite, with variations in relative abundance and metamorphic grade between sampling sites.

Soils under meadow are developed on till (which can reach a depth of 3 to 5 m) derived from local black shale lithologies composed of quartz, muscovite and graphite and, to a lesser extent, albite. Soil profiles are relatively homogenous with an A-horizon associated with a $B_w$-horizon, both showing poor colour differentiation. Soil organic matter inputs are

mainly represented by belowground organic residues linked with numerous deep roots of Poaceae and Cyperaceae. Soils under meadow are therefore classified as Cambisol (Dystic) (Table 3.1).

Soils under "north-forest" sites are developed on till and moraine originating from local black shale materials with similar quartz–muscovite–graphite composition as in the meadow profiles. Soil horizonation is contrasted, exhibiting a light-coloured eluvial horizon (E-horizons) associated with illuvial horizons where $B_h$- and $B_s$-horizons are undifferentiated. Soil organic matter inputs are mainly aboveground as indicated by the surface Oh-horizon and the sparse occurrence of roots in deeper horizons. Soils under north-forest are classified as Haplic Podzol.

**Table 3-1 Location and environmental characteristics of the investigated soil profiles.**

| Location and profile | Geographic coordinates | Elevation (m a.s.l.) | Slope orientation | Vegetation | Lithology | WRB (2006) | Soil Taxonomy* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LOUP 2 | 45°10'58.6"N 6°32'07.54"E | 2119 | N | *Pinus cembra, Larix decitua* | black shale till | Haplic Podzol | Typic Haplocryod |
| LOUP 3 | 45°11'02.1"N 6°32'13.5"E | 2111 | N | *Pinus cembra, Larix decitua* | black shale till | Haplic Podzol | Typic Haplocryod |
| ORELLE 1 | 45°13'49.69"N 6°33'46.06"E | 2074 | S | *Pinus cembra, Abies alba* | arkosic sandstone | Entic Podzol | Entic Haplocryod |
| ORELLE 2 | 45°13'57.98"N 6°33'37.81"E | 2108 | S | *Pinus cembra, Abies alba* | arkosic sandstone | Haplic Podzol | Typic Haplocryod |
| THYL 1 | 45°14'25.8"N 6°29'59.8" E | 2038 | SW | *Carex semperviren, Festuca rubra* | black shale till | Cambisol (Dystric) | Typic Dystrocryept |
| THYL 2 | 45°14'24.78"N 6°30'2.65"E | 2052 | SW | *Carex semperviren, Festuca rubra* | black shale till | Cambisol (Dystric) | Typic Dystrocryept |
| THYL 4 | 45°14'21.63"N 6°30'7.09"E | 2071 | SW | *Carex semperviren, Festuca rubra* | black shale till | Cambisol (Dystric) | Typic Dystrocryept |
| THYL 6 | 45°14'21.37"N 6°30'3.58"E | 2090 | SW | *Carex semperviren, Festuca rubra* | black shale till | Cambisol (Dystric) | Typic Humicryept |

* Soil Survey Staff (2006)

Soils under the "south-forest" were developed on periglacial landforms inherited from the translocation of arkosic sandstone materials, consisting mostly of quartz with subordinate amounts of muscovite and graphite. In addition, there are traces of K-feldspar, albite and

accessory zircon, tourmaline and apatite. Podzolization is clearly expressed in the Orelle2 profile, indicated by the surface horizon of accumulated organic matter and the presence of E- and associated $B_s$-horizons. The podzolization process is less distinct in the Orelle1 profile, where the E-horizon is missing, probably due to slope instability (>25%). Hence, the "south forest" soils are classified as Entic podzol (Orelle 1) and Haplic podzol (Orelle 2).

From the 8 soil profiles, 34 bulk samples of O-horizon (humus), A–horizon (topsoil), B-horizon (spodic or cambic) and C-horizon (saprolite) were collected for laboratory analysis. Since the soils were developed on till, moraines and periglacial landforms, we consider that the deepest sample, not visually affected by present-day pedogenic processes, represent the unweathered parent materials. Nevertheless, we assume that these translocated materials may be preweathered to a certain extent.

### *3.3.3 Sample analysis*

All analyses were carried out on air-dried samples of the fine earth fraction (<2 mm). The particle size distribution of the <2 mm fraction was obtained by sieving, using the pipette method after removal of the organic matter by $H_2O_2$ and dispersion by $(NaPO_3)^6 + Na_2CO_3$. Soil pH (in water and in 1 MKCl) was determined using a soil:solution ratio of 1:2.5. Total carbon (C) and nitrogen (N) contents were measured using a 2400 SERIES II C/H/N analyzer (Perkin–Elmer), allowing an estimation of the C/N ratio.

The secondary Al- and Fe-bearing phases were individually extracted at the INRA Soil Analysis Laboratory in Arras. Dithionite citrate ($Fe_d$), acid ammonium oxalate ($Al_o$, $Fe_o$) and 0.1 M Na pyrophosphate ($Al_p$, $Fe_p$) extractants were used to differentiate the crystalline, amorphous and organic-bound fractions in the samples, respectively (McKeague et al., 1971). The extraction residues were analysed for Al and Fe by ICP-AES. Organic-bound Al and Fe are denoted by $Al_p$ and $Fe_p$, respectively. The concentrations of $Al_{amorphous}$ and $Fe_{amorphous}$ are calculated by subtracting $Al_p$ from $Al_o$ and $Fe_p$ from $Fe_o$, respectively. The crystalline fraction of iron ($Fe_{crystalline}$) is calculated by subtracting $Fe_o$ from $Fe_d$. Because the nature of $Al_d$ is not well understood, the data are not reported here (Parfitt and Childs, 1988).

The 34 samples of fines were sent to Activation Laboratories (Ancaster, Ontario, Canada) for major and trace element analysis. 3 additional samples of gravels (< 20cm) from the deepest horizon of the representative profile of each site were analysed for major elements. An aliquot of each horizon was analysed by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry (ICP-MS) following a lithium metaborate/tetraborate fusion. Acid digestion of the fusion bead ensures that the entire sample is dissolved, thus making it possible to solubilize the major oxides including $SiO_2$, REE and other high-field-strength elements. Two samples were measured in duplicate for REE. The accuracy of REE analysis is < ±7.93%, established from repeated analyses of Orelle 2 and Thyl 5 horizons and of USGS international reference materials (MAG-1 and GXR-2 standards).

### *3.3.4 Calculations and statistics*

The redistribution coefficient of $Al_o$ and $Fe_o$ for each B-horizon is based on Souchier's coefficient (Souchier, 1971; Duchaufour and Souchier, 1978). This type of coefficient ($K_{Al}$ and $K_{Fe}$) has been recently applied by Schaetzl et al. (2006) to estimate the gain in aluminium or iron in B-horizons at the expense of the eluvial zone (E-horizons). To obtain this index, we plot the amounts of Al or Fe against depth (in our study, we use $Al_o$ and $Fe_d$ normalized to mineral soil). A line is drawn on this plot connecting the topsoil and C-horizons, as well as a horizontal line at the depth of the Al or Fe maximum. The ratio of two subsets of intersected by the horizontal line corresponds to the $K_{Al}$ or $K_{Fe}$ index, which represents the ratio of translocated to inherited secondary Al and Fe in the maximally developed B-horizon.

T

he ratios between secondary phases and total Al and Fe reflect the proportion of secondary Al and Fe derived from soil processes. The closer the ratio is to unity, the higher the abundance of secondary constituents in the bulk soil sample.

Since neither chemical extractions nor element analyses approach a normal or lognormal distribution (Shapiro and Wilk, 1965), the best measure of location and scatter for such data are the median and the boxplot, respectively (Reimann and Filzmoser, 2000). We use the non-parametric Wilcoxon two-sample test ($p$=0.05) to compare the proportions of secondary constituents in topsoil- and Bs- or Bw-horizons in different soil types.

Three soil weathering proxies are inferred from the major element data, i.e. the Chemical Index of Alteration (CIA) (Nesbitt and Young, 1982), the $SiO_2/Al_2O_3$ ratio (Ruxton, 1968) and the Bases/$R_2O_3$ ratio (Birkeland, 1999). The Bases/$R_20_3$ is defined as:

$$\frac{\text{Bases}}{R_2O_3} = \frac{MgO + CaO + Na_2O + K_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2}$$

The indices are based on the principle that, in a leaching process, the ratio between the concentration of mobile base elements (e.g. MgO, CaO, $Na_2O$ and $K_2O$) and relatively immobile elements ($Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, $TiO_2$) should decrease over time. The opposite is true for the chemical index of alteration defined as CIA:

$$\text{CIA} = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O} \times 100$$

The REE concentrations are normalized relative to a chondritic reference standard (Evensen et al., 1978) to facilitate the comparison of REE patterns between sites. Normalization against a common reference allows us to characterize the sample, and possibly identify subtle fractionations and anomalies in elemental abundances (Rollinson, 1993). $La_n/Yb_n$ ratios are calculated to indicate the degree of LREE to HREE fractionation, while $La_n/Sm_n$ measures the degree of LREE to MREE fractionation. Europium anomalies are estimated by comparing the measured concentration of Eu with an expected concentration Eu* obtained by interpolation between the normalized values of Sm and Gd, as proposed by Taylor and McLennan (1985):

$$Eu/Eu* = Eu_n \Big/ \sqrt{(Sm_n) \times (Gd_n)}$$

The relative change of REE (δ Element) content in the topsoil (A- and E-horizons) and in the nearest B-horizons (Bw- or Bs-horizons) are calculated assuming that Niobium (Nb) remains relatively immobile during soil development (Kurtz et al., 2000; Little and Aeolus Lee, 2006), and that the deepest sample represents the unweathered saprolite, i.e.:

$$\delta\,\text{Element} = \frac{\text{Element}_{horizon} / Nb_{horizon}}{\text{Element}_{saprolite} / Nb_{saprolite}}$$

## 3.4 Results

### *3.4.1 Soils and major elements*

The soils are characterized by high contents of organic carbon (C), even at depth, which is typical of soils in subalpine areas (Legros, 1992; Poulenard and Podwojewski, 2004). Whereas organic carbon shows an important accumulation in surface Oh-horizon followed by a drastic decrease in podzols, the decrease of organic carbon is stable in Cambisol where it is linked to below-ground residues of herbs (Körner, 1999). The organic matter is poor in nitrogen in the Podzol topsoils (C/N ratio of 18.7 to 34.1), whereas it is very humified and rich in nitrogen in the Cambisol topsoils (C/N ratio of 12.0 to 16.5). The soil acidity is pronounced as well as the potential acidity (pH $H_2O$ minus pH KCl). The soil pH ($H_2O$) ranges from 3.5 to 5.2, and increases gradually with depth (Table 3.2). The soil profiles are characterized by a high proportion of soil-skeleton that increases with depth from less than 4% in the Oh-horizons to 54% in the C-horizons (Table 3.2). These values are typical of mountain soils developed on till (Egli et al., 2001; 2003). In both forest sites (Orelle and Loup), the texture is mainly controlled by the sandy-silty fraction, whereas a slity-clayey texture dominates the soils under meadows (Thyl site). The sandy fraction generally increases with depth, whereas the clay content is higher in topsoil horizons and B-horizons (Table 3.2).

The major element composition of the fine earth clearly reflects the black shale to arkosic sandstone lithology of the Carboniferous formation (Table 3.3, Fig. 3.2a). There are only minor differences in the chemical composition of rocks between the north-forest profiles (Loup) and the meadow profiles (Thyl), which were are both developed on a black shale substrate. In the south-forest site (Orelle), the $SiO_2$ content in the C-horizon and in the rock sample is slightly higher (72.4 to 75.7%), compared to the $SiO_2$ content in the C-horizons of north-forest and meadow sites (62.7 to 66%). Weathering indices based on ratios of mobile to immobile major elements ($SiO_2/Al_2O_3$; Bases/$R_2O_3$) and CIA reveal little contrast between Podzols (north-forest sites) and Cambisols (meadow site), and little variations among the same profile (Table 3.3). Geochemical variations in the south-forest profiles result mainly from the higher quartz content found in arkosic sandstone materials. This could explain why the weathering index is lower compared with the other profiles. The Bs-horizons of forest sites (Loup and Orelle profiles) are slightly more weathered than their corresponding C-horizons as well as the rock sample. Moreover, as shown by the $SiO_2$–$Al_2O_3$+$Fe_2O_3$–Bases

ternary diagrams for the characteristic profile of each site (Fig. 3.2b), the eluvial horizons of Podzols have higher $SiO_2$ contents whereas $B_s$-horizon have higher $Al_20_3$ and $Fe_2O_3$ content. This feature is attributed to translocation. The mobile elements Na, K, Ca and Mg are slightly depleted in A-, E- and $B_s$-horizons compared to C-horizons. On the other hand, the $O_h$-horizons of Podzol from the north-forest and, to a lesser extent, from south-forest show an accumulation of bases that might be attributed to uprooting and accumulation in the litter layers. Soil horizons of the Cambisols appear poorly contrasted between each other, as A- and $B_w$-horizons do not exhibit significant differences with C-horizons and rock materials. The distribution of bases in soils developed under meadows is more homogenous within the soil profile, which is associated with the strong base-cycling of herbs and sedges (Schaetzl and Anderson, 2007). To summarize, the differentiation is more pronounced for podzol profiles (particularly for north-forest profiles) than for Cambisol profiles. This can be seen on the $SiO_2$–$Al_2O_3$+$Fe_2O_3$–bases ternary diagram for the $O_h$-, E- and $B_s$-horizons, which displays a contrast with the C-horizons and rock materials (Fig. 3.2b).

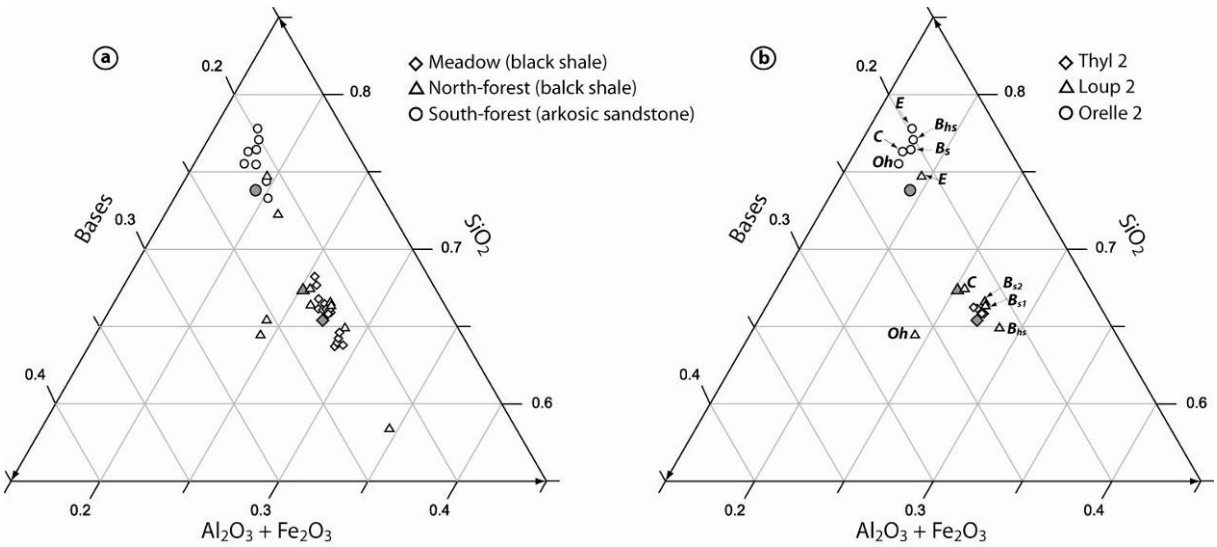



**Figure 3.2 (a) $SiO_2$–$Al_2O_3$ + $Fe_2O_3$–"bases" ternary diagrams centred on the sampled horizons. (b) Variation of these components in a representative soil profile selected from each studied zone. Bases are calculated as the sum of MgO, CaO, $Na_2O$ and $K_2O$. Grey solid symbols represent rock samples (gravel from the C-horizon of the representative profile of each site).**

**Table 3-2 Selected physical and chemical properties of the investigated soil profiles**

| Soil profile | Horizon typology | Depth (cm) | Soil skeleton (Wt.%) | Sand (2000-50 µm) (Wt.%) | Silt (50-2 µm) (Wt.%) | Clay (< 2 µm) (Wt.%) | C (Wt.%) | C/N (Wt.%) | pH (KCl) | pH ($H_2O$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *North-forest* | | | | | | | | | | |
| LOUP 2 | Oh | 0-3 | 0.8 | - | - | - | 34.1 | 22.7 | 3.1 | 3.9 |
| | E | 3-11 | 12.6 | 34.1 | 47.9 | 18.0 | 6.6 | 22.0 | 3.1 | 4.0 |
| | Bhs | 11-20 | 23.4 | 53.9 | 33.9 | 12.2 | 2.1 | 21.0 | 3.7 | 4.4 |
| | Bs1 | 20-33 | 28.1 | 70.2 | 23.9 | 5.9 | 2.3 | 23.0 | 4.3 | 4.6 |
| | Bs2 | 33-53 | 43.9 | 61.1 | 32.7 | 6.2 | 3.2 | 32.0 | 4.2 | 4.7 |
| | C | 53-73 | 56.2 | 72.3 | 24.2 | 3.5 | 1.4 | 14.0 | 4.5 | 4.9 |
| LOUP 3 | Oh | 0-35 | 3.8 | - | - | - | 43.7 | 33.6 | 2.8 | 3.5 |
| | E | 35-40 | 27.4 | 24.5 | 59.5 | 16.0 | 3.7 | 37.0 | 2.9 | 3.7 |
| | Bhs | 40-50 | 24.9 | 37.3 | 44.8 | 17.9 | 3.4 | 17.0 | 3.5 | 4.1 |
| | Bs | 50-65 | 49.0 | 34.9 | 51.5 | 13.6 | 1.1 | 11.0 | 3.8 | 4.5 |
| *South-forest* | | | | | | | | | | |
| ORELLE 1 | A | 0-16 | 26.2 | 41.8 | 43.1 | 15.1 | 4.4 | 22.0 | 3.3 | 4.7 |
| | Bs1 | 16-40 | 37.7 | 47.1 | 42.6 | 10.3 | 1.7 | 17.0 | 3.4 | 4.9 |
| | Bs2 | 40-78 | 47.2 | 56.8 | 35.2 | 8.0 | 1.4 | 14.0 | 3.7 | 5.0 |
| ORELLE 2 | Oh | 0-7 | 2.2 | - | - | - | 28.4 | 28.4 | 3.1 | 4.0 |
| | E | 7-13 | 6.0 | 29.8 | 44.6 | 25.6 | 7.8 | 26.0 | 3.1 | 4.2 |
| | Bs1 | 13-27 | 30.2 | 41.9 | 41.3 | 16.8 | 3.2 | 32.0 | 3.2 | 4.7 |
| | Bs2 | 27-56 | 49.2 | 66.8 | 27.2 | 6.0 | 1.4 | 14.0 | 3.8 | 5.0 |
| | C | 56-96 | 48.6 | 72.9 | 23.7 | 3.4 | 1.1 | 11.0 | 4.1 | 5.1 |
| *Meadow* | | | | | | | | | | |
| THYL 1 | A | 0-15 | 19.2 | 31.3 | 43.3 | 25.4 | 4.2 | 14.0 | 3.9 | 5.1 |
| | Bw | 15-35 | 28.4 | 39.0 | 39.9 | 21.1 | 2.9 | 14.5 | 3.8 | 5.0 |
| | C | 35-110 | 49.4 | 51.2 | 35.2 | 13.6 | 1.7 | 17.0 | 4.0 | 5.1 |
| THYL 2 | A | 0-12 | 1.1 | 27.5 | 41.9 | 30.6 | 8.6 | 14.3 | 3.5 | 4.5 |
| | Bw1 | 12-25 | 18.3 | 30.3 | 41.5 | 28.2 | 6.2 | 12.4 | 3.6 | 4.7 |
| | Bw2 | 25-60 | 42.4 | 51.9 | 33.0 | 15.1 | 3.1 | 15.5 | 3.9 | 4.9 |
| | C | 60-115 | 47.1 | 59.1 | 34.2 | 6.7 | 1.8 | 18.0 | 4.1 | 5.2 |
| THYL 4 | A | 0-12 | 7.7 | 27.7 | 42.6 | 29.7 | 7.2 | 12.0 | 3.7 | 4.8 |
| | Bw1 | 18-30 | 19.3 | 27.6 | 43.8 | 28.6 | 6.5 | 13.0 | 3.7 | 4.8 |
| | Bw2 | 30-55 | 32.8 | 29.5 | 43.9 | 26.6 | 4.7 | 15.7 | 3.8 | 5.0 |
| | C | 55-120 | 48.5 | 36.1 | 42.5 | 21.4 | 3.7 | 18.5 | 4.0 | 5.2 |
| THYL 6 | A | 0-17 | 23.5 | 30.7 | 42.6 | 26.7 | 6.5 | 16.3 | 3.8 | 4.9 |
| | Bw1 | 17-50 | 37.2 | 32.2 | 45.1 | 22.7 | 5.2 | 17.3 | 3.7 | 5.0 |
| | Bw2 | 50-80 | 42.1 | 35.6 | 44.3 | 20.1 | 3.6 | 18.0 | 3.8 | 4.9 |
| | C1 | 80-110 | 54.0 | 55.9 | 33.3 | 10.8 | 2.0 | 20.0 | 4.0 | 4.9 |
| | C2 | 110-150 | 44.7 | 55.6 | 32.4 | 12.0 | 3.7 | 17.0 | 4.1 | 5.2 |

**Footnotes** Soil skeleton represents the material with a diameter >2 mm calculated on a bulk sample basis. Particle-size distribution (sand, silt and clay) and amount of organic carbon are expressed in proportions of < 2 mm sieved dried soil.

**Table 3-3 LOI-corrected major element oxide concentrations and weathering indices of the investigated soil profiles.**

| *Soil profil* | *Horizon typology* | *$SiO_2$* | *$Al_2O_3$* | *$Fe_2O_3$* | *MnO* | *MgO* | *CaO* | *$Na_2O$* | *$K_2O$* | *$TiO_2$* | *$P_2O_5$* | *CIA* | *$SiO_2$ / $Al_2O_3$* | *Bases / $R_20_3$* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | (Wt.%) | | | | | | | | | | | | |
| *North forest* | | | | | | | | | | | | | | |
| LOUP 2 | Oh | 62.74 | 17.27 | 6.24 | 0.91 | 2.07 | 4.42 | 1.22 | 3.16 | 1.09 | 0.89 | 75.4 | 3.63 | 0.44 |
| | E | 73.81 | 16.34 | 2.87 | 0.02 | 0.82 | 0.26 | 1.48 | 3.09 | 1.21 | 0.11 | 90.4 | 4.52 | 0.28 |
| | Bhs | 64.06 | 17.87 | 10.53 | 0.06 | 1.65 | 0.18 | 1.35 | 3.12 | 1.06 | 0.11 | 92.1 | 3.58 | 0.21 |
| | Bs1 | 65.78 | 18.43 | 8.38 | 0.06 | 1.62 | 0.18 | 1.50 | 2.92 | 1.00 | 0.13 | 91.6 | 3.57 | 0.22 |
| | Bs2 | 65.65 | 18.48 | 8.37 | 0.06 | 1.66 | 0.22 | 1.56 | 2.85 | 1.02 | 0.12 | 91.2 | 3.55 | 0.23 |
| | C | 66.72 | 18.09 | 7.11 | 0.07 | 1.83 | 0.21 | 1.59 | 3.21 | 1.05 | 0.11 | 90.9 | 3.69 | 0.26 |
| LOUP 3 | Oh | 64.87 | 17.45 | 5.61 | 0.04 | 1.66 | 2.63 | 2.28 | 3.32 | 1.17 | 0.97 | 78.0 | 3.72 | 0.41 |
| | E | 70.49 | 20.13 | 1.55 | 0.01 | 0.84 | 0.10 | 1.66 | 3.80 | 1.37 | 0.06 | 92.0 | 3.50 | 0.28 |
| | Bhs | 53.14 | 24.20 | 13.57 | 0.05 | 2.06 | 0.19 | 1.30 | 4.16 | 1.22 | 0.12 | 94.2 | 2.20 | 0.20 |
| | Bs | 65.59 | 22.34 | 3.46 | 0.02 | 1.17 | 0.12 | 1.65 | 4.23 | 1.36 | 0.07 | 92.7 | 2.94 | 0.26 |
| *South forest* | | | | | | | | | | | | | | |
| ORELLE 1 | A | 74.90 | 14.08 | 4.21 | 0.06 | 1.12 | 0.39 | 1.75 | 2.62 | 0.81 | 0.07 | 86.8 | 5.32 | 0.31 |
| | Bs1 | 73.80 | 14.43 | 4.99 | 0.07 | 1.20 | 0.30 | 1.72 | 2.62 | 0.83 | 0.04 | 87.7 | 5.11 | 0.29 |
| | Bs2 | 72.66 | 14.60 | 5.46 | 0.09 | 1.37 | 0.43 | 1.79 | 2.71 | 0.83 | 0.06 | 86.8 | 4.98 | 0.30 |
| ORELLE 2 | Oh | 74.79 | 13.53 | 4.15 | 0.03 | 1.17 | 1.46 | 1.37 | 2.31 | 0.88 | 0.32 | 82.7 | 5.53 | 0.34 |
| | E | 76.38 | 13.27 | 4.33 | 0.03 | 1.09 | 0.25 | 1.43 | 2.22 | 0.90 | 0.10 | 88.7 | 5.75 | 0.27 |
| | Bs1 | 77.20 | 13.01 | 4.23 | 0.03 | 1.04 | 0.18 | 1.44 | 1.98 | 0.82 | 0.07 | 88.9 | 5.93 | 0.26 |
| | Bs2 | 75.90 | 12.75 | 5.08 | 0.05 | 1.70 | 0.10 | 1.32 | 2.28 | 0.77 | 0.06 | 90.0 | 5.95 | 0.29 |
| | C | 75.74 | 12.92 | 4.55 | 0.05 | 1.91 | 0.16 | 1.33 | 2.48 | 0.78 | 0.07 | 89.7 | 5.86 | 0.32 |
| *East meadow* | | | | | | | | | | | | | | |
| THYL 1 | A | 66.84 | 18.76 | 6.67 | 0.09 | 1.52 | 0.23 | 1.51 | 3.17 | 1.00 | 0.19 | 91.5 | 3.56 | 0.24 |
| | Bw | 67.45 | 18.81 | 6.30 | 0.09 | 1.51 | 0.14 | 1.49 | 3.09 | 0.98 | 0.15 | 92.0 | 3.59 | 0.24 |
| | C | 65.90 | 19.48 | 6.64 | 0.08 | 1.65 | 0.14 | 1.61 | 3.41 | 0.97 | 0.13 | 91.8 | 3.38 | 0.25 |
| THYL 2 | A | 65.01 | 19.59 | 7.34 | 0.10 | 1.53 | 0.21 | 1.50 | 3.37 | 1.04 | 0.32 | 91.9 | 3.32 | 0.24 |
| | Bw1 | 65.23 | 19.37 | 7.40 | 0.11 | 1.47 | 0.14 | 1.51 | 3.45 | 1.02 | 0.30 | 92.1 | 3.37 | 0.24 |
| | Bw2 | 65.14 | 19.48 | 7.48 | 0.09 | 1.63 | 0.10 | 1.52 | 3.40 | 0.97 | 0.20 | 92.3 | 3.34 | 0.24 |
| | C | 65.39 | 19.33 | 7.12 | 0.09 | 1.75 | 0.17 | 1.59 | 3.41 | 0.97 | 0.18 | 91.6 | 3.38 | 0.25 |
| THYL 4 | A | 65.27 | 19.81 | 6.92 | 0.08 | 1.51 | 0.32 | 1.55 | 3.29 | 1.03 | 0.21 | 91.4 | 3.29 | 0.24 |
| | Bw1 | 65.50 | 19.74 | 6.84 | 0.08 | 1.46 | 0.30 | 1.52 | 3.34 | 1.02 | 0.21 | 91.6 | 3.32 | 0.24 |
| | Bw2 | 65.33 | 20.10 | 6.75 | 0.08 | 1.41 | 0.16 | 1.45 | 3.56 | 0.98 | 0.18 | 92.6 | 3.25 | 0.24 |
| | C | 63.45 | 21.30 | 7.11 | 0.11 | 1.56 | 0.13 | 1.39 | 3.81 | 0.98 | 0.16 | 93.4 | 2.98 | 0.23 |
| THYL 6 | A | 63.21 | 21.29 | 7.19 | 0.07 | 1.48 | 0.27 | 1.50 | 3.81 | 0.97 | 0.21 | 92.3 | 2.97 | 0.24 |
| | Bw1 | 63.71 | 21.08 | 7.26 | 0.07 | 1.39 | 0.17 | 1.43 | 3.72 | 0.98 | 0.18 | 92.9 | 3.02 | 0.23 |
| | Bw2 | 62.98 | 21.50 | 7.22 | 0.09 | 1.45 | 0.10 | 1.46 | 3.96 | 1.02 | 0.22 | 93.2 | 2.93 | 0.23 |
| | C1 | 61.18 | 22.53 | 7.39 | 0.09 | 1.80 | 0.09 | 1.43 | 4.31 | 1.04 | 0.16 | 93.7 | 2.72 | 0.25 |
| | C2 | 63.00 | 21.39 | 7.10 | 0.08 | 1.73 | 0.15 | 1.39 | 4.07 | 0.94 | 0.16 | 93.3 | 2.95 | 0.25 |
| *Rocks* | | | | | | | | | | | | | | |
| LOUP 2 | R | 66.88 | 19.08 | 5.85 | 0.05 | 1.57 | 0.16 | 1.86 | 3.67 | 0.74 | 0.13 | 0.90 | 3.50 | 0.28 |
| ORELLE 2 | R | 73.23 | 14.25 | 4.88 | 0.06 | 2.14 | 0.24 | 1.39 | 2.98 | 0.75 | 0.08 | 0.89 | 5.14 | 0.34 |
| THYL 2 | R | 64.55 | 18.82 | 8.07 | 0.07 | 1.69 | 0.46 | 1.70 | 3.31 | 0.90 | 0.43 | 0.89 | 3.43 | 0.26 |

**Footnotes** Major elements are expressed in LOI-corrected proportions of < 2 mm sieved dried soil. The Chemical Index of Alteration is defined as CIA = $\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O}$ (Nesbitt and Young, 1982) whereas Bases / $R_20_3$ is defined as $\frac{MgO + CaO + Na_2O + K_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2}$ (Birkeland, 1999). Rocks represent the gravels (< 20cm) compositions of the deepest horizon of the representative soil profile of each site.**x**

### *3.4.2 Chemical extractions and ratios*

The amounts of organic-bound Al ($Al_p$) and $Al_{amorphous}$ ($Al_o$ – $Al_p$) are slightly higher in the north- and south-forest sites characterized by Podzols than in the meadow site characterized by Cambisols. This trend is not observed in the case of organic-bound Fe ($Fe_p$) and $Fe_{amorphous}$ ($Fe_o$ – $Fe_p$) (Table 3.4). The meadow profiles show the highest median values of $Fe_p$ and $Fe_{amorphous}$ (i.e. 0.62 and 0.14, respectively) compared with the north-forest (0.42 and 0.13, respectively) and south-forest (0.54 and 0.08, respectively). The amount of $Fe_{crystalline}$ ($Fe_d$ – $Fe_o$) is higher in the south-forest and lower in the north-forest profiles. Although secondary Al and Fe bearing phases are maximal in Bs-horizons of Podzols, Cambisols profiles contain considerable amount of these phases. Statistical comparison (two-sample Kolmogorov-Smirnov, tests not shown) of amounts of secondary Al and Fe between Cambisol and Podzol does not reveal any significant differences. Souchier's coefficients $K_{Al}$ and $K_{Fe}$ are higher in the Bs-horizons of the north-forest (maximal value of 8.6) and – to a lesser extent – south-forest sites (Orelle) than in the Bw-horizons of the meadow site (Thyl), although one profile under meadow (Thyl 6) appears to indicate incipient translocation (Table 3.4). The range of these indexes looks comparable with those estimated by (Duchaufour and Souchier, 1978) for acid cambisol and podzol, e.g. $K_{Al}$= 1 and $K_{Fe}$=1 for a representative acid Cambisol and $K_{Al}$= 4.5 and $K_{Fe}$= 4.2 for a representative Podzol from the Eastern France (Vosges Mountains) but definitely lower than those found in Michigan (Schaetzl et al., 2006).

Figure 3.3 shows the median proportions of Al and Fe secondary constituents in topsoil and $B_s$-horizons of Podzolic soils (north- and south-forest together) to topsoil- and $B_w$-horizons of cambic soils (meadow). Median proportions of organic-bound Al and Fe ($Al_p$ and $Fe_p$) in Topsoil- and B-horizons are significantly higher in Podzolic profiles (north- and south-forest together) than in the meadow soil profiles. This trend is fairly similar to that observed for the proportions of amorphous and crystalline Al and Fe, except for the proportion of $Fe_{amorphous}$ in the B-horizons.

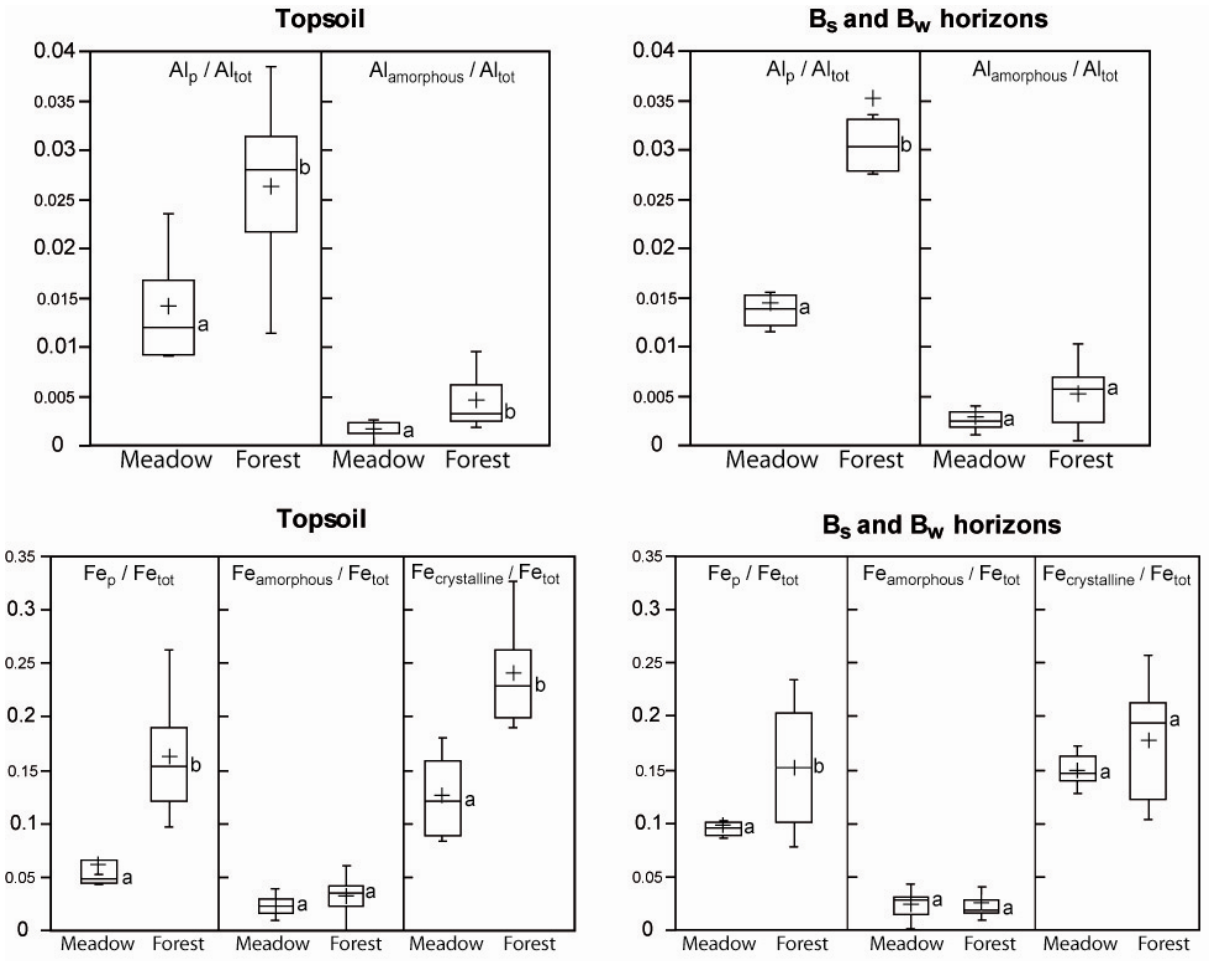



**Figure 3.3 Boxplots of proportions of secondary Al and Fe in Topsoil and B-horizons (Bs and Bw). Samples are grouped together by vegetation type: "Forest" includes north- and south-forest of Loup and Orelle sites, respectively, whereas "Meadow" represents Thyl site samples. Medians denoted by the same letters are not significantly different (Wilcoxon two-sample test, *p*=0.05). Crosses indicate the mean value.**

### *3.4.3 REE*

Table 3.5 reports the REE concentrations in the soil profiles. In Bs-horizons, the median content of the REE is 247 and 136 ppm at the north-forest and south-forest sites, respectively, whereas it is 222 ppm in the Bw-horizons of the meadow site (Table 3.5). Chondrite-normalized REE abundances show typical patterns of upper continental crust (McLennan, 2001): the enrichment of REE is accompanied by a strong La to Dy fractionation and a flat pattern from Ho to Lu (Fig. 3.4). All soil horizons display the same pattern including a distinct negative Eu anomaly, even the C-horizons that we assume to be unweathered. REE concentrations are more depleted throughout the horizons of the south-forest site compared to north-forest and meadow sites, as a result of dilution effect of silica.

**Table 3-4 Al and Fe chemical extractions and coefficients of redistribution of the investigated soil profiles**

| Soil profile | Horizon typology | $Al_{amorphous}$ ($Al_o$ - $Al_p$) | $Al_p$ | $Fe_{crystalline}$ ($Fe_d$ - $Fe_o$) | $Fe_{amorphous}$ ($Fe_o$ - $Fe_p$) | $Fe_p$ | $K_{Al_o}$ | $K_{Fe_d}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | (Wt.%) | | | | | | |
| *North-forest* | | | | | | | | |
| LOUP 2 | Oh | 0.172 | - | 0.293 | 0.317 | - | - | - |
| | E | 0.059 | 0.151 | 0.540 | 0.002 | 0.293 | - | - |
| | Bhs | 0.162 | 0.249 | 1.030 | 0.557 | 0.723 | 2.0 | 3.1 |
| | $Bs_1$ | 0.147 | 0.522 | 0.738 | 0.196 | 0.556 | 2.9 | 2.1 |
| | $Bs_2$ | 0.102 | 0.691 | 0.621 | 0.128 | 0.741 | 1.9 | 2.2 |
| | C | 0.214 | 0.389 | 0.313 | 0.266 | 0.280 | - | - |
| LOUP 3 | Oh | 0.020 | 0.206 | 0.165 | 0.035 | 0.213 | - | - |
| | E | 0.172 | 0.157 | 0.268 | 0.056 | 0.134 | - | - |
| | Bhs | 0.112 | 0.541 | 1.380 | 0.230 | 1.920 | 3.3 | 8.6 |
| | Bs/C | 0.087 | 0.230 | 0.321 | 0.128 | 0.222 | - | - |
| *South-forest* | | | | | | | | |
| ORELLE 1 | A | 0.028 | 0.346 | 1.089 | 0.131 | 0.71 | - | - |
| | $Bs_1$ | 0.013 | 0.408 | 1.028 | 0.068 | 0.924 | 1.5 | 1.5 |
| | $Bs_2$/C | 0.031 | 0.406 | 0.97 | 0.08 | 1.06 | - | - |
| ORELLE 2 | Oh | 0.028 | 0.346 | 0.794 | 0.076 | 0.270 | - | - |
| | E | 0.038 | 0.227 | 1.305 | 0.230 | 0.455 | - | - |
| | $Bs_1$ | 0.042 | 0.330 | 0.994 | 0.074 | 0.619 | 1.5 | 1.7 |
| | $Bs_2$ | 0.085 | 0.340 | 1.108 | 0.076 | 0.626 | 1.6 | 1.5 |
| | C | 0.027 | 0.231 | 0.814 | 0.038 | 0.327 | - | - |
| *Meadow* | | | | | | | | |
| THYL 1 | A | 0.036 | 0.147 | 0.478 | 0.106 | 0.299 | - | - |
| | Bw | 0.061 | 0.193 | 0.782 | 0.168 | 0.340 | 1.0 | 1.1 |
| | C | 0.050 | 0.198 | 0.646 | 0.138 | 0.366 | - | - |
| THYL 2 | A | 0.018 | 0.139 | 0.504 | 0.054 | 0.236 | - | - |
| | $Bw_1$ | 0.043 | 0.179 | 0.906 | 0.009 | 0.515 | 1.0 | 1.1 |
| | $Bw_2$ | 0.069 | 0.241 | 0.926 | 0.074 | 0.650 | 1.0 | 1.0 |
| | C | 0.030 | 0.255 | 0.461 | 0.053 | 0.346 | - | - |
| THYL 4 | A | 0.023 | 0.228 | 0.789 | 0.071 | 0.250 | - | - |
| | $Bw_1$ | 0.019 | 0.362 | 0.911 | 0.123 | 0.876 | 1.0 | 1.0 |
| | $Bw_2$ | 0.013 | 0.387 | 1.010 | 0.140 | 0.900 | 1.0 | 1.0 |
| | C | 0.015 | 0.363 | 0.970 | 0.115 | 0.725 | - | - |
| THYL 6 | A | 0.038 | 0.555 | 0.766 | 0.167 | 0.477 | - | - |
| | $Bw_1$ | 0.031 | 0.272 | 1.035 | 0.159 | 0.616 | 1.2 | 1.6 |
| | $Bw_2$ | 0.040 | 0.259 | 1.050 | 0.192 | 0.588 | 1.0 | 1.4 |
| | $C_1$ | 0.033 | 0.367 | 0.860 | 0.222 | 0.868 | - | - |
| | $C_2$ | 0.020 | 0.422 | 0.900 | 0.133 | 0.927 | - | - |

**Footnotes** $Al_p$ and $Fe_p$ represent organically bound Al and Fe. $K_{Al}$ and $K_{Fe}$ represent the coefficient of redistribution of $Al_o$ and $Fe_d$ in each B-horizon, based on Souchier's method (1971). Secondary Al- and Fe-bearing phases are expressed in proportions of < 2 mm sieved dried soil.

**Table 3-5 REE concentrations (ppm) for the investigated soil profiles.**

| Soil profile | Horizon typology | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | ∑REE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *(ppm)* | | | | | | | | | | | | | | |
| *North-forest* | | | | | | | | | | | | | | | | |
| LOUP 2 | Oh | 12.3 | 24.6 | 2.74 | 10.1 | 1.90 | 0.42 | 1.70 | 0.30 | 1.50 | 0.30 | 0.90 | 0.14 | 0.90 | 0.13 | 57.9 |
| | E | 44.2 | 87.2 | 9.82 | 36.4 | 6.70 | 1.37 | 5.70 | 0.90 | 5.30 | 1.10 | 3.30 | 0.50 | 3.30 | 0.52 | 206 |
| | Bhs | 46.5 | 92.6 | 10.5 | 38.9 | 7.20 | 1.51 | 6.10 | 0.90 | 4.80 | 0.90 | 2.90 | 0.44 | 2.90 | 0.43 | 217 |
| | Bs1 | 48.2 | 98.2 | 11.1 | 41.1 | 7.80 | 1.69 | 6.60 | 1.00 | 5.40 | 1.10 | 3.20 | 0.47 | 3.00 | 0.44 | 229 |
| | Bs2 | 46.7 | 95.4 | 10.7 | 40.8 | 7.70 | 1.65 | 6.50 | 1.00 | 5.70 | 1.10 | 3.30 | 0.49 | 3.20 | 0.47 | 225 |
| | C | 53.2 | 112 | 11.9 | 44.3 | 8.60 | 1.83 | 7.30 | 1.10 | 6.30 | 1.20 | 3.60 | 0.54 | 3.40 | 0.51 | 256 |
| LOUP 3 | Oh | 8.70 | 17.0 | 1.89 | 7.00 | 1.30 | 0.27 | 1.10 | 0.20 | 1.00 | 0.20 | 0.60 | 0.09 | 0.60 | 0.08 | 40.0 |
| | E | 53.9 | 111 | 12.6 | 45.3 | 8.10 | 1.64 | 6.70 | 1.00 | 5.70 | 1.10 | 3.50 | 0.53 | 3.60 | 0.56 | 255 |
| | Bhs | 52.2 | 106 | 11.9 | 45.0 | 8.40 | 1.77 | 6.70 | 1.00 | 5.60 | 1.10 | 3.20 | 0.48 | 3.10 | 0.47 | 247 |
| | Bs | 59.3 | 122 | 14.0 | 51.5 | 9.20 | 1.90 | 7.60 | 1.10 | 6.60 | 1.30 | 4.10 | 0.61 | 3.90 | 0.60 | 284 |
| *South-forest* | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ORELLE 1 | A | 25.6 | 51.7 | 5.64 | 21.0 | 3.76 | 0.75 | 2.95 | 0.49 | 2.53 | 0.48 | 1.52 | 0.23 | 1.51 | 0.24 | 118 |
| | Bs1 | 25.1 | 51.7 | 5.59 | 20.4 | 3.81 | 0.79 | 2.96 | 0.49 | 2.52 | 0.50 | 1.54 | 0.24 | 1.60 | 0.24 | 118 |
| | Bs2 | 28.1 | 59.4 | 6.38 | 23.7 | 4.59 | 0.94 | 3.64 | 0.63 | 3.30 | 0.65 | 1.95 | 0.30 | 1.93 | 0.29 | 136 |
| ORELLE 2 | Oh | 13.9 | 28.1 | 3.05 | 11.2 | 2.09 | 0.42 | 1.52 | 0.26 | 1.41 | 0.29 | 0.90 | 0.13 | 0.86 | 0.14 | 64.3 |
| | E | 25.5 | 50.8 | 5.71 | 21.0 | 3.78 | 0.79 | 2.94 | 0.49 | 2.79 | 0.57 | 1.83 | 0.28 | 1.82 | 0.28 | 119 |
| | Bs1 | 24.6 | 50.5 | 5.46 | 19.7 | 3.52 | 0.72 | 2.79 | 0.47 | 2.55 | 0.53 | 1.71 | 0.26 | 1.73 | 0.28 | 115 |
| | Bs2 | 29.0 | 62.6 | 6.41 | 22.9 | 4.42 | 0.97 | 3.51 | 0.61 | 3.40 | 0.70 | 2.16 | 0.32 | 2.03 | 0.30 | 139 |
| | Bs2 Dup[a] | 28.0 | 61.1 | 6.31 | 23.6 | 4.30 | 0.95 | 3.46 | 0.61 | 3.28 | 0.65 | 2.01 | 0.31 | 1.98 | 0.28 | 137 |
| | C | 32.1 | 68.1 | 7.16 | 26.4 | 5.13 | 1.18 | 4.25 | 0.75 | 4.19 | 0.84 | 2.59 | 0.39 | 2.31 | 0.34 | 156 |
| *Meadow* | | | | | | | | | | | | | | | | |
| THYL 1 | A | 46.2 | 94.0 | 10.6 | 39.4 | 7.69 | 1.46 | 6.37 | 1.13 | 6.54 | 1.31 | 3.98 | 0.59 | 3.70 | 0.57 | 224 |
| | Bw | 46.6 | 95.0 | 11.0 | 39.7 | 7.76 | 1.45 | 6.29 | 1.13 | 6.37 | 1.26 | 3.84 | 0.56 | 3.57 | 0.55 | 225 |
| | C | 48.9 | 101 | 11.4 | 42.8 | 8.61 | 1.62 | 7.04 | 1.30 | 7.30 | 1.43 | 4.24 | 0.63 | 3.92 | 0.59 | 241 |
| THYL 2 | A | 43.5 | 88.4 | 9.84 | 35.8 | 7.11 | 1.34 | 5.68 | 1.03 | 5.85 | 1.19 | 3.55 | 0.53 | 3.31 | 0.49 | 208 |
| | Bw1 | 44.0 | 88.1 | 9.98 | 36.6 | 7.17 | 1.34 | 5.97 | 1.04 | 6.28 | 1.27 | 3.87 | 0.56 | 3.49 | 0.54 | 210 |
| | Bw2 | 47.5 | 96.6 | 11.0 | 40.6 | 7.87 | 1.45 | 6.57 | 1.21 | 6.56 | 1.28 | 3.83 | 0.57 | 3.62 | 0.55 | 229 |
| | C | 46.9 | 97.2 | 10.9 | 40.7 | 8.32 | 1.60 | 7.33 | 1.39 | 7.54 | 1.50 | 4.64 | 0.70 | 4.19 | 0.62 | 233 |
| THYL 4 | A | 42.6 | 86.4 | 9.81 | 36.8 | 7.20 | 1.34 | 5.81 | 1.06 | 5.88 | 1.16 | 3.68 | 0.55 | 3.49 | 0.51 | 206 |
| | A Dup. | 42.7 | 85.7 | 9.64 | 35.1 | 6.9 | 1.27 | 5.4 | 1.0 | 6.3 | 1.2 | 3.8 | 0.58 | 3.7 | 0.56 | 204 |
| | Bw1 | 42.4 | 88.2 | 9.92 | 37.0 | 7.08 | 1.31 | 5.65 | 1.06 | 5.87 | 1.15 | 3.54 | 0.53 | 3.38 | 0.50 | 208 |
| | Bw2 | 41.5 | 84.1 | 9.41 | 35.0 | 6.91 | 1.31 | 5.75 | 1.12 | 6.61 | 1.30 | 3.98 | 0.61 | 3.88 | 0.57 | 202 |
| | C | 46.4 | 97.4 | 10.9 | 40.4 | 8.05 | 1.48 | 6.79 | 1.26 | 7.09 | 1.39 | 4.18 | 0.62 | 3.78 | 0.56 | 230 |
| THYL 6 | A | 41.9 | 86.7 | 9.73 | 35.7 | 7.08 | 1.31 | 5.90 | 1.11 | 6.11 | 1.20 | 3.62 | 0.52 | 3.26 | 0.49 | 205 |
| | Bw1 | 45.3 | 92.1 | 10.4 | 38.1 | 7.52 | 1.38 | 6.42 | 1.22 | 6.79 | 1.30 | 4.01 | 0.59 | 3.70 | 0.54 | 219 |
| | Bw2 | 47.6 | 96.7 | 10.8 | 40.3 | 7.88 | 1.41 | 6.55 | 1.20 | 6.66 | 1.30 | 3.99 | 0.59 | 3.63 | 0.54 | 229 |
| | C1 | 54.3 | 113 | 12.9 | 48.0 | 9.60 | 1.64 | 7.97 | 1.48 | 8.42 | 1.70 | 4.99 | 0.72 | 4.43 | 0.66 | 269 |
| | C2 | 62.6 | 130 | 14.7 | 55.1 | 11.5 | 2.10 | 9.62 | 1.72 | 9.34 | 1.73 | 4.84 | 0.70 | 4.21 | 0.61 | 308 |
| *Certified reference material[b]* | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MAG-1 | Meas. | 42.4 | 87.4 | 9.95 | 36.8 | 7.21 | 1.50 | 6.06 | 1.01 | 5.07 | 0.96 | 2.89 | 0.43 | 2.59 | 0.38 | 205 |
| GXR-2 | Meas. | 27.1 | 55.3 | 5.81 | 20.6 | 3.85 | 0.79 | 3.33 | 0.56 | 3.06 | 0.61 | 1.94 | 0.30 | 1.90 | 0.28 | 125 |

**Footnotes:** [a] Duplicate measurement, [b] REE content in the certified reference materials. REE are expressed in proportions of < 2 mm sieved dried soil.

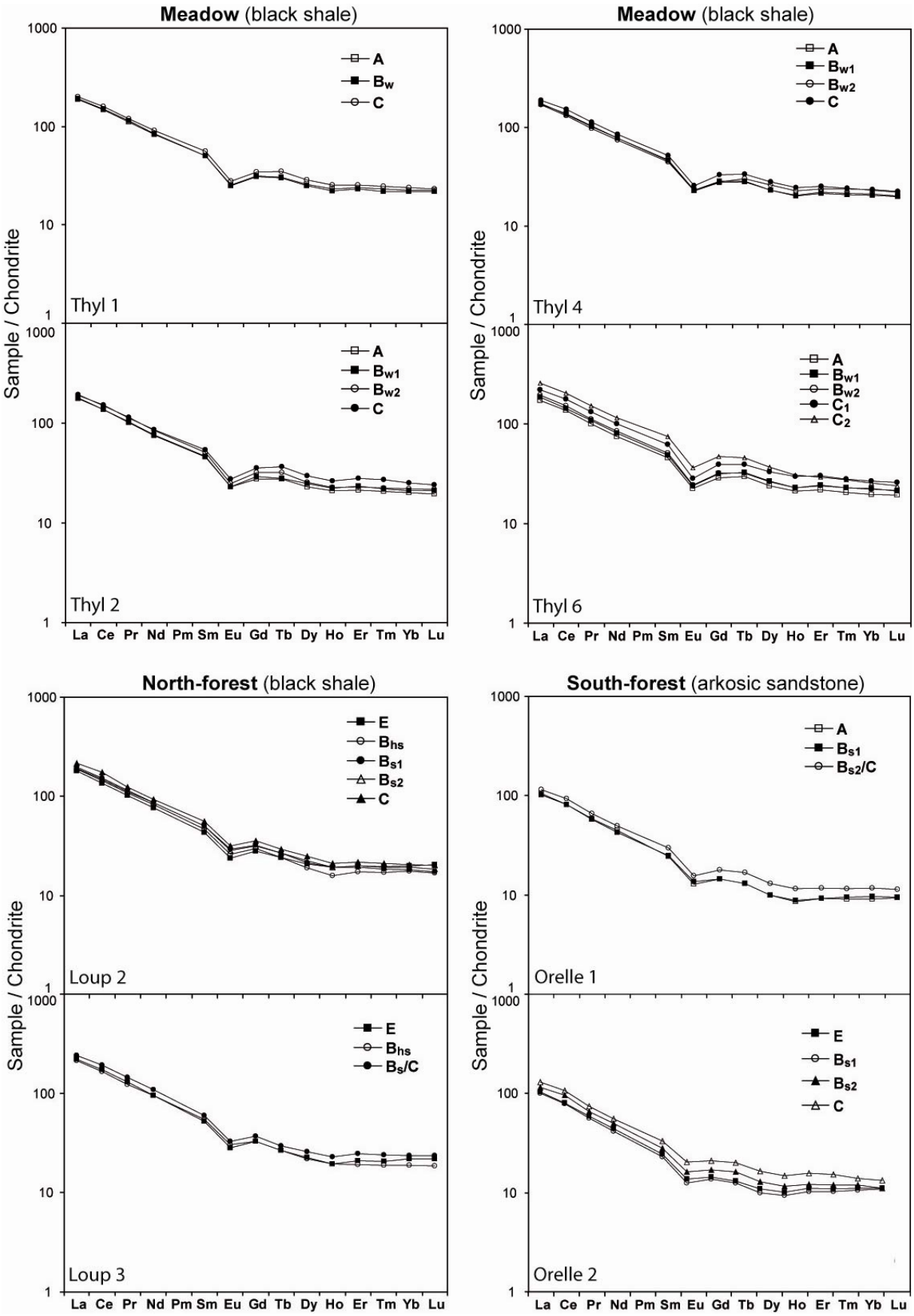



**Figure 3.4 Chondrite-normalized REE abundance patterns for the studied soil profiles.**

The C-horizons are generally more enriched than the A-, E-, Bw- and Bs-horizons. The subtle changes in the degree of LREE fractionation $(La/Sm)_n$ and Eu anomaly allows us to discriminate horizons belonging to the same site (Fig. 3.5a), whatever the variability of Eu/Eu* as a function of $(La/Sm)_n$ within a single soil profile (Fig. 3.5b). The LREE fractionation and the Eu anomaly are less marked at the meadow site (median values of 3.73 and 0.60, respectively) than at the north-forest (median of 4.04 and 0.68, respectively) and south-forest (median of 4.15 and 0.71, respectively). A general trend is observed in the three sites, with lower LREE fractionation in C-horizons than in the Bs-, Bw- and A-horizons (Fig. 3.5b). In the north- and the south-forest sites, the Eu anomaly is slightly more pronounced in the deeper horizons and decreases in the topsoil horizons. Major differences of Eu anomaly and degree of LREE fractionation might originate from subtle lithogenic variations, whereas soil processes may be responsible for the increasing LREE fractionation from the C-horizon up to the topsoil-horizon.

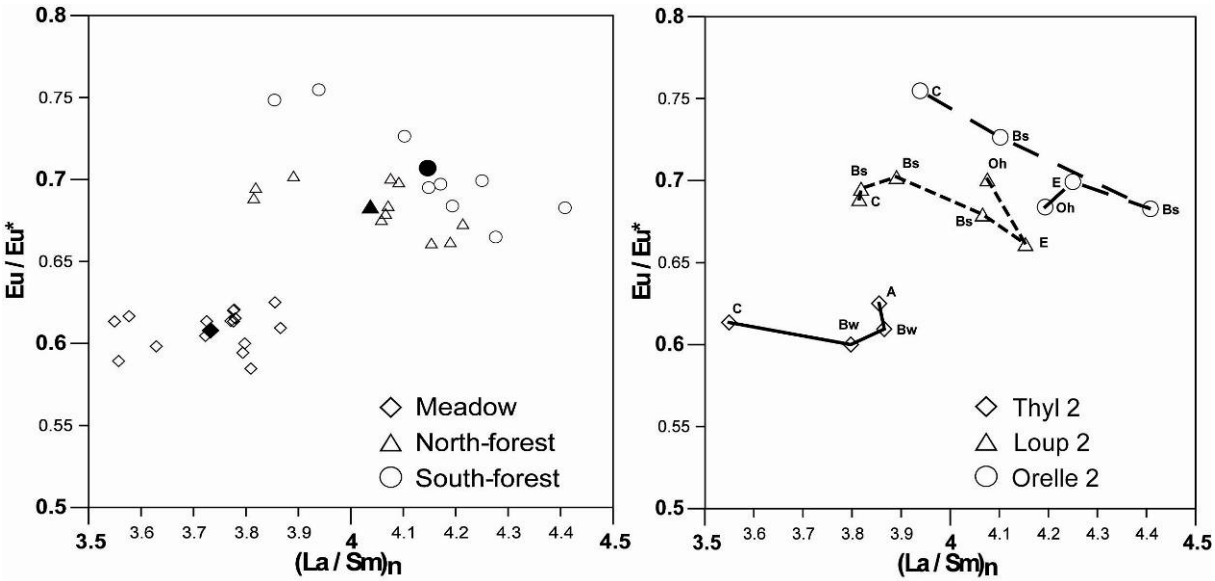



**Figure 3.5 (a) Plot of Eu anomaly versus LREE fractionation $(La/Sm)_n$ for the studied soil horizons. Solid symbols represent the median. (b) Variation of these parameters in a selected representative soil profile from each studied site.**

To study the influence of major soil processes on REE, we calculate the relative change of REE concentrations, assuming that Nb is immobile and that the deepest sample represents the unweathered till (Fig. 3.6). Because the patterns of the deepest horizons are fairly similar to those of the unweathered till, we only present the topsoil and the uppermost B-horizons of the studied profiles. The relative change of REE concentrations throughout the A- and Bw-horizons of the meadow site is limited (Thyl 1, 4 and 6) and appear parallel to the protolith (Fig. 3.6).

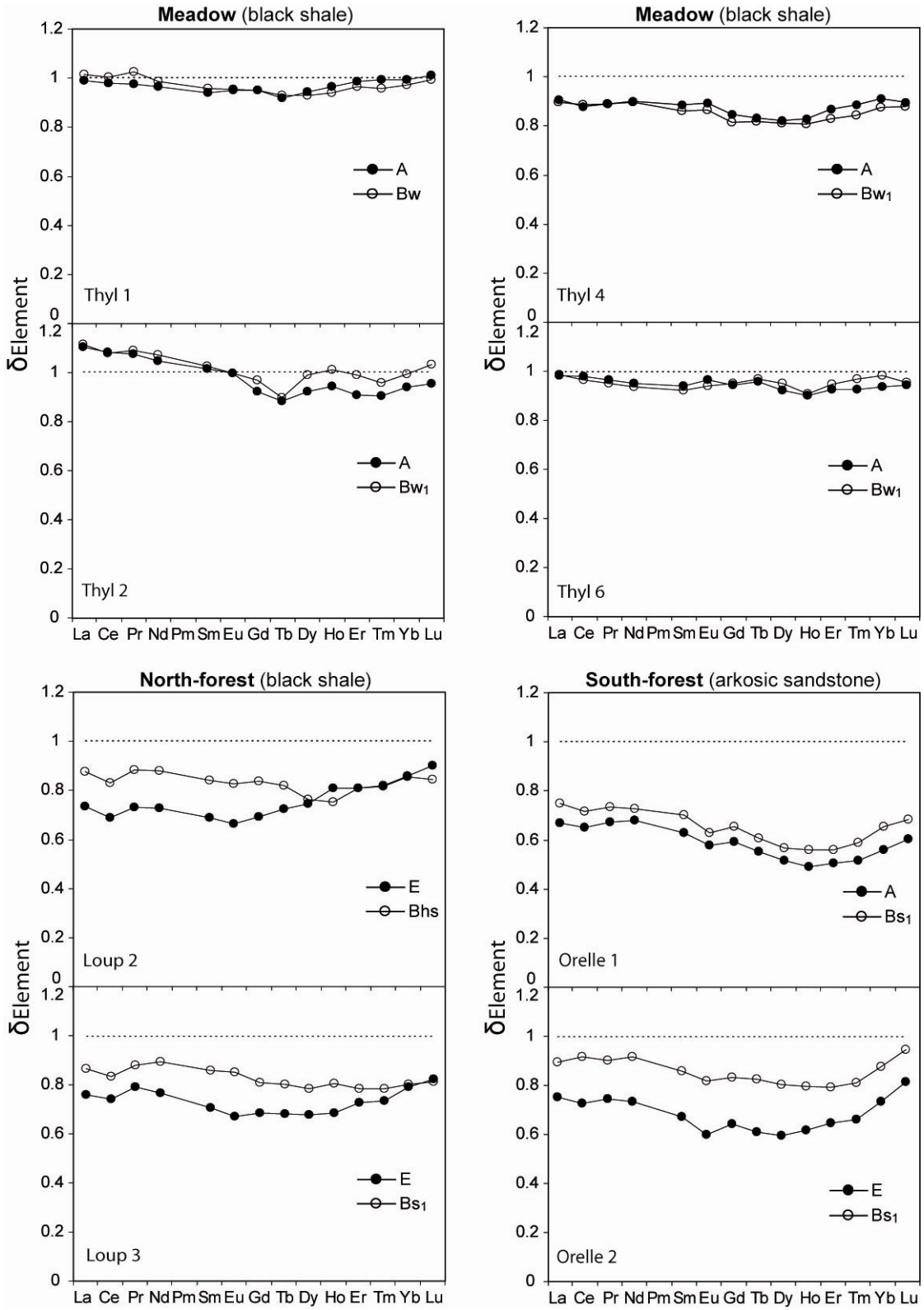



**Figure 3.6 Relative change of REE content (δElement) in the topsoil-horizons (A- or E-horizons) and the nearest B-horizons (Bw- or Bw-horizons) for the studied soil profiles. The relative change is calculated assuming that Niobium remains immobile during soil development, with the deepest sample representing unweathered till:** $\delta\text{Element} = \dfrac{\text{Element}_{\text{horizon}} / \text{Nb}_{\text{horizon}}}{\text{Element}_{\text{saprolite}} / \text{Nb}_{\text{saprolite}}}$

No significant enrichment or depletion can be detected between patterns of topsoil and Bw-horizons. The REE patterns of topsoil (A- and E- horizons) and Bs-horizons from the Podzolic soils under forest sites are more depleted than the patterns from the meadow site. Moreover, topsoil horizons appear more depleted than Bs-horizons. In soils from the south-forest site, fairly similar REE patterns are seen for topsoil- and Bs-horizons, while Tb to Er abundances are more depleted than the other REE. REE patterns at the north-forest site differ from those of the south-forest site, but are also more depleted than those from the meadow site. The depletion follows the same general patterns in the topsoil and Bs-horizons, with the E-horizons being much more depleted than Bs-horizons. The depletion of HREE in the E-horizons tends to decrease until concentrations reach approximately the same level as in the Bs-horizons, particularly for Loup 2 profile. This particular fractionation is reported by Öhlander et al. (1996), and may be due to the stronger migration of LREE and MREE from the E-horizon to the Bs-horizon than that of HREE

### *3.4.4 PCA applied to selected parameters*

PCA was used to discriminate soil profiles and horizons, to assess the dominant component in the different parameters and to make a synthesis of the relationship between chemical and physical parameters. This analysis was performed on selected parameters made up of the pH ($H_2O$), C, C/N ratio, particle size distribution (clay, silt and sand), proportions of Al- and Fe-bearing phases, weathering indices ($SiO_2/Al_2O_3$, Bases/$R_2O_3$ and CIA ) and REE proxies (Eu/Eu* and $(La/Sm)_n$). The first principal component (PC1) shows a positive correlation with europium anomaly, C/N, ratio between secondary Al- and Fe-bearing phases and the total amount of Al and Fe components and negatively with the CIA index (Fig. 3.7a). The second principal component (PC2) correlates positively with pH and sand whereas it correlates negatively with C and Clay. 62.64% of the total variability was explained by these two components with a much smaller amount being explained by the subsequent principal component (11.25% for PC3). Scores for all the collected samples were illustrated in Fig. 3.7b. Positive PC1 scores were characterised by north- and south-forest samples whereas meadow samples have negative PC1 scores. Both meadow and forest samples were observed in the positive and negative fields of PC2 coordinate. Nevertheless deepest samples had generally positive PC2 scores and near surface samples were characterized by negative PC2 scores.

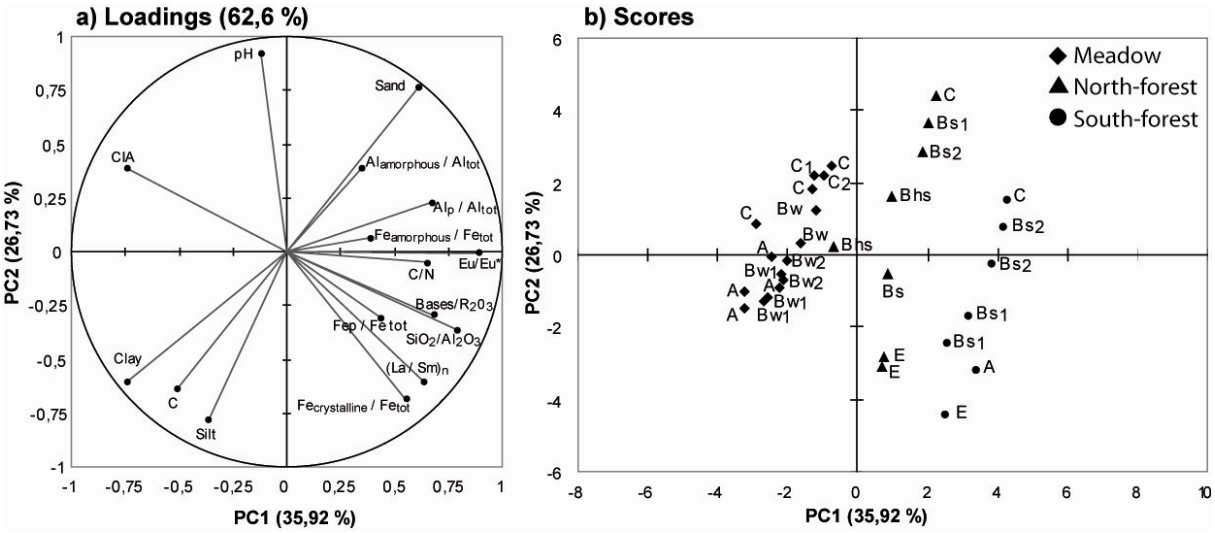



**Figure 3.7 PCA based on the selected parameters of the studied samples. Analysis was carried out with *XLSTAT*® software. (a) PCA loadings of log-transformed data. (b) Scores of all the samples (Oh horizons not taken into account).**

## 3.5 Discussion

### *3.5.1 Indications of soil functioning and weathering*

Based on a multi-parameter study of soil properties and geochemical proxies, our study highlights that the investigated soils express significant typological variations although formed within the same geomorphic and elevation conditions and on the same geological formation. When applied to pedological and geochemical parameters, PCA allows a significant differentiation between Podzol (north- and south-forest sites) and Cambisol (meadow site) linked with the PC1 component (Fig. 3.7a,b). Indeed, the first component correlates positively with the chemical weathering proxies as well with the scores for the Podzol samples, whereas the scores of the Cambisol samples are negatively correlated. These results suggest that chemical weathering is more clearly expressed in Podzol profiles under old growing forest, than in Cambisol profiles under meadow. This interpretation is confirmed by examining the proportions of secondary Al- and Fe-bearing phases (Fig. 3.3), the relative change of REE concentrations (Fig. 3.6) and, to a lesser extent, weathering indices based on major elements (Fig. 3.2, Table 3.3). The second component is correlated with particle-size distribution, organic Carbon (C) and pH. Scores for the deepest sample are positively correlated with pH and sand fraction, whereas near-surface horizons are correlated with the finer particle-size fraction (silt and clay) and C. These observations reflect the increase in pH

with depth and the accumulation of organic carbon in surface horizons. Moreover, the shift from silty clay to sandy particle size with depth implies that physical weathering occurs in both forest and meadow profiles and has a major influence on the intensity of soil genesis. This latter observation is consistent with the climatic conditions encountered in the study area, i.e. cryic temperature and udic moisture regime, that may produce internal soil freezing and thawing, resulting in smaller sized particles (Legros, 1992; Poulenard and Podwojewski, 2004). Although there is no permafrost in the study area, soils are subject to considerable fluctuations in daily temperature around freezing point, suggesting that physical weathering is of primary importance.

### *3.5.2 REE normalized patterns*

Another way for studying the degree of chemical weathering of the investigated soil profiles is to calculate the relative change of REE concentrations (Fig. 3.6). By normalizing REE concentrations to the high-field-strength element Nb, possible enrichment or depletion of REE fractions can be observed relative to the unweathered source material. We found that normalized REE patterns of Podzols (south- and north-forest sites) are more depleted than those of Cambisols (meadow site). Moreover, the topsoil-horizons of Podzols are more depleted than the Bs-horizons, whereas this is not the case for the topsoil and Bw-horizons of Cambisols. This suggests that the weathering of horizons based on REE criteria is more pronounced in Podzols than in Cambisols. Furthermore, we found that in the most developed Podzol (Loup 2 from the north-forest site), possible migration of specific REE fractions (LREE and MREE) might take place from the E-horizon to the Bs-horizon, whereas this does apply to HREE fraction. This is consistent with the REE fractionation observed in a Podzol profile from a boreal forest (northern Sweden), where LREEs were preferentially released compared with the HREE (Öhlander et al., 1996). The weathering leads to the formation of complexes with carbonates, organic matter or phosphates, as well as the adsorption of specific REE fractions onto clays and Fe- and Mn- oxyhydroxides (Aide and Smith-Aide, 2003). Land et al. (1999) found evidence for LREE enrichment in sulphides and organic matter, but MREE enrichment in amorphous Fe and Mn phases. These LREE and MREE carrier phases migrate more readily through soils and aquatic systems (Ingri et al., 2000). By contrast, HREE are thought to be more resistant to weathering, being frequently concentrated in accessory minerals such as titanite and zircon (Henderson, 1984).

### *3.5.3 Possible explanation for the soil genesis*

Our study shows that mountain soils can follow different trajectories although developed on the same Carboniferous formation at similar elevations and topography. These trajectories appear to be linked to the changes in plant cover, bearing in mind that Cambisols under meadows were initially covered by coniferous forest dominated by *Pinus cembra* (Carcaillet and Brun, 2000; David and Barbero, 2001) that were eliminated over several millennia due to fires during the middle Holocene (Carcaillet, 1998; Genries et al., in review). Hence, we assume that, before the transformation of the plant cover, environmental conditions were similar to those encountered at the north-forest site, which were favourable to the development of soils belonging to the Podzol group. The hypothesis of former podzolization processes taking place on present-day meadow sites is supported by the relatively high amounts of secondary Al and Fe bearing phases observed in the Cambisols (Table 3.4). However, other hypotheses could explain the high amount of secondary phases in Cambisol profiles: for example, the activation of podzolization linked to current vegetation cover changes or a combination of both processes. On the other hand, the Podzol group profiles are observed under old-growing *Pinus cembra*-dominated forests and stable geomorphic conditions (Blarquez et al., in review). Modern Podzol profiles display distinct horizons that likely result from translocation and weathering. We assume that, under these conditions, the soil development trajectory is characterized by dominantly progressive pathways (Johnson and Watson-Stegner, 1987). On the other hand, Cambisol profiles on the meadow site are more homogenous, with a limited degree of translocation and weathering. Recurrent severe disturbances, such as fires, or millennial-scale land-use by high-density grazers (cow, sheep and goats) could explain the dominance of regressive processes observed in Cambisol profiles. Soils of similar age affected by minor disturbances can be radically different, even though developed over the same geomorphological area (Johnson and Watson-Stegner, 1987; Philipps, 1993; 2001). The effects of these disturbances on subalpine soils might persist and become severe because soils are unstable and can develop complex spatial patterns. This hypothesis matches well with observations of depodzolisation after a century of deforestation in Michigan (Barrett and Schaetzl, 1998). The present results are also compatible with paleoecological studies in Hungary showing that a period of frequent fires would first initiate changes from coniferous to broadleaf-type vegetation cover, and subsequently promote

depodzolisation toward Cambisols (Willis et al., 1997). Even when combining the present data with pedoanthracology, it is not possible to reconstruct the precise history of soil development following repeated disturbances. Since lakes are present at the Meadow site, the use of lacustrine sediments as a record of soil and catchment history may provide insights with a precise temporal resolution.

### *3.5.4 Pedogenic tracers for lacustrine sediments*

The reconstruction of soil history based on geochemical proxies in lacustrine sediments relies heavily on the assumption of conservative behaviour of tracers during sediment mobilisation, transport and deposition. We stress the need of further studies to check the assumption of conservative behaviour of pedogenic tracers. The geochemical properties and concentrations of major elements in the sediment so generated are statistically different from the corresponding properties of the source material (Motha et al., 2002). Moreover, the concentrations of total silica, calcium, phosphorus and carbon may be modified due to internal processes in lacustrine environment, which makes it particularly difficult to interpret weathering indices when sedimentary deposits are derived from soils.

The proportion of organic-bound Al and Fe appears to be an appropriate tracer to distinguish materials thought to be preferentially mobilized during erosion from Cambisols or Podzols (Fig. 3.3). The organic materials extracted with pyrophosphate include humic and fulvic acids, compounds which are resistant to degradation within soils and sediments (Ewing and Nater, 2002) and which are contained especially in the fraction made up of organo-metallic complexes. If these compounds are rapidly sedimented or undergo minimal alteration within a lake, the pyrophosphate-extracted fraction should provide a good record of organic-bound materials transported from the terrestrial ecosystem. Moreover, organic-bound material should characterize the degree and kinetics of podzolization.

Our results show that the median value of LREE fractionation combined with the Europium anomaly provide an appropriate tracer of the subtle parent material variations and probably also the lithogenic origin of sediments. Moreover, normalized REE patterns can reflect the degree of weathering of materials, and this also applies to a lesser extent to the LREE fractionation. REE form a coherent group of trace elements with limited mobility and weathering during sedimentation processes (Rollinson, 1993). Their occurrence in waters and sediments mainly results from the transport of colloids and suspended particles (Ingri et al.,

2000), and thus reflects the chemistry of their source area (Nesbitt et al., 1990). Moreover, some studies carried out in a boreal catchment (northern Sweden) have shown that the elemental fractionation resulting from soil processes (Öhlander et al., 1996) can be observed in the REE distribution of river colloids when normalized to unweathered parent material (Ingrid et al., 2000; Andersson et al., 2006). Because of this, REE potentially offer a good tracer of discharge provenance, chemical weathering and changes in environmental conditions in sediments of aquatic systems (Sholkovitz, 1992; Borrego et al., 2005).

To summarize, the proportions of secondary Al and Fe-bearing phases, and more specifically the organic-bound Al and Fe, should prove useful for assessing the intensity of podzolization. Normalized REE abundance patterns might offer a precise tracer of the degree of weathering of soil materials compared to the unweathered parent material. These indications about the development and modifications of soils could be useful in paleoecological studies for understanding changes in vegetation and climate history with a precise temporal resolution (Birks and Birks, 2006).

## 3.6 Conclusion

Our results show that Cambisols and Podzols can be clearly distinguished by means of geochemical analyses, thus providing relevant tracers of soil typology. Major element analyses show that the studied soils were developed on relatively homogenous materials, even though their quartz contents may vary in some profiles. The vertical evolution of the major elements is more contrasted in Podzols than in Cambisols. Although considerable amounts of secondary Al- and Fe-bearing phases are found in Cambisols, the Podzol horizons contain even higher proportions relative to total Al and Fe, most significantly in the organic-bound Al and Fe fractions. Studies of REE indicate that the increase in Light REE fractionation from the C-horizons up to the topsoil-horizons could be attributed to soil processes. Normalized REE patterns show that depletion is stronger in Podzols, this being particularly the case for the E-horizons. In Cambisols, REE patterns remain relatively parallel to the unweathered parent material, with no significant depletion. Based on these results and supported by the PCA analysis, chemical weathering appears more pronounced in Podzols from the forest sites than in Cambisols from the meadow site. Moreover, physical weathering is of major importance in the overall soil development in such a context. Deeper horizons are clearly

distinguished from surface horizons, since the particle-size distributions of the samples are correlated with the presence of sand and finer grained material (clay and silt), respectively .

Bearing in mind that the Cambisols under meadows were initially covered by coniferous forest dominated by *Pinus cembra* that disappeared due to fires over several millennia during the middle Holocene, we propose that the typological distinction between soil types is linked to the time elapsed since the transformation in plant cover.

## 3.7 Acknowledgements

Financial support (to C.C.) was provided by the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU-CNRS, France), through the national programme ECCO, and by grants (to B.M.) from the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (France). We acknowledge Sophie Cornu and 2 anonymous reviewers for many valuable ideas and comments on the early version of this paper. We are also indebted to Julien Renaud, Olivier Debombourg and Florent Pezet for their field assistance. M.S.N. Carpenter post edited the English style.

## 3.8 References

Aide, M. and Smith-Aide, C., 2003. Assessing soil genesis by rare-earth elemental analysis. Soil Sci. Soc. Am. J., 67: 1470-1476.

Ailleres, L., Bertrand, J.M., Macaudière, J. and Champenois, M., 1995. New structural data from the "Zone Houillère Briançonnaise" (French Alps), neoalpine tectonics and consequences for the interpretation of the pennine front. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 321, série II a: 247-254.

Andersson, K., Dahlqvist, R., Turner, D., Stolpe, B., Larsson, T., Ingri, J. and Andersson, P., 2006. Colloidal rare earth elements in a boreal river: Changing sources and distributions during the spring flood. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(13): 3261-3274.

Barrett, L.R. and Schaetzl, R.J., 1998. Regressive pedogenesis following a century of deforestation: evidence for depodzolization. Soil Science, 163(6): 482-497.

Birkeland, P.W., 1999. Soils and Geomorphology. Oxford University Press, New York, 430 pp.

Birks, H.H. and Birks, H.J.B., 2006. Multi-proxy studies in palaeolimnology. Vegetation History and Archaeobotany, 15(4): 235-251.

Blarquez, O., Carcaillet, C. and Mourier, B., In review. Une forêt subalpine à mélèze dominant dans un vallon avalancheux : 9000 ans d'histoire par l'analyse des macrorestes végétaux d'un lac de Maurienne. Trav. Sci. Parc. Nat. Vanoise.

Borrego, J., Lopez-Gonzalez, N., Carro, B. and Lozano-Soria, O., 2005. Geochemistry of rare-earth elements in Holocene sediments of an acidic estuary: Environmental markers (Tinto River Estuary, South-Western Spain). Journal of Geochemical Exploration, 86(3): 119-129.

Carcaillet, C., 1998. A spatially precise study of Holocene fire history, climate and human impact within the Maurienne valley, North French Alps. Journal of Ecology, 86(3): 384-396.

Carcaillet, C., Talon, B. and Barbero, M., 1998. Pinus cembra et incendies pendant l'Holocène, 300 m au-dessus de la limite actuelle des arbres dans le massif de la Vanoise. Ecologie, 29: 277-282.

Carcaillet, C. and Brun, J.-J., 2000. Changes in landscape structure in the northwestern Alps over the last 7000 years: lessons from soil charcoal. Journal of vegetation science, 11: 705-714.

Carcaillet, C. and Muller, S.D., 2005. Holocene tree-limit and distribution of Abies alba in the inner French Alps: anthropological or climatic changes? Boreas, 34: 468-476.

Carnelli, A.L., Theurillat, J.-P., Thinon, M., Vadi, G. and Talon, B., 2004. Past uppermost tree limit in the Central European Alps (Switzerland) based on soil and soil charcoal. The Holocene, 14: 393-405.

Caspari, T., Baumler, R., Norbu, C., Tshering, K. and Baillie, I., 2006. Geochemical investigation of soils developed in different lithologies in Bhutan, Eastern Himalayas. Geoderma, 136(1-2): 436-458.

David, F. and Barbero, M., 2001. Les érables dans l'étage subalpin : une longue histoire. C.R. Acad. Sci. Paris, Life Sciences, 324: 159-164.

Delcros, P., 1993. Ecologie du paysage et dynamique post-culturale en zone de montagne. Ph.D. Thesis. Univ. Joseph Fourier, Grenoble, France.

Duchaufour, P. and Souchier, B., 1978. Roles of iron and clay in genesis of acid soils under a humid, temperate climate. Geoderma, 20: 15-26.

Egli, M., Fitze, P. and Mirabella, A., 2001. Weathering and evolution of soils formed on granitic, glacial deposits: results from chronosequences of Swiss alpine environments. Catena, 45: 19-47.

Egli, M., Mirabella, A. and Sartori, G., 2003. Weathering rates as a function of climate: results from a climosequence of the Val Genova (Trentino, Italian alps). Geoderma, 111: 99-121.

Engstrom, D.R. and Hansen, B.C.S., 1985. Postglacial vegetation change and soil

development in southeastern Labrador as inferred from pollen and chemical stratigraphy. Canadian Journal of Botany, 63: 543-561.

Evensen, N.M., Hamilton, P.J. and O'Nions, R.K., 1978. Rare earth abundances in chondritic meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42: 1199-1212.

Ewing, H.A. and Nater, E.A., 2002. Holocene Soil Development on Till and Outwash Inferred from Lake-Sediment Geochemistry in Michigan and Wisconsin. Quaternary Research, 57(2): 234-243.

FAO, 1994. World Reference Base for Soil Resources. Draft. Int. Soc. Soil Sci. Wageningen/Rome.

Ford, M.S.J., 1990. A 10 000-yr history of natural ecosystem acidification. Ecological Monographs, 60(1): 57-89.

Genries, A., Mercier, L., Lavoie, M., Muller, S.D., Radakovitch, O. and Carcaillet, C., in review. Local alteration of cembra pine (Pinus cembra L.) ecosystem linked to fire frequency thresholds in the western French Alps. Ecology.

Henderson, P., 1984. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: Henderson (Ed.), Rare earth element geochemistry. Elsevier, New York, pp. 1–29.

Hu, F.S., Brubaker, L.B. and Anderson, P.M., 1993. A 12 000 year record of vegetation change and soil development form Wien Lake, central Alaska. Canadian Journal of Botany, 71: 1133-1142.

Hu, F.S., Brubaker, L.B. and Anderson, P.M., 1996. Boreal ecosystem development in northwestern Alaska Range since 11,000 yr B.P. Quaternary Research, 45: 188-201.

Ingri, J., Widerlund, A., Land, M., Gustafsson, O., Andersson, P. and Ohlander, B., 2000. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. Chemical Geology, 166(1-2): 23-45.

Johnson, D.L. and Watson-Stegner, D., 1987. Evolution model of pedogenesis. Soil Science, 143(5): 349-366.

Körner, C., 1999. Alpine plant life: functional plant ecology of high mountain ecosystems. Springer-Verlag, Berlin.

Kurtz, A.C., Derry, L.A., Chadwick, O.A. and Alfano, M.J., 2000. Refractory element mobility in volcanic soils. Geology, 28(8): 683-686.

Land, M., Ohlander, B., Ingri, J. and Thunberg, J., 1999. Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. Chemical Geology, 160(1-2): 121-138.

Legros, J.P., 1992. Soils of Alpine mountains. In: I.P. Martini and W. Chesworth (Editors), Weathering, Soils and Paleosols. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 155-181.

Little, M.G. and Aeolus Lee, C.-T., 2006. On the formation of an inverted weathering profile on Mount Kilimanjaro, Tanzania: Buried paleosol or groundwater weathering? Chemical Geology, 235(3-4): 205-221.

Mackereth, F.J.H., 1966. Some chemical observations on post-glacial lake sediments. Philosophical transactions of the royal society, 250: 165-213.

McKeague, J.A., Brydon, J.E. and Miles, N.M., 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35: 33–38.

McLennan, S.M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. Geochem. Geophys. Geosyst., 2(4): paper number 2000GC000109.

Motha, J.A., Wallbrink, P.J., Hairsine, P.B. and Grayson, R.B., 2002. Tracer properties of eroded sediment and source material. Hydrological Processes, 16(10): 1983-2000.

Nesbitt, H.W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. Nature 279(5710): 206-210.

Nesbitt, H.W. and Young, G.M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. Nature 299(5885): 715-717.

Nesbitt, H.W., MacRae, N.D. and Kronberg, B.I., 1990. Amazon deep-sea fan muds: light REE enriched products of extreme chemical weathering. Earth and Planetary Science Letters, 100(1-3): 118-123.

Öhlander, B., Land, M., Ingri, J. and Widerlund, A., 1996. Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden. Applied Geochemistry, 11(1-2): 93-99.

Parfitt, R. and Childs, C., 1988. Estimation of forms of Fe and Al - a review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Mossbauer methods. Australian Journal of Soil Research, 26(1): 121-144.

Phillips, J.D., 1993. Progessive and regressive pedogenesis and complex soil evolution. Quaternary Research, 40: 169-176.

Phillips, J.D., 2001. Divergent evolution and the spatial structure of soil landscape variability. Catena, 43: 101-113.

Poulenard, J. and Podwojewski, P., 2006. Alpine soils. In: R. Lal (Ed.), Encyclopedia of Soil Science. Marcel Dekker, New York, pp. 75-79.

Reimann, C. and Filzmoser, P., 2000. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: Death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. Environmental Geology, 39(9): 1001-1014.

Rollinson, H.R., 1993. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Longman, UK, 352 pp.

Ruxton, B.P., 1968. Measures of the degree of chemical weathering of rocks. Journal of Geology, 76: 518-527.

Scalenghe, R., Bonifacio, E., Celi, L., Ugolini, F.C. and Zanini, E., 2002. Pedogenesis in disturbed alpine soils (NW Italy). Geoderma, 109(3-4): 207-224.

Schaetzl, R.J., Mikesell, L.R. and Velbel, M.A., 2006. Expression of soil characteristics related to weathering and pedogenesis across a geomorphic surface of uniform age in Michigan. Physical geography, 27: 170-188.

Schaetzl, R.J. and Anderson, S., 2007. Soils: genesis and geomorphology. Cambridge Univesity Press, 832 pp.

Shapiro, S.S. and Wilk, M.B., 1965. An analysis of variance test for normality. Biometrika, 52: 591-611.

Sholkovitz, E.R., 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. Earth and Planetary Science Letters, 114(1): 77-84.

Slaymaker, O., Souch, C., Menounos, B. and Filippelli, C., 2003. Advances in Holocene mountain geomorphology inspired by sediment budget methodology. Geomorphology, 55: 305-316.

Souchier, B., 1971. Evolution des sols sur roches cristallines à l'étage montagnard (Vosges). PhD Thesis. Université de Nancy, France.

Soil Survey Staff, 2006. Keys to soil taxonomy. US Department of Agriculture, Washington, DC.

Talon, B., Carcaillet, C. and Thinon, M., 1998. Etudes pédoanthracologiques des variations de la limite supérieure des arbres au cours de l'Holocène dans les Alpes françaises. Géographie Physique et Quaternaire, 52: 195-208.

Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell, Oxford.

Willis, K.J., Braun, M., Sümegi, P. and Toth, A., 1997. Does soil change cause vegetation change or vice versa? A temporal perspective from Hungary. Ecology, 78(3): 740-750.

WRB, 2006. World reference base for soil resources. World Soil Resources Reports, 103. FAO, Rome.

# CHAPITRE 4

# 4000 ANS D'HISTOIRE DES SOLS D'UN BASSIN VERSANT SOUMIS A DES PERTURBATIONS PRECOCES

## Multi-millennial soil evolution and subalpine ecosystem changes inferred from geochemical analyses of lacustrine sediments (French Alps)

Lac du Thyl (photo B.M.)

Submited to *Journal of Paleolimnology*

# Multi-millennial soil evolution and subalpine ecosystem changes inferred from geochemical analyses of lacustrine sediments (French Alps)

Mourier B. [a,b], Poulenard J. [a], Carcaillet, C. [b,c] and Williamson D.[d],

[a] Laboratoire CARRTEL (UMR 42 INRA), Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac, FRANCE

[b] Centre for Bio-Archaeology and Ecology (UMR 5059 CNRS), Université de Montpellier 2, Institut de Botanique, 34090 Montpellier, FRANCE

[c] Paleoenvironment and Chronoecology (PALECO), Ecole Pratique des Hautes Etudes (EPHE), Institut de Botanique, 34090 Montpellier, FRANCE

[d] CEREGE (UMR 6635 CNRS), Université Aix-Marseille 3, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP 80, F-13545 Aix-en Provence cedex 04, France

## 4.1 Abstract

This study aims to reconstruct the history of soil development, ecosystem changes and associated erosional processes in a small mountain lacustrine basin at the decennial to millennial scale. For this purpose, geochemical proxies of soil evolution are analysed in the Holocene lacustrine sediments and peats from Thyl lake (Maurienne valley, French Alps). Podzolization and chemical weathering processes are assessed using secondary Al- and Fe-bearing phases together with major and Rare Earth Elements (REE).

The resulting proxy records spanning *ca.* 4 500 yr (between 8.6 and 4.2 cal. ka BP) indicate that progressive pedogenesis occurred after deglaciation in a relatively stable subalpine ecosystem. As shown by the associated increase in Al- and Fe-bearing phases and some REE fractions, the establishment of a mixed cembra pine ecosystem from ca. 7.2 to 6.5 ka BP is associated with enhanced podzolisation processes on the catchment. The progressive soil development is followed by a rapid transformation of the local environment and plant cover (the open waters of the lake are replaced by a confined peat environment) together with changes in forest fire regimes from ca. 6.8 ka BP. The flat normalized REE patterns associated with low contents of secondary Al and Fe suggest a decrease in chemical weathering and podzolization on the catchment at this time (possibly associated with local intensification of weathering and drainage processes in a relatively acidic peat environment). The higher variability of cembra pine and the increased abundance of sedge and other herbaceous plant remains in the lake sediment indicate semi-open vegetation environments from 5.7 cal ka BP onwards. Whereas fire events and plant cover appear to be significantly interrelated, the soil processes seem primarily linked to vegetation composition, and secondarily to changes in fire regime.

**Keywords**: pedogenesis, lake sediment, pedo-signature, REE, selective extractions, Mid Holocene

## 4.2 Introduction

Soil is a natural body occurring at the interface between the lithosphere, atmosphere and biosphere. From the early work of soil scientists (Dokuchaev, 1883; Jenny, 1941), we know that the formation and evolution of soils is controlled by the interaction between climate, parent materials, relief and organisms (vegetation cover and edaphic biological activities). As a result, the physical and chemical properties of soils evolve with time, and the reconstruction of their history represents a key to understanding past environmental changes. Palaeolimnological techniques such as sediment geochemistry can be used to investigate changes in vegetation history by providing information about catchment soil development (Birks and Birks, 2006). However, few studies have attempted to reconstruct aspects of soil genesis based on the geochemistry of lake or peat sediments (Mackereth, 1966; Engstrom and Hansen, 1985; Pennington, 1986; Ford, 1990; Hu et al. 1993; 1996; Willis et al. 1997; Ewing, 2002; Ewing and Nater, 2002; Slaymaker et al. 2003).While soil and vegetation changes may show a certain synchronism, the processes of soil development may lead to time lags between the evolution of climate and vegetation (Pennington, 1986). Lacustrine sedimentary sequences yield a better temporal resolution of significant changes in soil evolution than the chronosequence approach, which is based on substituting space for time (Ewing and Nater, 2002). However, due to the lack of conservative pedo-signatures, there have been few attempts to reconstruct soil changes from the paleorecord.

The main objective of the present study is to reconstruct the soil and environmental history of a small lake basin of the Maurienne Valley in the French Alps, where previous soil studies have shown that Al- and Fe-bearing phases and Rare Earth Elements (REE) can provide conservative pedo-signatures in the palaeolimnological record (Mourier et al. in press). Al- and Fe-bearing phases (crystalline, amorphous and organic-bound Al and Fe) are derived from Podzol type soils (WRB, 2006) that occur in humid areas under coniferous forest. These mobile phases are either transported by organic acids from the eluvial E-horizon to the spodic (Bs) horizon or released in the soil solution (Soil survey staff, 2006). The REE comprise 15 elements with atomic numbers ranging from 57 to 71, i.e. from La to Lu. Typically, the low-atomic-number members of the series are called Light Rare Earths Elements (LREE), those with higher atomic numbers are termed heavy (HREE) and, less commonly, the middle members, i.e. Sm to Ho, are termed as middle (MREE). Although it

was assumed that REE were not easily affected by weathering (Nesbitt, 1979; Rollinson, 1993) several recent studies have shown that REE patterns of soils would appear to be closely controlled by soil weathering (Öhlander et al. 1996; Land et al. 1999; Aide M. and Smith-Aide, C. 2003; Caspari et al. 2006; Mourier et al. in press). In young poorly weathered soils (e.g., under meadows), REE patterns remain similar to the unweathered parent material. By contrast, soils from coniferous forests often correspond to Podzols in which elemental fractionation leads to preferential release of the light REE (LREE) compared with the heavy REE (HREE). This means that REEs entering the river systems are significantly fractionated relative to the local bedrock sources (Ingri et al. 2000; Andersson et al. 2006).

Here, we aim to (i) test the relevance of Al- and Fe-bearing phases and REE signatures to characterize the history of soil genesis, podzolization and chemical weathering processes in the depositional record, and (ii) compare the timing of soil evolution with changes in vegetation and forest fire regimes inferred from macroremains and charcoal accumulation rates, respectively.

## 4.3 Study site

The lake of Thyl (45°14'26''N, 06°29'59''E; 2038 m above sea level), also named "Pré Bérard" (David and Barbero, 2001), is located in the Upper Maurienne valley, belonging to the internal zone of the French Alps (Fig.4.1). This valley marks the southern edge of the Vanoise and the Grand Arc massifs, which forms the boundary between the Mediterranean Alps to the south and the temperate Alps to the north. In the Upper Maurienne valley, the climate is continental, with a mean annual precipitation of 947±184 mm and mean summer precipitation of 280±138 mm in June-July-August (1949-1999, weather station of St Michel-de Maurienne, 1360 m.a.s.l.). The mean annual air temperature is 7.1±0.6°C (1967-1999), with mean monthly winter and summer temperatures of 0.2±1.2°C (December-January-February) and 14.4±0.9°C (June-July-August), respectively. The mean annual snow cover is 3-4 months at *ca.* 1400 m asl on south-facing slopes, and 4-5 months on north-facing slopes. The catchment is currently covered by a highly diversified old meadow dominated by *Carex sempervirens* and *Festuca rubra*. Owing to the decrease of pastoral activities over the past 100 years (Delcros, 1993), patches of *Vaccinium ulliginosum*, *V. myrtillus* and *Rhododendron ferrugineum* are expanding. This multi-secular meadow ecosystem succeeded the conifer

forests that developed from the early to the middle Holocene (David and Barbero, 2001, Genries et al. in review).

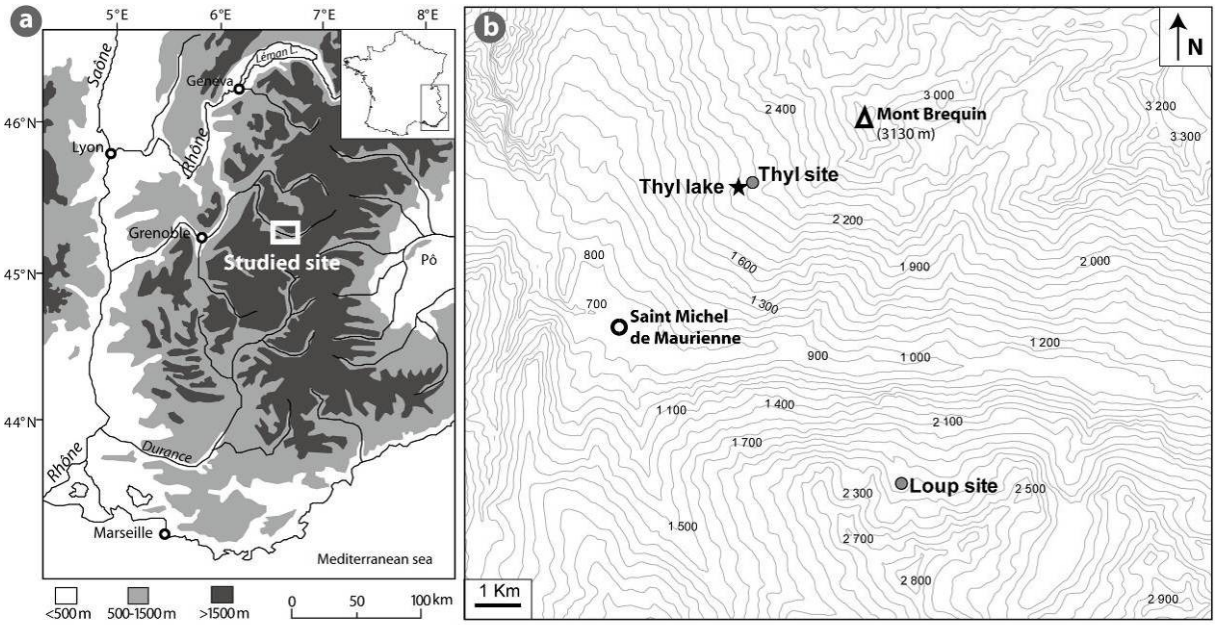



**Figure 4.1 (a) Location map of the study area in the western Alps. (b) Topography of the Maurienne valley (100-m contours), with indication of Thyl lake (star) and soil sampling sites (circles).**

The landscape surrounding the lake has been strongly shaped by Pleistocene glaciations. Vegetation and soils of the catchment occupy areas of till, moraines and periglacial landforms with a substrate of Carboniferous black shales and arkosic sandstones (Favre, 1958; Aillères et al. 1995). Mineralogical investigations show that the parent materials are principally composed of quartz–muscovite–graphite, with relative mineral abundances and metamorphic grade varying between sampling sites. Hence, catchment soils are developed on till deposits (which can reach 3 to 5 m depth) resulting from the translocation of local black shale materials. Soil profiles are relatively homogenous, with an A-horizon associated with a $B_w$-horizon; they belong to the Cambisol reference group (WRB, 2006). In contrast, soils from the Podzol group are encountered under old growing forest, on the same black shale substrate and in the same geomorphic setting (Mourier et al. in press). The soil horizonation is contrasted, exhibiting a light-coloured eluvial horizon (E-horizon) associated with an illuvial $B_s$-horizon.

The lake of Thyl occupies a small depression in Late glacial moraines. The lake has a surface-area of 1300 $m^2$ with a catchment that does not exceed 8 ha. The lake pH is 6.2±0.2 and water conductivity is 107.4±15.6 µS. The small size of the catchment means that it is possible to

obtain a strict local record of the vegetation (Jacobson and Bradshaw, 1981), while using other environmental proxies such as charcoal for fire events (Higera et al. 2005).

## 4.4 Materials and methods

### *4.4.1 Sample collection and high-resolution analysis*

Cores were extracted in winter using a Russian-type peat corer (Jowsey, 1966). The 4-m-long cored sequence consists of a dark-brown gyttja at the bottom overlain by a 2.2 m thick unit of brown to yellow peat composed of sedges and Hypnaceae mosses. Due to the high water content of the subsurface sediment, the upper 50-cm of sediment could not be sampled and analysed. Four cores were extracted. The correlation between the four sequences is based on sedimentary features (facies transition, colour and organic-rich layers) and has a vertical accuracy < 1 cm. Core Thyl C was chosen for geochemical analysis. A volume of 1 $cm^3$ was sampled continuously at each 1-cm interval along the vertical axis of the core for measurement of dry bulk density (DBD, $g.cm^{-3}$) and loss-on-ignition (LOI, Wt%). DBD was calculated as the dry mass of the sample (12 to 24 h at 105°C) divided by its initial bulk (wet) volume. For the determination of LOI, sediments were combusted for 4 and 2 h at 550 and 950°C, respectively (Heiri et al. 2001). The cores were sliced at 1-cm depth interval, sealed in plastic boxes and stored at 4°C. The low field magnetic susceptibility ($\chi_{lf}$) was measured on wet samples with a Kappabridge instrument (KLY-2) and normalized to the dry sample mass.

### *4.4.2 Dating and age/depth model*

The chronology of lake of Thyl is based on a series of 10 AMS radiocarbon measurements on terrestrial plant macrofossils (n=8) and bulk organic matter (n=2) (Table 2). These radiocarbon measurements were performed on an additional core sequence that was 50 cm longer compared to the studied sequence (Thyl A). The radiocarbon ages were calibrated by the program CALIB (Stuiver et al. 1998) version 5.0.1 using the Intcal04 dataset (Reimer et al. 2004). Calibrated ages were used for the age/depth modelling assuming a smooth curve (Fig. 4.2).

**Tableau 4-1 Radiocarbon dating results. Calibration was performed with confidence intervals of 2 sigma**

| Depth (cm) | Laboratory code | Conventional age (yr BP) | Calibrated age (Cal. yr BP) | Dated material |
|---|---|---|---|---|
| 54-56 | Beta-216570 | 3890 ±40 | 4159-4422 | Bulk sediment |
| 92-95 | AA-64298 | 1693 ±47 | 1423-1716 | Cyperaceae seeds, bark |
| 100-102 | Beta-216569 | 4230 ±40 | 4627-4861 | Bulk sediment |
| 107-110 | Poz-15222 | 3960 ±35 | 4294-4521 | *Pinus cembra* needles, Cyperaceae seeds, *Betula* seeds |
| 122-125 | Poz-15223 | 4390 ±40 | 4853-5258 | *Pinus cembra* needles, *Betula* seeds, leaf fragments, *Rubus* seeds, Cyperaceae seeds |
| 135-139 | AA-64299 | 4971 ±47 | 4600-5887 | *Pinus cembra* needles, *Betula* seeds, Cyperaceae seed membrane, indeterminable macroremains |
| 192-195 | Beta-201498 | 5520 ±40 | 6221-6402 | *Pinus cembra* needles, Cyperaceae seeds |
| 292-295 | AA-64300 | 6153 ±43 | 6934-7168 | Cyperaceae seeds, leaves, bark, *Pinus cembra* needles, insect piece |
| 392-395 | AA-64301 | 7389 ±42 | 8051-8341 | Cyperaceae seeds, leaves, bark, *Pinus cembra* needles, insect piece |
| 490-494 | Beta-201499 | 8010 ±40 | 8725-9011 | Cyperaceae seeds, leaves, *Pinus cembra* needles, insect piece |

Terrestrial plant macrofossils were preferred to reduce the likelihood of contamination by older carbon (Marcenko et al. 1989; Törnqvist et al. 1992). Because the radiocarbon dates of the 50 to 100-cm section were inconsistent, and since possible disturbance may have occurred from cow herds (land owner, personal communication), this part of the core was not used for the chronology in our study.

### *4.4.3 Geochemical analysis*

Following the high-resolution analysis described above, 45 sediment samples were selected for elemental analysis (major and rare earth elements and Al and Fe selective extractions). The samples were dried at 30°C, crushed in an agate mortar and sieved at 100 µm.

The 45 sediment samples were sent to Activation Laboratories (Ancaster, Ontario, Canada) for major and trace element analysis. Samples were mixed with a flux of lithium metaborate/tetraborate and fused in an induction furnace. Major elements and selected trace elements were analysed using a Spectro Cirros ICP, whereas trace elements were analysed with a Perkin Elmer SCIEX ELAN 6100 ICP-MS. Acid digestion of the fusion bead ensures that the entire sample was dissolved, thus making it possible to solubilize the major oxides including $SiO_2$, REE (rare earth elements) and other high-field-strength elements. The accuracy of elemental analysis was established from repeated analyses at 262.5 and 390.5

depth samples and USGS international standards W-2, MAG-1 and GXR-2. Major element accuracy is < ±4.7%, whereas REE accuracy is < ±6.0%.

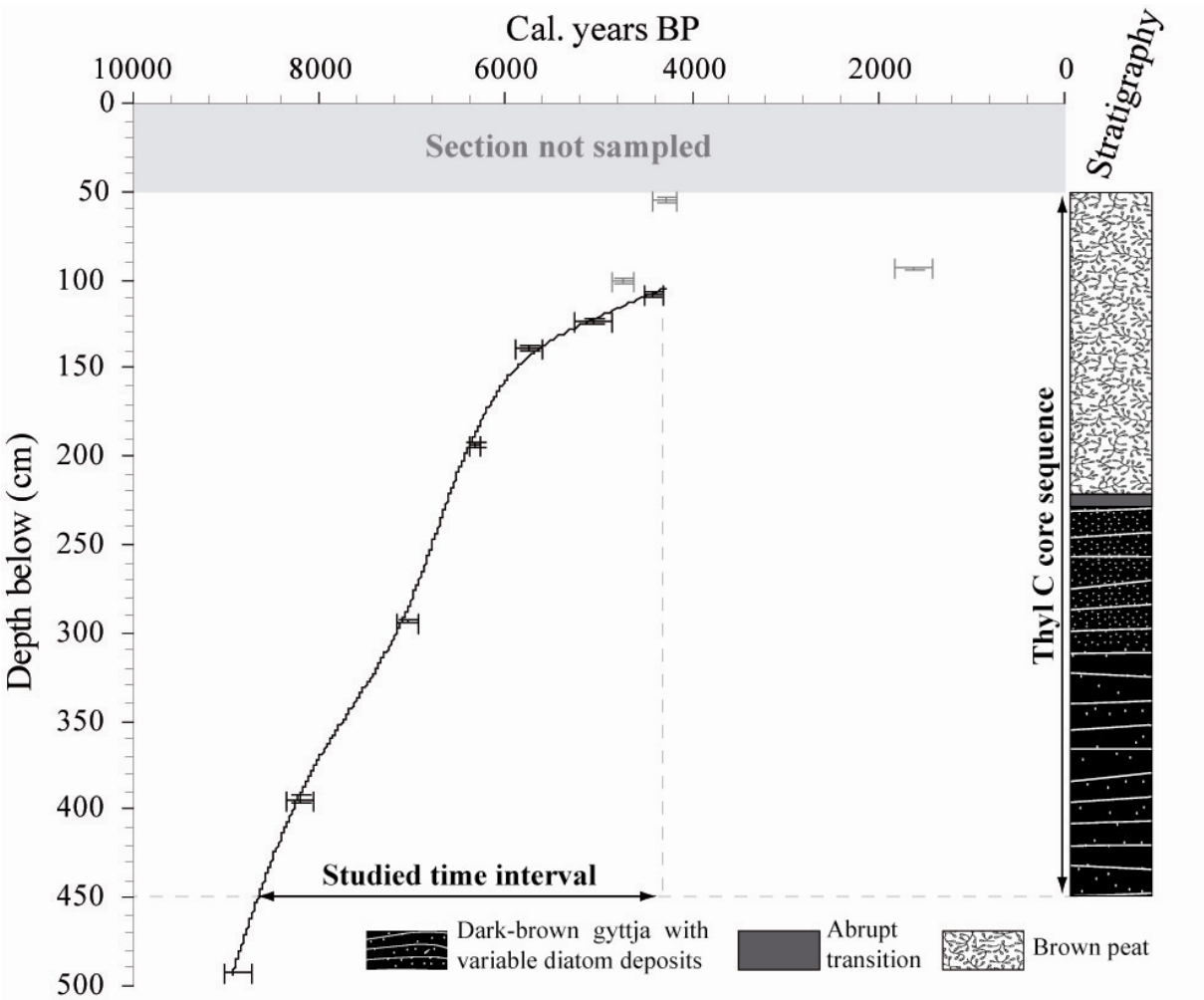



**Figure 4.2 Calibrated 14C measurements and synthetic description of Thyl C core sequence. The age/depth model was inferred from a smooth curve in which grey $^{14}C$ measurements were not taken into account. Only the well constrained time interval (between 8500 and 4200 yr. Cal BP) is used for interpretation of geochemical analyses, and for plant and charcoal identification and counting.**

The secondary Al- and Fe-bearing phases were individually extracted at the Soil Analysis Laboratory of the INRA in Arras (France). Acid ammonium oxalate ($Al_o$, $Fe_o$) and 0.1 M Na pyrophosphate ($Al_p$, $Fe_p$) were used to distinguish amorphous and organically-bound fractions in the samples, respectively (McKeague et al. 1971). Organic-bound Al and Fe are denoted by $Al_p$ and $Fe_p$, respectively. The concentrations of $Al_{amorphous}$ and $Fe_{amorphous}$ are calculated by subtracting $Al_p$ from $Al_o$ and $Fe_p$ from $Fe_o$, respectively. Because the nature of $Al_d$ is not well understood (Parfitt and Childs, 1988), the data are not reported here.

To achieve a better characterization of the Inorganic Terrigenous Component (ITC) and support our interpretations, additional measurements were performed on present-day soil

(n=22) and eroded soil samples (n=3) from the catchment (Cambisol group), as well as on soils under old-growing forest (Podzol group) developed on the same substratum.

### *4.4.4 Calculations and numerical analysis*

Biogenic silica (BSi, Wt. %) was estimated following Peinerud et al. (2001), assuming that Ti is primarily present in the detrital fraction. In the study area, the average Si/Ti ratio is relatively constant. If the Si/Ti ratio in the sediment is greater than in the soil materials, the excess of Si is assumed to be biogenic. Based on a previous study on the same catchment (Mourier et al. in press), the average Si/Ti ratio can be taken as 65.3 (SD 3.61) for 6 unweathered samples from the C-horizons. The concentration of non-detrital Si is then:

$$BSi = Si_{meas} - (Si/Ti)_{detr} \times Ti_{meas}$$

where $Si_{meas}$ and $Ti_{meas}$ denote the measured concentrations of Si and Ti in the bulk sediment, and $(Si/Ti)_{detr}$ denotes the Si/Ti ratio in the unweathered C-horizons.

Since the LOI procedure provides us with an estimate of the organic matter and carbonate contents, and the BSi parameter represents the abundance of biogenic silica in lake sediments, we can then calculate the Inorganic Terrigenous Component (ITC, Wt. %), which is assumed to be strictly derived from the erosion of the catchment. The ITC is therefore obtained as follows:

$$ITC\ (Wt\%) = 100 - LOI_{550} - LOI_{950} - BSi$$

The development of a negative Cerium (Ce) anomaly has been widely used for geochemical fingerprinting of redox conditions, especially in the study of marine environments, freshwaters and paleosols (e.g. Davranche et al. 2005). In oxic environments, Ce is less readily dissolved in water and consequently, oxic sediments are enhanced with respect to Ce (Wilde et al. 1996). In contrast, in suboxic to anoxic conditions, the Ce contained in sediments is mobilized so that the water is enriched, while suboxic to anoxic sediments show a negative Ce-anomaly. Organisms extracting phosphate from oxic waters also show a negative Ce anomaly (Wright et al. 1987). The Ce anomaly represents its enrichment or depletion of this rare earth compared to its neighbouring elements, and is quantified here following Wilde et al. (1996):

$$Ce\ anomaly = \log[2Ce_n/(La_n + Pr_n)]$$

where Ce "n" indicates the chondrite-normalized concentration.

The ratios between secondary phases and total Al and Fe reflect the proportions of secondary Al and Fe derived from soil processes (Birkland, 1999). The closer the ratio is to unity, the higher the abundance of secondary constituents in the bulk sediment and soil samples.
The relative change in REE (δ Element) content in the bulk sediment samples are calculated assuming that (i) Titanium (Ti) remains relatively immobile during soil weathering (Kurtz et al. 2000; Little and Aeolus Lee, 2006), and (ii) the deepest sample represents the unweathered parent material, i.e.:

$$\delta\,\text{Element} = \frac{\text{Element}_{\text{sample}} / \text{Ti}_{\text{sample}}}{\text{Element}_{\text{PM}} / \text{Ti}_{\text{PM}}}$$

Positive (negative) δ values thus indicate an enrichment (depletion) of the element in the sedimentary matrix relative to the unweathered soil parent material (denoted "PM").

## 4.5 Results

### *4.5.1 Core recovery and vertical changes in bulk sediment composition*

Based on the observed variation at high resolution of loss-on-ignition LOI, dry bulk density (DBD) and low field magnetic susceptibility ($\chi_{lf}$), we can define three main sedimentological units (Fig. 4.3). Each of these units can be divided in sub-units. The lowermost unit 1 (450-297cm) shows the lowest mean values of $LOI_{550}$ and $LOI_{950}$ (30.6±3.3% and 3.5±0.8%, respectively). This unit yields weak positive values of $\chi_{lf}$ reflecting the presence of a paramagnetic component in the sediment (maximal value of $0.032\times10^{-6}$ $m^3$ $kg^{-1}$). The DBD record generally correlates with the magnetic susceptibility of the sediment.
In the unit 2 (297-223 cm), which includes the abrupt transition between gyttja and peat materials (230-219 cm), the $LOI_{550}$ values increase in increments (mean value of 43.7±15.5) and then show a drastic rise up to 90% towards the top. The $LOI_{950}$ values are maximal in this unit (mean 4.5±1.3%). The values of DBD and $\chi_{lf}$ decrease regularly and synchronously up though the unit, to reach mean values of 0.16±0.04 $g.cm^{-3}$ and -0.05±0.02 $10^{-6}$ $m^3.kg^{-1}$, respectively (Fig.4.3). Synchronous moderate peaks of $\chi_{lf}$ and DBD occur just below the transition zone, i.e. at ca. 228 cm.

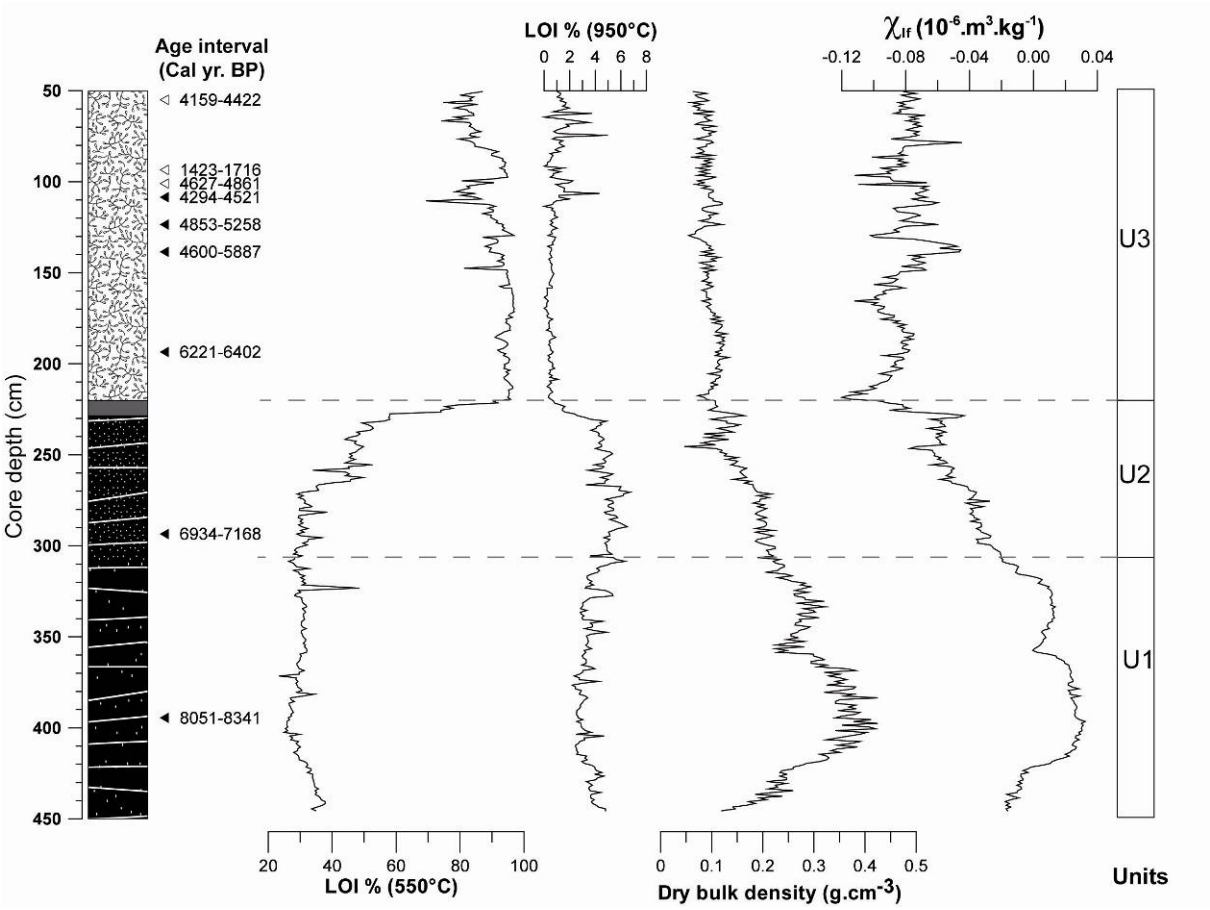



**Figure 4.3 Thyl lake stratigraphy and 1-cm resolution analysis for LOI (550 and 950°C), dry bulk density (DBD) and low-field magnetic susceptibility ($\chi_{lf}$). Black triangles represent AMS radiocarbon ages used for the age/depth model, whereas ages represented by white triangle were discarded.**

In the uppermost unit 3 (223-50 cm), $LOI_{550}$ shows a maximum mean value (90.7±5.7%) and conversely, $LOI_{950}$ reaches its lowest level ca. 0.8±0.7 %. The DBD values are low and constant (0.9±0.7 g.cm$^{-3}$), whereas the $\chi_{lf}$ has higher variability, with values typical of diamagnetic materials (mean value of -0.08±0.01 $10^{-6}$ m$^3$.kg$^{-1}$). Subtle changes in $LOI_{550}$ values are asynchronous with $LOI_{950}$, DBD and $\chi_{lf}$.

Observations with the light microscope (×40) and scanning electron microscopy (SEM) indicate that bulk sediments vary in composition between an organic component (plant macroremains, amorphous organic matter and charcoal), an inorganic terrigenous component (ITC) (fine-grained muscovite and quartz), authigenic silica of diatoms (BSi) and precipitated calcium carbonates. To characterize the changes in bulk sediment composition, figure 4.4 illustrates the relative distribution between these different components. The ITC is mainly expressed in the lowermost unit 1, with a mean content of 47.6±8.0% that is consistent with

$\chi_{lf}$ values (Fig. 4.3). There are also significant amounts of organic matter and BSi. Carbonates are present in both units 1 and 2, displaying moderate contents (mean values of 3.4±0.8 and 3.6±1.6, respectively). Unit 2 is characterized by a drastic increase in BSi (maximal value of 45.5 %) as well as a regular decrease in the ITC values. These trends are consistent with the regular decrease of $\chi_{lf}$ as biogenic silica is known to be diamagnetic.

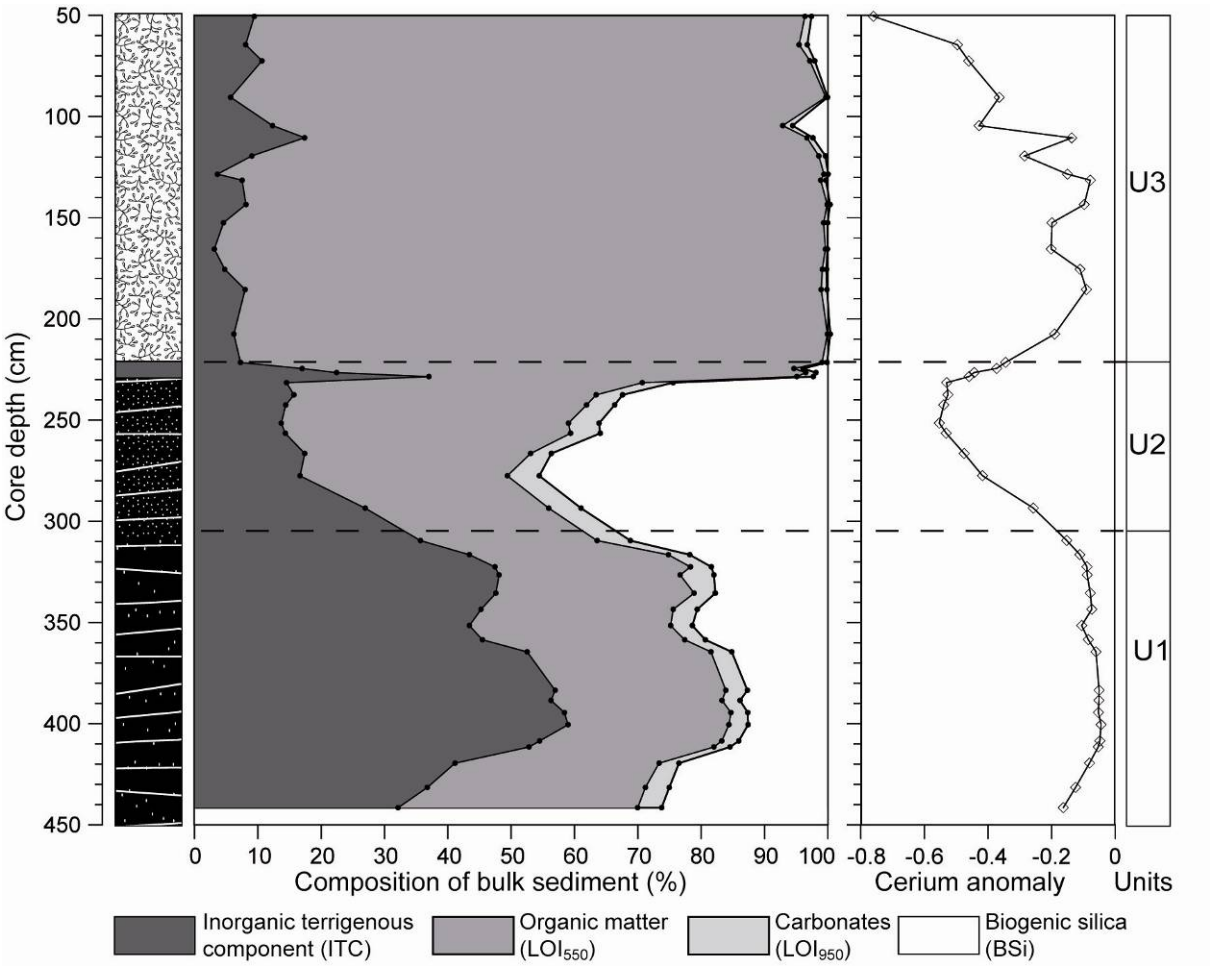



**Figure 4.4 Bulk sediment characteristics. LOI represents the Loss On Ignition at 950°C following Heiri et al. (2001). BSi represents Biogenic Silica component calculated following Peinerud et al. (2001). ITC represents the Inorganic Terrigenous Component calculated by subtracting $LOI_{950}$ and BSi from 100. The Cerium anomaly is calculated following Wilde et al. (1996).**

The transition between unit 2 and unit 3 is abrupt and corresponds to the transition between gyttja and peat. It is characterized by a drop in BSi (Fig.4.4) and, conversely, a peak in ITC and $\chi_{lf}$ (Fig. 4.3). The upper unit 3 is characterized by a strong enrichment in Total Organic Matter (TOM = 90.2±5.2 %), a low ITC (between 3.1 and 17.4%) and negligible contents of BSi and carbonates (Figure 4.4). The calculated terrigeneous component (ITC%) is closely correlated with the magnetic susceptibility ($\chi_{lf}$) ($R^2$=0.97) (Fig. 4.5). According to

this relationship, a 100% terrigeneous sediment from Thyl lake would present an extrapolated $\chi_{lf}$ value of ~$10^{-7}$ $m^3kg^{-1}$, which is typical for paramagnetic clays and/or weakly magnetic iron oxides (hematite or goethite). Samples from unit 1 show slightly positive $\chi_{lf}$ values, reflecting the relative enrichment in paramagnetic iron. In contrast, the ITC from units 2 and 3 is still correlated with $\chi_{lf}$ values, but the latter parameter shows negative values, reflecting the dilution of weakly magnetic iron minerals by diamagnetic materials such as organic matter and biogenic silica.

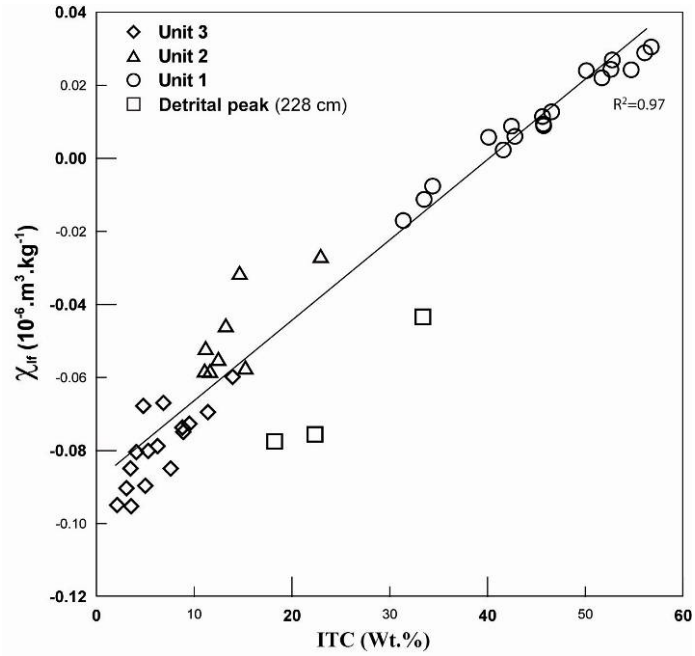



**Figure 4.5 Calculated ITC% versus low-field magnetic susceptibility (χlf).**

BSi changes are consistent with the cerium (Ce) anomaly calculated on the bulk sediment. The dominant diatoms species identified by SEM (*Fragilaria construens var. construens*, *Fragilaria construens var. venter* and *Navicula pseudoventralis*) indicate that the water is not static and rather well oxygenated. The remains of organisms sequestering phosphate (such as diatoms) from dominantly oxic water would show negative Ce anomalies, while oxic sediments would give rise to positive anomalies. Hence, a mixture of phosphatic fossils with oxic sediments could yield an average value of Ce anomaly somewhere between the two components (Wright et al. 1987). Therefore, the change from a weak negative Ce anomaly in unit 1 (-0.08±0.03 units) to a strongly negative Ce anomaly in unit 2 (-0.45±0.09 units) probably highlights the development of diatoms, rather than any change in redox conditions.

### *4.5.2 Changes in sediment sources*

Changes in lake sediment geochemistry depend on the variability of pedogenic processes (chemical and physical weathering, podzolization) as well as changes in sediment sources (including eolian) activated by physical erosion and transport processes (Garcin et al. 2007). Geochemical concentrations are firstly controlled by the dilution of terrigeneous components by the addition of lacustrine biogenic components such as organic matter and BSi (Fig. 4.4, Fig. 4.5). However, to reconstruct the variations of total iron (Fe), aluminium (Al) and ∑REE in the ITC, we normalize the measured elemental abundance to titanium (Ti), a relatively inert lithogenic element (Middelburg et al. 1988). In this way, we assume that Ti can be used as a proxy to monitor the variation of ITC in the core. Although trace elements such as Zr, Nb and Ta could also be used as inert element, their contents fall near or below the detection limits. Coupled with the low abundance of ITC in some levels, this prevents us from using these elements on the entire core record. Changes in the abundance of secondary Al- and Fe-bearing phases are monitored by referring to the total Al- and Fe-contents, respectively.

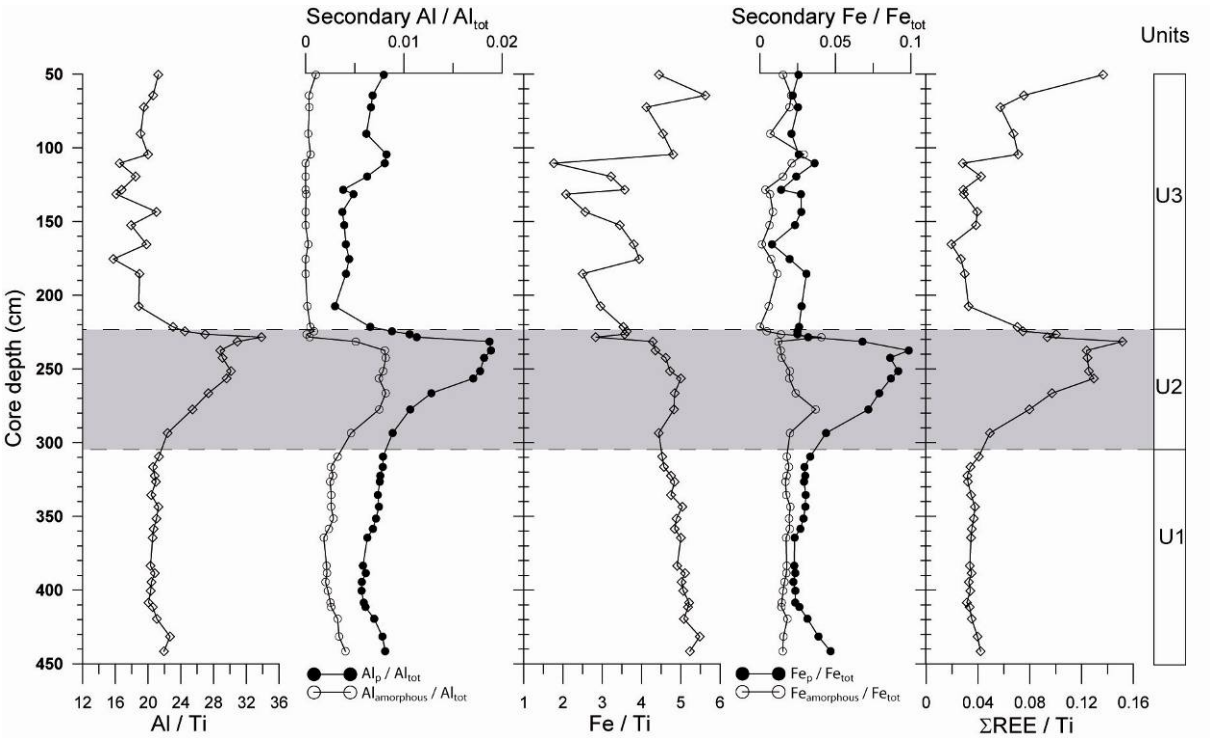



**Figure 4.6 Geochemical ratios of Al, Fe and ∑REE normalized to Ti, which is assumed to be resistant to weathering processes. Proportions of secondary Al- and Fe-bearing phases compared to their total elemental content in the samples. $Al_p$ represents organic-bound complexes of Al (or Fe) extracted using 0.1 M Na pyrophosphate, and $Al_{amorphous}$ represents short-range-ordered Al- (or Fe-) (hydr)oxides extracted with acid ammonium oxalate.**

The Al/Ti ratio increases considerably in unit 2 (Fig. 4.6), while lower values are recorded in sediments from the lowermost units 1 and 3 as well as soils of the catchments, with Podzols being especially Al-depleted (Table 2). The higher Al/Ti values of unit 2 suggest an enhancement in secondary Al-bearing phases originating from an intensification of pedogenic processes (chemical weathering and podzolization) on the catchment. This trend is consistent with the relatively higher contents of amorphous and organic-bound Al in this unit. Mean proportions of $Al_{amorphous}$ and $Al_p$ are high in Podzols and display the same range of variations as for unit 2. Proportions are maximal in Bs-horizons, whereas they appear more depleted in the eluvial horizon (e.g., E-horizons) (Table 2). In Cambisol, proportions of secondary Al-bearing phases are lower and homogenous between A- and Bw-horizons.

**Tableau 4-2 Geochemical properties of the Thyl Lake sediments (by unit) and soil materials. Cambisol and are currently under an old meadow. Podzol materials were sampled on the same parent material but under an old undisturbed forest. Samples were taken from the following horizons: Topsoil (A- or E-horizons) and from the nearest B-horizons (Bw- or Bs-horizons).**

| ***Materials*** | **Al/Ti** | **$Al_{amorphous}$ / $Al_{tot}$** | **$Al_p$ / $Al_{tot}$** | **Fe/Ti** | **$Fe_{amorphous}$ / $Fe_{tot}$** | **$Fe_p$ / $Fe_{tot}$** | **REE/Ti** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mean (S.D.) | | | | | | |
| *Lake Sediments* | | | | | | | |
| Unit1 (n=18) | 20.9 (0.64) | 0.003 (0.001) | 0.007 (0.001) | 4.97 (0.24) | 0.029 (0.006) | 0.017 (0.001) | 0.035 (0.003) |
| Unit2 (n=11) | 28.1 (3.22) | 0.005 (0.003) | 0.013 (0.004) | 4.28 (0.67) | 0.060 (0.025) | 0.020 (0.009) | 0.105 (0.029) |
| Unit3 (n=16) | 19.0 (2.02) | 0.000 | 0.005 (0.001) | 3.56 (1.03) | 0.024 (0.007) | 0.012 (0.007) | 0.050 (0.030) |
| *Cambisol* | | | | | | | |
| A (n=7) | 19.3 (1.2) | 0.002 (0.001) | 0.010 (0.003) | 6.8 (0.4) | 0.015 (0.006) | 0.062 (0.043) | 0.021 (0.001) |
| Bw (n=7) | 20.0 (0.9) | 0.002 (0.001) | 0.011 (0.002) | 7.1 (0.5) | 0.018 (0.009) | 0.077 (0.012) | 0.022 (0.001) |
| Eroded (n=3) | 19.6 (2.8) | 0.002 (0.001) | 0.010 (0.07) | 5.4 (0.4) | 0.028 (0.002) | 0.072 (0.027) | 0.018 (0.004) |
| *Podzol* | | | | | | | |
| E (n=3) | 14.4 (0.7) | 0.004 (0.003) | 0.013 (0.004) | 2.8 (1.6) | 0.032 (0.024) | 0.099 (0.010) | 0.014 (0.008) |
| Bs (n=5) | 17.9 (1.5) | 0.006 (0.002) | 0.027 (0.004) | 8.1 (3.7) | 0.038 (0.015) | 0.124 (0.071) | 0.021 (0.001) |

The Fe/Ti ratio increases from the base to the top of the sediment record (Fig. 4.6), and shows relatively lower values than in the catchment soils. Not surprisingly, this sedimentary Fe depletion indicates that Fe-bearing minerals are either better preserved in soils, or exported outside the lake. Proportions of $Fe_{amorphous}$ in unit 1 and 3 display slightly higher values than those found in Cambisols, but remain comparable with those found in eroded Cambisol samples (Table 2). The Bs-horizons of Podzol display maximal proportion of $Fe_{amorphous}$, whereas the eluvial E-horizons are depleted. As with the $Al_{amorphous}$ content, $Fe_{armorphous}$ values are higher in unit 2 than in other sediment units or catchment soils. Again, this suggests more

intense chemical weathering and podzolization processes producing higher proportions of amorphous iron $Fe_{armorphous}$ and/or the precipitation of newly formed secondary Fe-bearing phases. This is further supported by the peculiarly high $Fe_p$ content of unit 2 sediments, suggesting a change in Fe-bearing phases from an organic-bound fraction to an amorphous fraction.

Similarly to Al/Ti, the ∑REE/Ti ratio increases considerably in unit 2 (Fig. 4.6). The ∑REE/Ti ratios are generally much higher in sediments than in soils, but remain similar in Cambisol horizons, eroded Cambisol and Podzol Bs-horizons. However, minimum values are observed in the strongly weathered E-horizons of Podzols. Although we cannot rule out a significant eolian input of REE, the higher ∑REE/Ti values of unit 2 are still consistent with enhanced chemical weathering processes and podzolization in this interval.

### *4.5.3 Normalized REE patterns*

Assuming that Ti is inert and that the C-horizon represents the unweathered parent material of the catchment, the relative REE enrichment of sediments implies that REE are especially sensitive to soil weathering (Fig. 4.7). Moreover, some fractions belonging to LREE and MREE may be preferentially enriched compared to the HREE fraction.

In unit 1, the REE pattern is approximately parallel to the unweathered parent material, with a slight enrichment (ER < 2), especially for the Sm to Gd fractions where ER > 2. These subtle enrichments may be consistent with poorly weathered Cambisols, which, by contrast, are slightly depleted in MREE (Fig. 4.8a). This suggests the weak influence of chemical weathering in unit 1.

In the median unit 2, a significant REE enrichment is observed, with maximum ER values (ER~15) for some of the LREE and MREE (Ce excluded) (Fig. 4.7). HREE patterns tend to remain nearly parallel to the parent material, while the REE from La to Ho appear to be enriched and fractionated. This specific LREE and MREE enrichment and fractionation likely indicates a stronger and preferential weathering of these fractions. This is inconsistent with the weak MREE depletion and fractionation observed on the REE patterns of present-day Cambisols from the catchment (Fig. 4.8a). The LREE and MREE depletion in Podzols (especially in the subsurface E-horizon, see Fig. 4.8b) rather supports a sedimentary enhancement process in such fractions.

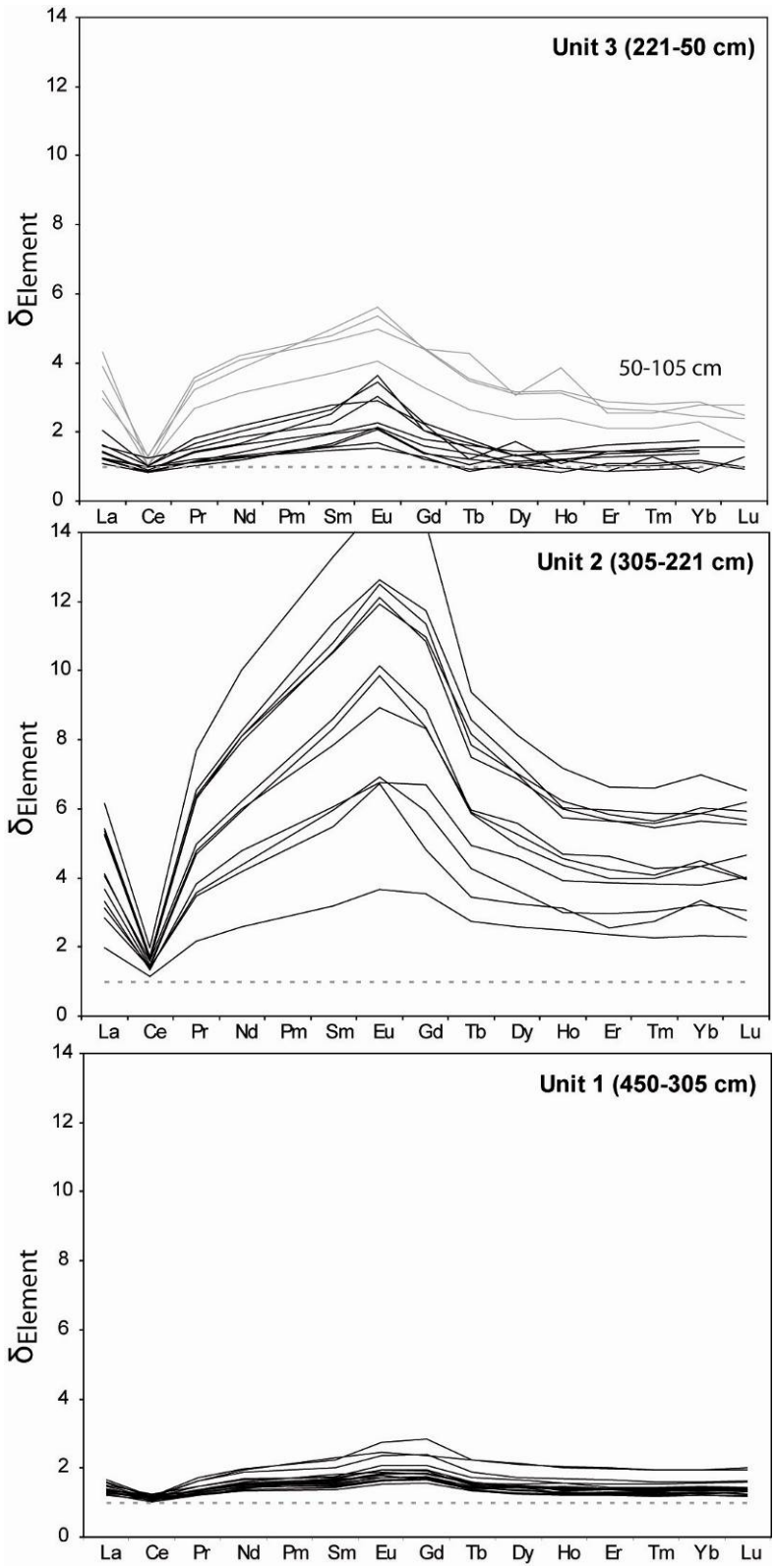



**Figure 4.7 Relative changes of REE abundance in Thyl lake sediment units. The change is calculated assuming that Ti remains immobile and that the deepest soil sample of the catchment represents the unweathered parent material (PM):** $\delta\text{Element} = \dfrac{\text{Element}_{\text{sediment}} / \text{Ti}_{\text{sediment}}}{\text{Element}_{\text{PM}} / \text{Ti}_{\text{PM}}}$

In unit 3, normalized REE patterns are still enriched, but the ER values are generally lower. This suggests that chemical weathering probably weakened in unit 1, except in the uppermost levels (50-105 cm) were ER increases are observed (Fig. 4.7). Due to the very low terrigeneous content (ITC<5%) (Fig. 4.4), some individual REE values (Tb, Ho, Tm, and Lu) were below the detection limits. This may make it difficult to interpret unit 3 in terms of soil evolution.

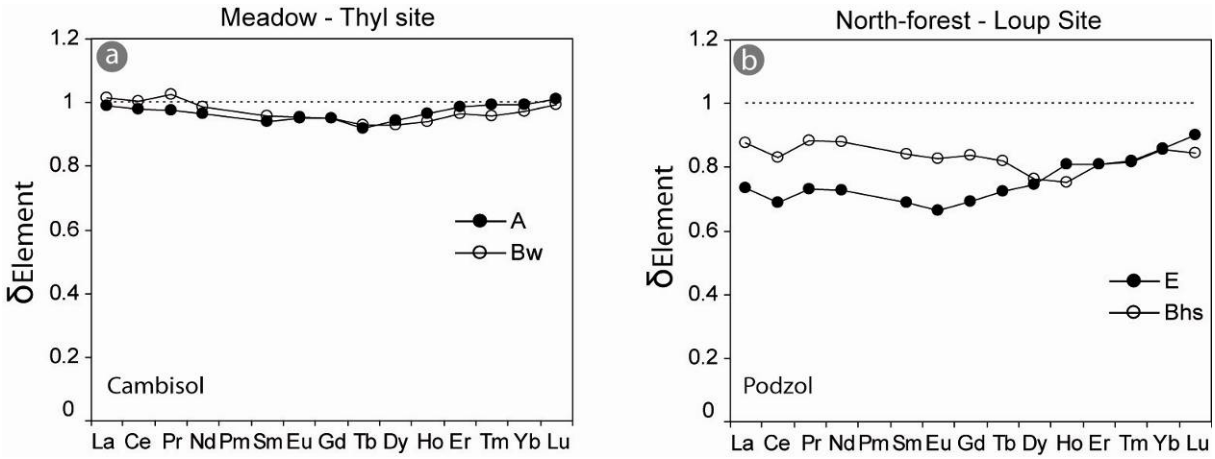



**Figure 4.8 Relative changes of REE abundance in the topsoil-horizons (A- or E-horizons) and the nearest B-horizons (Bw- or Bs-horizons) for two characteristic soil profiles: Cambisol (a) was sampled in the catchment area under meadow whereas Podzol (b) was sampled from an old growing forest. Both soil profiles are located on the same parent material. The change is calculated assuming that Ti remains immobile during soil development and that the deepest sample represents unweathered till:**

$$\delta\text{Element} = \frac{\text{Element}_{\text{horizon}} / \text{Ti}_{\text{horizon}}}{\text{Element}_{\text{saprolite}} / \text{Ti}_{\text{saprolite}}}$$

## 4.6 Discussion

The present results show that significant changes in pedogenic processes, associated with variations in sediment source, erosion and transport, affected the geochemical cycle of certain elements within the Thyl lake catchment area between *ca.* 8.6 and 4.2 ka BP. The selected pedogenic proxies show that these processes are clearly related to postglacial and interglacial primary pedogenesis processes as expected in such subalpine ecosystems, *i.e.* progressive increase of chemical weathering and podzolization. Such primary processes are superimposed onto abrupt and rapid secondary processes that probably result from the transformation of the land cover with or without changes in disturbance regimes. The soils evidently underwent different conditions during the 4500-yr record of the sedimentological sequence.

### *4.6.1 Interpreting soil history from lake sediments*

Based on a previous study of soils developed on the same formation (Carboniferous sandstone and shale), we selected the proportion of secondary Al- and Fe-bearing phases and REE normalized patterns as two pedogenic proxies for Cambisol to Podzol differentiation (Mourier et al. in press). The reconstruction of soil history based on these geochemical proxies in lake sediments relies heavily on the assumption of conservative behaviour of tracers during sediment mobilisation, transport and deposition in lake sediments.

Secondary Al- and Fe-bearing phases formed during the podzolization process are readily detected by selective chemical extractions (Lundström et al. 2000). These phases are mainly transported as soluble compounds, and we assume that the input supplied to the lake is proportional to the amount of material translocated from the soils. The organic-bound materials extracted with pyrophosphate include fulvic acids, which resist degradation within soils and sediments (Ewing and Nater, 2002). Assuming that these compounds are rapidly transported and deposited or undergo minimal alteration within a lake basin, the pyrophosphate extraction then provides a reliable record of organic-bound materials transported from the terrestrial ecosystem (Ewing and Nater, 2002). In fact, we observe that the organic-bound Fe phase probably changes into an amorphous Fe phase, possibly ferrihydrite. This may be explained by microbial activity in the lake, which degrades the organic fraction and/or adsorption of ions leading a high ratio of chelated ion to fulvic acid (Birkeland, 1999). The solubility of these secondary phases increases significantly with decreasing soil pH and with increasing concentration in the soil solution (Bolt and Bruggenwert, 1976). Mean soil pH is 4.9±0.2 in the catchment soil, whereas the lake pH is higher (6.2±0.2), suggesting that secondary Al and Fe should precipitate in contact with lake waters. Hence, the accumulation of secondary Al- and Fe-bearing phases in unit 2 (Fig. 4.6) is interpreted as due to soil acidification and increased podzolization. From unit 1 to unit 2, we infer a progressive increase in podzolization processes. In contrast, the fall in abundance of secondary Al- and Fe-bearing phases at the transition between unit 2 and unit 3 suggests the rapid occurrence of a reverse podzolisation process (Fig. 4.6). This "threshold effect" could possibly result from the progressive filling of Thyl lake, and the transition from a freshwater environment to an acidic peat environment were iron oxides are preferentially dissolved.

By normalizing rare earth elements (REE) concentrations, possible enrichment or depletion of REE fractions can be observed relative to the unweathered source material. Studies show that REE patterns in soils are modified during pedogenesis (Öhlander et al. 1996; Land et al. 1999; Aide M. and Smith-Aide, C., 2003), and that elemental fractionation occurs causing the LREE and MREE to be more readily released than HREE (Öhlander et al. 1996, Mourier et al. in press). It is assumed that specific minerals have distinctive affinities for the individual REEs. In soils, weathered REEs are complexed with carbonates, organic matter or phosphates, or adsorbed onto clays and Fe- and Mn-oxyhydroxides (Aide and Smith-Aide, 2003). The REE fractionation is stronger in Podzols, as shown from the analysis of riverine REE distributions (Ingri et al. 2000; Andersson et al. 2006). In a river of a boreal-type ecosystem in northern Sweden (an analogue to the subalpine ecosystem), Ingri et al. (2000) show that transport of REE was dominated by colloidal particles, particularly Fe-oxy-hydroxides and organic-bound Al and Fe. The increasing fractionation between LREE/MREE and HREE in unit 2 sediments (Fig. 4.7) thus clearly indicates an increase in chemical weathering and soil development on the lake catchment. The preferential weathering of LREE/MREE in soils and their enrichment in sediments suggest that these phases reside in labile minerals. The flat fractionation pattern of HREE throughout the entire core sequence implies that HREE are inert and remain located in resistant minerals such as titanite and zircon (Henderson, 1984).

### *4.6.2 A 5000-yr record of ecological change*

The modifications of elemental abundance patterns are compared to changes in vegetation and fire regimes within the catchment area. The chosen vegetation-proxies provide the most reliable information of local vegetation transformation and dynamics because they result from the interpretation of plant macroremains (Birks and Birks, 2000). Charcoal fragments larger than 250 µm have been used as fire-proxy, since they are locally produced in ecosystems dominated by surface fire (Higuera et al. 2007). The local fire regime was subsequently described in terms of fire-intervals (Genries et al. in review).

#### 4.6.2.1 ca. 8600-7200 cal. yr BP (unit 1)

From 8600-7200 cal. yr BP (unit 1), the ITC is maximal (maximum content of 58%) and changes in sediment sources are mainly controlled by the erosion and transport of poorly weathered materials. Proportions of secondary Al-bearing phases and $Fe_{amorphous}$ are of the same order as those found in Cambisols or eroded Cambisols of the catchment, and correspond to moderately weathered soils (WRB, 2006). The sediment $Fe_p/Fe_{tot}$ ratio is lower than in soils, suggesting that podzolization processes are poorly expressed. Normalized REE patterns appear slightly enriched compared to the unweathered parent material (Fig. 4.7), and are more consistent with depletions observed in Cambisols than in Podzols (Fig.4.8). Moreover, there is only a limited degree of fractionation of MREE to HREE in the sediment materials of unit 1 (Fig. 4.9). Such soil and erosion processes occurred when the vegetation was dominated by broadleaved species including birches (*Betula*) and alders (*Alnus*). Although plant macroremains cannot be used to characterize the alder species, pollen analyses indicate that alder populations were mostly dominated by grey alder (*A. incana*) (David and Barbero, 2001; Genries et al. in review). Conifers were almost absent, and the future dominant species, *Pinus cembra*, only gave rise to few remains (Fig. 4.9).

However, this early Holocene subalpine ecosystem dominated by broadleaved species was frequently disturbed by fires, with 8 fire-free intervals of 174 ±159 (SE=56) years on average. Hence, geochemical analyses, plant macroremains and fire data are consistent with moderately weathered soils inferred as belonging to a lithosol to young Cambisol succession (WRB, 2006). These soil types are commonly found on recently deglaciated terrains (Legros, 1992; 2007). Nevertheless, we should not rule out the occurrence of fires to explain the strong erosional processes suggested by the high ITC and magnetic susceptibility values.

#### 4.6.2.2 ca. 7200-6500 cal. yr BP (unit 2)

From ca. 7200-6500 cal. yr BP (unit 2, Fig. 4.9), the large decrease of ITC values (minimum content of 15%) corresponds to an increase of BSi (maximum content of 45%). This indicates that Si is strongly depleted by chemical weathering in soils, and is consequently trapped as biogenic silica in the lake. In addition, the Al/Ti and ∑REE/Ti ratios values are higher in unit 2 than in soils (Fig. 4.6, Table 2), pointing to an increased input of secondary Al- and REE-bearing phases originating from weathering of the catchment. These secondary phases are transported into the soil solution as colloidal and ionic species. Not surprisingly, the

abundance of secondary Al- and Fe-bearing phases increases in the sediments, and becomes higher than in catchment soils (particularly the $Al_{amorphous}$, $Al_p$, and $Fe_{amorphous}$ contents). The accumulation of these secondary phases implies soil acidification (Ford, 1990; Ewing and Nater, 2002) and an intensification of podzolization processes. Normalized REE patterns show a strong LREE and MREE enrichment (ER>15), suggesting enhanced weathering of the corresponding fractions. This strong enrichment is inconsistent with the slight depletion observed in Cambisols of the catchment (Fig. 4.8a). Large depletions in LREE to MREE (Fig. 4.8b) as well as secondary Al- and Fe-bearing phases (Table 2) are only observed in Podzols, especially in the E-horizons.

Thus, the geochemistry of unit 2 reflects the podzolisation of pre-existing catchment soils. According to plant macroremains (Fig. 4.9), this podzolisation process is closely associated with the establishment of the cembra pine (*Pinus cembra*) subalpine ecosystem, above all the increase in secondary $Fe/Fe_{tot}$ and $Al/Al_{tot}$ coupled with the fall in ITC. The presence of a cembra pine forest / Podzol environment indicates stabilisation of the ecosystem under suitable conditions for progressive soil development. In such an environment, organic matter accumulation and mor-type humus (producing mobile organic acid) promote chemical weathering and the formation of organic-bound complexes. Hence, the increasing abundance of secondary Al- and Fe-bearing phases, combined with stronger LREE-MREE enrichment and the development of a *Pinus cembra* forest, suggest an intensification of mineral weathering and podzolization.

We infer that soils attributed to these processes probably belong to the Podzol type. The sedimentological sequence corresponding to unit 2 (dated as 7200-6500 yr cal. BP) records a total of four fire events, which allows us to estimate a mean fire-free interval of 240±370 (SE=170) years. However, although the earliest fire of unit 2 occurred after a fire-free interval of 720 years, the subsequent fire-free intervals separating the three uppermost charcoals of this unit lasted only 40 years on average. The isolated dated peak of ITC is perfectly synchronous with the latest fire event recorded during this short sequence of 4 fire events in 120 years. The ITC peak is immediately followed by a dramatic fall of secondary $Fe/Fe_{tot}$ and $Al/Al_{tot}$ values and REE fractionation (Fig. 4.9). This suggests that a significant increase in fire frequency probably led to increased soil erosion causing a dramatic change in geochemical dynamics within the catchment area. The sequence of 4 fires in 120 years is also followed by a temporary alteration of the forest cover (Genries et al. in review).

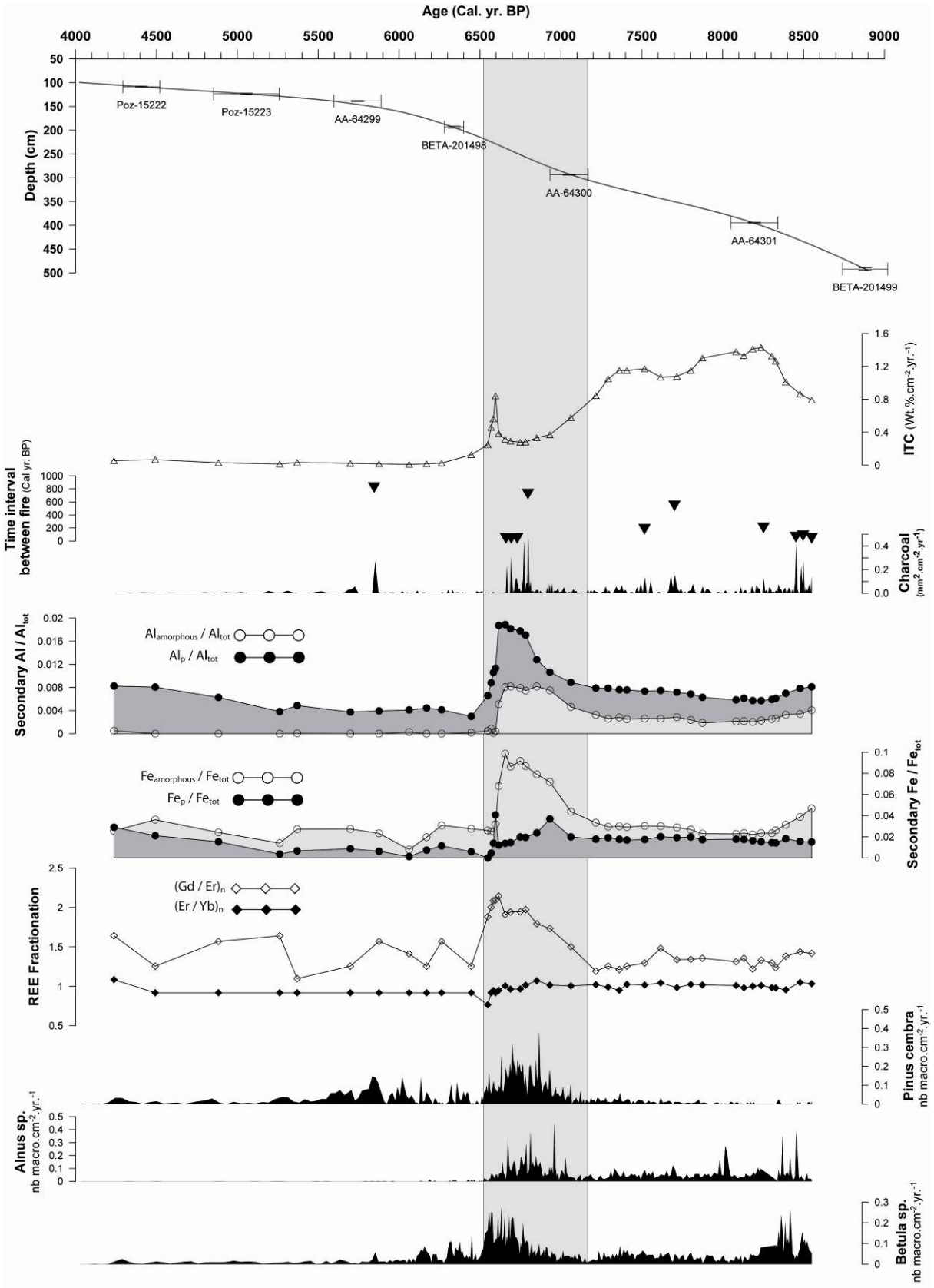



**Figure 4.9 Multi-proxy profiles from the Thyl lake core: comparison of proxies of soil evolution using tree macroremains, charcoal and time interval between fires (black triangles). Values of ITC, charcoal and tree macroremains are expressed as accumulation rates.**

#### 4.6.2.3 ca. 6500-4250 cal. yr BP (Unit 3)

During the accumulation of unit 3 (ca. 6500-4250 cal. yr BP), the ITC content falls to 5-10%, whereas organic matter represents the dominant component of the sequence. Such a trend likely results from the filling of Thyl lake and the development of shallower water environments favourable for the formation of organic-rich peat deposits, probably under more acidic conditions than in the previous freshwater environment. As the ITC content of this unit is minimal, it is difficult to interpret proportions of secondary Al- and Fe-bearing phases and normalized REE patterns in terms of soil development. This is because aeolian inputs from other geological sources may alter the signal. Above all, unit 3 is characterised by a depletion in secondary Al- and Fe-bearing phases. The same trend occurs for REE normalized patterns, which show less enrichment than in unit 2. Both observations suggest a drastic decrease of the podzolization and weathering signals, which is consistent with two complementary processes: (i) a moderate soil weathering (Cambisol materials) and (ii) possible *in situ* leaching within the peat material. Indeed, the latter process also possibly results from the local development of peat environments where a considerable increase in Total Organic Matter likely promotes acidic conditions and the eventual leaching and drainage of dissolved Fe and Al and REE through the basin outlet.

During this time interval (6500-4250 cal. yr BP), severe disturbances such as fires and millennial-scale land-use by high-density grazers (cattle, sheep and goats) likely resulted in less intense weathering and podzolization. Although only two fire events are recorded during this sedimentological sequence, the plant cover shows a significant increase in herbaceous vegetation, as reflected by the dramatic decrease in cembra pine macroremains and total disappearance of grey alder in the lowermost part of unit 3. The only remaining tree species in this interval is birch, which characterizes open environments (Fig. 4.9) (David and Barbero, 2001; Genries et al. in review). After 5800 cal yr BP, the high variability in cembra pine and the enrichment in sedge and other grasses suggest the spread of semi-open vegetation.

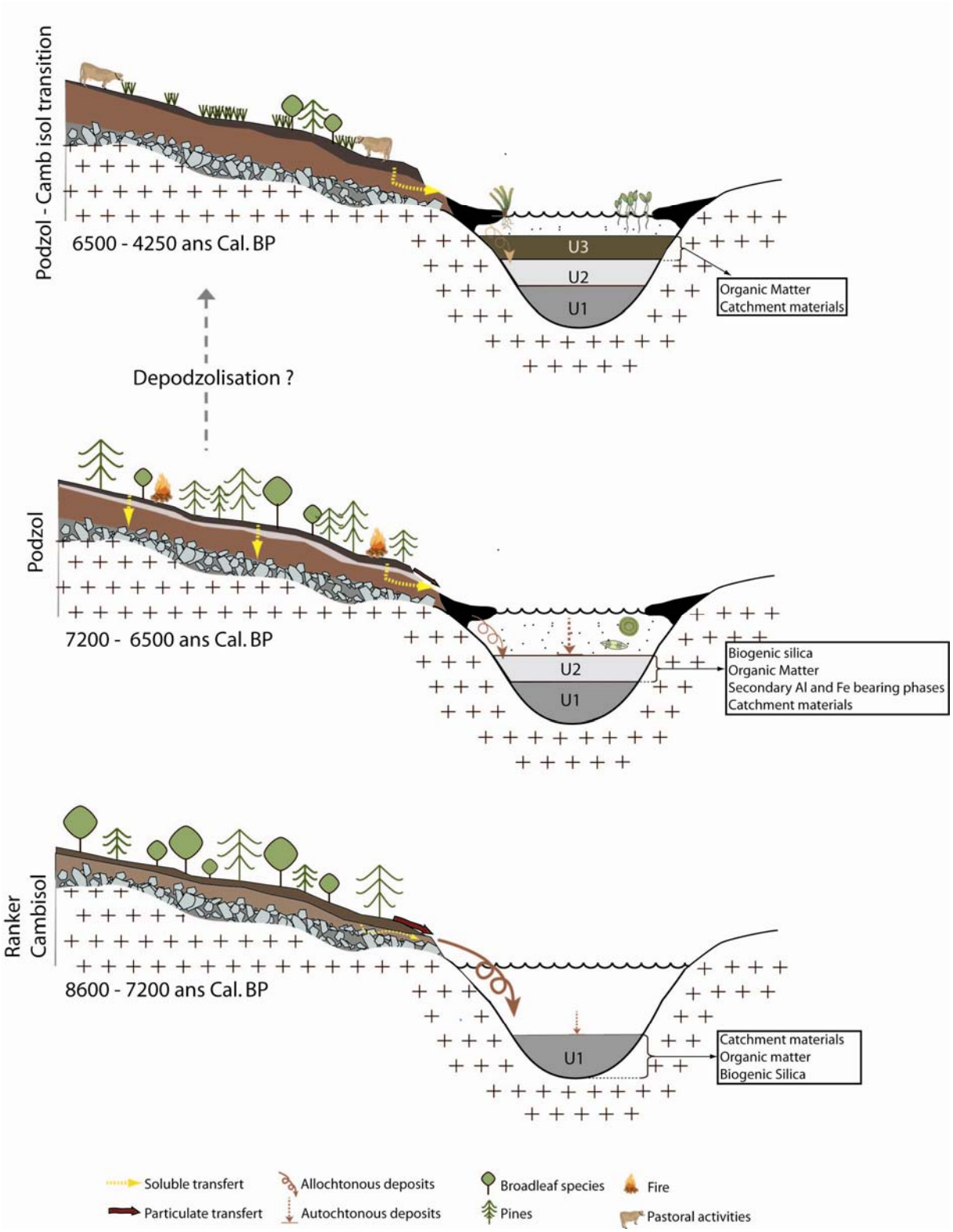



**Figure 4.10 Possible scenario of soil evolution linked with vegetation transformations and lake processes at the Thyl site.**

## 4.7 Conclusion

The studied sediment records underline the relationship between plant cover and soil processes. For the period characterized by broadleaf species associated with relatively frequent fires (unit 1), the geochemical analyses provide evidence for the erosion and transport of certain constituents from the catchment area into the lake basin (Fig. 4.10). When compared to present-day soils, the detrital material in the lake sediments appears relatively similar to moderately weathered soils expected on recently deglaciated terrain. The progressive development of the mixed cembra pine ecosystem is associated with a progressive podzolisation process that lasted a total of ca. 1000 to 1500 years. Finally, the collapse of cembra pine ecosystem 6700-6500 years ago likely resulted from a series of short-term fire events that significantly and abruptly altered the podzolization signal (Fig. 4.10). These fires gave rise to a renewed short period of enhanced erosion that probably led to the development of the modern local Cambisol. Whereas fire events and plant cover appear to be significantly interrelated, the soil processes seem primarily linked to vegetation composition, and secondarily to changes in fire regime. Changes in the land cover and disturbance regimes can modify progressive pedogenesis, thus subsequently favouring depodzolisation toward Cambisols (Willis et al. 1997; Barret and Schaetzl 1998).

## 4.8 Acknowledgements

Financial support (to C.C.) was provided by the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU-CNRS, France), through the national programme ECCO, and by grants (to B.M.) from the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (France). We acknowledge Aurélie Genries, Pierre Faivre and Aurélien Van Welden for many valuable ideas and comments on this work. We thank Jean-Claude Druart (INRA Thônon) for analysing the diatoms. We are also indebted to Adam Ali, Sarah Ivorra and Boris Vannière for their field assistance. M.S.N. Carpenter post edited the English style.

## 4.9 References

Aide M, Smith-Aide C (2003) Assessing soil genesis by rare-earth elemental analysis. Soil Sci. Soc. Am. J. 67:1470-1476

Ailleres L, Bertrand JM, Macaudière J, Champenois M (1995) New structural data from the "Zone Houillère Briançonnaise" (French Alps), neoalpine tectonics and consequences for the interpretation of the pennine front. C.R. Acad. Sci. Paris t. 321, série II a:247-254

Andersson K, Dahlqvist R, Turner D, Stolpe B, Larsson T, Ingri J, Andersson P (2006) Colloidal rare earth elements in a boreal river: Changing sources and distributions during the spring flood. Geochimica et Cosmochimica Acta 70:3261-3274

Barrett LR, Schaetzl RJ (1998) Regressive pedogenesis following a century of deforestation: evidence for depodzolization. Soil Science 163:482-497

Birkeland PW (1999) Soils and Geomorphology, New York

Birks HH, Birks HJB (2000) Future uses of pollen analysis must include plant macrofossils. Journal of Biogeography 27:31-35

Birks HH, Birks HJB (2006) Multi-proxy studies in palaeolimnology. Vegetation History and Archaeobotany 15:235-251

Bolt GH, Bruggenwert MGM (1976) Soil chemistry A. basic elements, Amsterdam

Carcaillet C, Bouvier M, Frechette B, Larouche AC, Richard PJH (2001) Comparison of pollen-slide and sieving methods in lacustrine charcoal analyses for local and regional fire history. The Holocene 11:467-476

Caspari T, Baumler R, Norbu C, Tshering K, Baillie I (2006) Geochemical investigation of soils developed in different lithologies in Bhutan, Eastern Himalayas. Geoderma 136:436-458

David F, Barbero M (2001) Les érables dans l'étage subalpin : une longue histoire. C.R. Acad. Sci. Paris, life sciences 324:159-164

Davranche M, Pourret O, Gruau G, Dia A, Le Coz-Bouhnik M (2005) Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO2: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression. Geochimica et Cosmochimica Acta 69:4825-4835

Delcros P (1993) Ecologie du paysage et dynamique post-culturale en zone de montagne. Ph.D., Univ. Joseph Fourier, Grenoble, France

Dokuchaev VV (1883) Russian Chernozem. In Selected Works of V.V. Dokuchaev, vol. 1, pp 14-419, Moscow, 1948. Israel Program for Scientific Translations Ltd. (for USDA-NSF), S. Monson, Jerusalem, 1967.

Engstrom DR, Hansen BCS (1985) Postglacial vegetation change and soil development in southeastern Labrador as inferred from pollen and chemical stratigraphy. Canadian Journal of Botany 63:543-561

Ewing HA (2002) The influence of substrat on vegetation history and ecosystem development. Ecology 83:2766-2781

Ewing HA, Nater EA (2002) Holocene Soil Development on Till and Outwash Inferred from Lake-Sediment Geochemistry in Michigan and Wisconsin. Quaternary Research 57:234-243

Favre J (1958) Contribution à l'étude la zone houillère en Maurienne et en Tarentaise. PhD, Université de Paris, France

Ford MSJ (1990) A 10 000-yr history of natural ecosystem acidification. Ecological Monographs 60:57-89

Garcin Y, Williamson D, Bergonzini L, Radakovitch O, Vincens A, Buchet G, Guiot Jl, Brewer S, MathÃ© P-E, Majule A (2007) Solar and anthropogenic imprints on Lake Masoko (southern Tanzania) during the last 500 years. Journal of Paleolimnology 37:475-490

Gavin DG, Hu FS, Lertzman KP, Corbett P (2006) Weak climatic control of forest fire history during the late Holocene. Ecology 87:1722-1732

Genries A, Mercier L, Lavoie M, Muller SD, Radakovitch O, Carcaillet C (in review) Local alteration of cembra pine (Pinus cembra L.) ecosystem linked to fire frequency thresholds in the western French Alps. Ecology

Heiri O, Lotter AF, Lemcke G (2001) Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. Journal of Paleolimnology 25:101-110

Henderson P (1984) General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: Henderson (ed) Rare earth element geochemistry. Elsevier, New York, pp 1–29

Higuera PE, Sprugel DG, Brubaker LB (2005) Reconstructing fire regimes with charcoal from small-hollow sediments: a calibration with tree-ring records of fire. The Holocene 15:238-251

Hu FS, Brubaker LB, Anderson PM (1993) A 12 000 year record of vegetation change and soil development form Wien Lake, central Alaska. Canadian Journal of Botany 71:1133-1142

Hu FS, Brubaker LB, Anderson PM (1996) Boreal ecosystem development in northwestern Alaska Range since 11,000 yr B.P. Quaternary Research 45:188-201

Ingri J, Widerlund A, Land M, Gustafsson O, Andersson P, Ohlander B (2000) Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. Chemical Geology 166:23-45

Jacobson JR, Bradshaw RHW (1981) The selection of sites for paleovegetational studies. Quaternary Research 16:80-96

Jenny H (1941) Factors of soil formation, New York USA

Jowsey PC (1966) An improved peat sampler. New Phytologist 65

Kurtz AC, Derry LA, Chadwick OA, Alfano MJ (2000) Refractory element mobility in volcanic soils. Geology 28:683-686

Land M, Ohlander B, Ingri J, Thunberg J (1999) Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. Chemical Geology 160:121-138

Legros JP (1992) Soils of Alpine mountains. In: Martini IP, Chesworth W (eds) Weathering, Soils and Paleosols. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp 155-181.

Legros JP (2007) Les grands sols du monde. EPFL press, Lausanne

Little MG, Aeolus Lee C-T (2006) On the formation of an inverted weathering profile on Mount Kilimanjaro, Tanzania: Buried paleosol or groundwater weathering? Chemical Geology 235:205-221

Lundstrom US, van Breemen N, Bain D (2000) The podzolization process. A review. Geoderma 94:91-107

Mackereth FJH (1966) Some chemical observations on post-glacial lake sediments. Philosophical transactions of the royal society 250:165-213

Marcenko E, Srdoc D, Golubic S, Pezdic J, Head MJ (1989) Carbon uptake in aquatic plants deduced from their natural 13C and 14C content. Radiocarbon 31:785-794

McKeague JA, Brydon JE, Miles NM (1971) Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 35:33–38

Middelburg JJ, van der Weijden CH, Woittiez JRW (1988) Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. Chemical Geology 68:253-273

Moos MT, Laird KR, Cumming BF (2005) Diatom assemblages and water depth in Lake 239 (Experimental Lakes Area, Ontario): implications for paleoclimatic studies. Journal of Paleolimnology 34:217-227

Mourier B, Poulenard J, Chauvel C, Faivre P, Carcaillet C (In press) Distinguishing subalpine soil types using extractible Al and Fe fractions and REE geochemistry. Geoderma

Nesbitt HW (1979) Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. Nature 279:206-210

Öhlander B, Land M, Ingri J, Widerlund A (1996) Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden. Applied Geochemistry 11:93-99

Parfitt R, Childs C (1988) Estimation of forms of Fe and Al - a review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Mossbauer methods. Australian Journal of Soil Research 26:121-144

Peinerud EK, Ingri J, Ponter C (2001) Non-detrital Si concentrations as an estimate of diatom concentrations in lake sediments and suspended material. Chemical Geology 177:229-239

Pennington W (1986) Lags in adjustment of vegetation to climate caused by the pace of soil development. Evidence from Britain. Plant Ecology 67:105-118

Reimer PJ, Baillie MGL, Bard E, Bayliss A, Beck JW, Bertrand C, Blackwell PG, et al. (2004) IntCal04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0-26 Cal Kyr BP. Radiocarbon 46:1029-1058

Rollinson HR (1993) Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation, UK
Slaymaker O, Souch C, Menounos B, Filippelli C (2003) Advances in Holocene mountain geomorphology inspired by sediment budget methodology. Geomorphology 55:305-316

Soil Survey Staff (2006) Keys to soil taxonomy, Washington, DC

Stuiver M, Reimer PJ, Bard E, Beck JW, Burr GS, Hughen KA, Kromer B, McCormac FG, van der Plicht J, Spurk M (1998) INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000–0 cal BP. Radiocarbon 40:1041-1083

Törnqvist TE, de Jong AFM, Oosterbaan WA, van der Borg K (1992) Accurate dating of organic deposits by AMS 14C measurement of macrofossils. Radiocarbon 34:566-577

Whitlock C, Millspaugh SH (1996) Testing the assumptions of fire-history studies: an examination of modern charcoal accumulation in Yellowstone National Park, USA. The Holocene 6:7-15

Wilde P, Quinby-Hunt MS, Erdtmann B-D (1996) The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies. Sedimentary Geology 101:43-53

Willis KJ, Braun M, Sümegi P, Toth A (1997) Does soil change cause vegetation change or vice versa? A temporal perspective from Hungary. Ecology 78:740-750

WRB (2006) World reference base for soil resources. Vol 103. FAO, Rome

Wright J, Schrader H, Holser WT (1987) Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. Geochimica et Cosmochimica Acta 51:631-644

## 4.10 Appendices:

### *4.10.1 Charcoal series and fire reconstruction*

Samples of 1 $cm^3$ volume were collected continuously along the longest core for charcoal quantification after sediment sieving. Sediments were soaked in a 3% $NaP_2O_4$ solution, and sieved through a 160-µm mesh. Fragment surfaces >250 µm were classified according to height-size class under a dissecting microscope (40×) using an ocular-grid with 100 squares,

each having an area of 0.0625 mm². The total surface-area of charcoal in each sample was calculated by determining the median surface-area of each size-class, and multiplying it by the number of particles in the respective size-class (Carcaillet et al. 2001). Charcoal measurements are reported as charcoal concentrations ($mm^2.cm^{-3}$). The age/depth model was used to calculate the charcoal accumulation rate (CHAR; $mm^2.cm^{-2}.yr^{-1}$). The CHAR series was transformed into series with constant time resolution (20 years) using the CHARSTER program, version 0.8.3 (Gavin et al. 2006).

The charcoal series are composed of particles that accumulated during fire years (charcoal peaks), as well as those accumulated during non-fire years due to re-deposition within the lake basin. Indeed, it has been shown that charcoal particles continue to accumulate for several years after a fire event (e.g. Whitlock and Millspaugh 1996), thus creating a low-frequency signal. Charcoal accumulation rates (CHAR) are decomposed into low-frequency and peak components using a tricube function (CHARSTER program). The residuals are obtained by subtracting the low-frequency signal from the CHAR. Several low pass filters were tested, and a window of 200 years (20 points-wide) was found to give the best exclusion of the low-frequency signal. The fire interval is defined as the time between two successive charcoal peaks (fire events) selected above a given significant threshold. The CHAR record is composed of two overlapping Gaussian distributions: (1) a small number of high values related to local fires, and (2) a large number of low values. The upper end of the distribution of high-values may be considered to be the upper limit of noise-related values, or the threshold. The reconstructed fire events are identified from peaks having scores higher than the range of threshold values, showing little sensitivity to the number of peaks (Gavin et al. 2006).

### *4.10.2 Paleobotanical data and vegetation dynamics*

Terrestrial plant macroremains were analysed in "cookies" of sediment sliced into 1 cm-thick samples. Each sample (volume of *ca.* 22 $cm^3$) was soaked for 45 minutes at 90°C in a 10% aqueous KOH solution, and bleached in a NaOCl aqueous solution. The bulk solution was sieved at 160-µm, and plant remains were identified under a dissecting microscope (60×). The identification was achieved by comparison with reference collections and atlases of seed or plant remains.

### *4.10.3 Diatoms analysis*

Approximately 1 g of wet sediment were sub-sampled from 14 selected depth samples and placed in 20-ml glass vials for acid digestion for 30 minutes (HCl, 37%). The organic matter was digested using $H_2O_2$ (130 vol.) heated in a hot water bath at 60 °C until the solution becomes opaque. Coverslips were prepared following the method of Moos et al. (2005), and diatom identification was carried out by J.C. Druart (INRA, Thônon).

# CHAPITRE 5

# ENREGISTREMENT DE L'HISTOIRE DES SOLS D'UN BASSIN VERSANT FORESTIER DEPUIS 11 000 ANS

Lac du Loup (photos B.M.)

## 5.1 Introduction

Dans une première étude (Cf chapitre 4) l'histoire des sols a été reconstituée dans un bassin versant (lac du Thyl) ayant subi des perturbations majeures au cours de l'holocène, dues *à priori* l'influence précoce des pratiques agropastorales. Les résultats ont montré une première phase d'évolution progressive des sols parallèlement à la mise en place et au développement de la végétation. Durant cette période, le régime de feu a eu une fréquence modérée et ce jusqu'à 6500 ans cal. BP. Ensuite, l'augmentation rapide de la fréquence des feux vient modifier le fonctionnement de l'écosystème induisant des changements drastiques de la végétation (passage d'un milieu forestier à un milieu prairial ou à des pré-bois herbacées) et de la couverture pédologique (arrêt du fonctionnement podzolique et induction de la brunification des sols). L'origine de la modification du régime des feux reste l'objet de débats mais pourrait être anthropique puisque située pendant le début du néolithique soit lors de la mise en place précoce des systèmes pastoraux subalpins (Carcaillet et al., sous presse). Néanmoins aucune trace locale de site néolithique ne permet d'affirmer cette hypothèse.

Localisé sur le même ensemble lithologique (schiste du houiller) et à la même altitude, le bassin versant du lac du Loup (situé à 6,5 km à vol d'oiseau du précédent) présente actuellement des caractéristiques pédologiques et de végétation très différentes que celle du lac du Thyl. Le bassin versant est occupé, pour l'essentiel, par une cembraie à rhododendrons et les sols dominants sont clairement podzoliques (cf Mourier et al., 2008 – Chapitre 3). En première approximation, nous pouvons donc considérer le site du Loup comme un site complémentaire, témoin d'une évolution de l'écosystème (principalement le couple sol/végétation) différente de celle enregistrée dans le lac du Thyl. Nous postulons que ce site n'a pas fait l'objet d'une colonisation anthropique précoce, à cause de facteurs de milieu probablement moins attractifs (pente, exposition) à l'installation humaine. Cette hypothèse est renforcée par une étude récente qui met en évidence que la végétation est restée essentiellement forestière depuis 11 000 ans, bien qu'une légère éclaircie de la densité des arbres s'enregistre depuis *ca*. 2000 ans (Blarquez et al., sous presse).

Dans ce contexte, nous proposons alors d'étudier les sédiments du lac du Loup afin de reconstruire l'histoire de l'évolution des sols en utilisant les mêmes pédosignatures que précédemment. Les objectifs principaux de cette partie sont

- de tester la répétitivité de la méthode dans un environnement à priori plus stable qu'au Lac du Thyl,
- d'utiliser un certain nombre de méthodes (notamment spectroscopique) en complément des analyses géochimiques nous permettant de mieux décrire et caractériser la nature des constituants sédimentaires,
- de reconstituer une deuxième histoire des sols sub-alpins sur houiller en moyenne Maurienne afin notamment de distinguer les facteurs de forçage pédologiques.

## 5.2 Site d'étude

Le site d'étude se situe dans la partie centrale de la vallée de la Maurienne (Figure 2.1). Le Lac du Loup (45°11'15"N – 6°32'16"E, 2032 m a.s.l.) est situé sur le versant nord du Massif du Mont Thabor à 2032 m d'altitude, sur la commune d'Orelle. Le lac est entouré d'un paysage modelé par les différentes glaciations que nous avons précédemment décrit dans la description géomorphogique (cf Chapitre II). Les sols sont développés sur des matériaux hétérométriques issus de l'action des glaciers (tills) provenant de la formation du houiller productif. On retrouve les deux faciès principaux de cette formation (schistes noirs et grès arkosiques) dans les roches du bassin versant. L'origine de la dépression formant le lac serait glaciaire, issue d'un surcreusement. La végétation actuelle et son organisation spatiale ont abondamment été décris dans le chapitre II. On peut noter dans la proximité immédiate du lac, la présence de zones humides et tourbeuses à *Carex* sp., localement à *Sphagnum* sp et *Nardus stricta* (Figure 5.1). Les pentes du bassin versant actuel sont occupées par des formations forestières avec le mélèze (*Larix decidua*) et le pin cembro (*Pinus cembra*). Les zones non boisées des pentes sont des pelouses où se développent des ligneux bas tel que *Juniperus siberica* (=*J. nana*), *Rhododendron ferrugineum*, *Vaccinium myrtillus* et *V. uliginosum*.

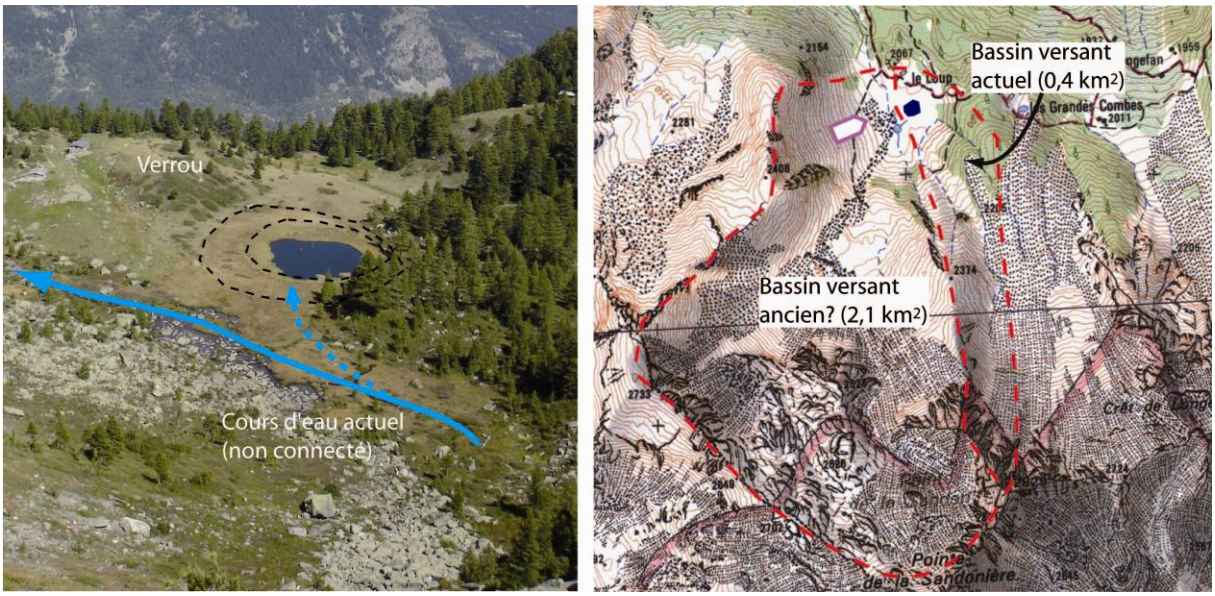



**Figure 5.1 Morphologie du Lac du Loup (Photographie) et localisation au sein du bassin versant (carte 1 : 25000 extraite du logiciel Carto Exploreur II, © IGN)**

La vallée de la Maurienne est une zone de transition entre les Alpes externes (océaniques) et les Alpes internes (continentales), et représente l'une des vallées les plus sèches de l'arc alpin. Les données météorologiques recueillies à St Michel-de-Maurienne (station permanente de Météo France, 1360 m d'altitude, exposition sud) indiquent des précipitations moyennes annuelles de 947±184 mm (période 1949-1999), une température moyenne annuelle de 7,1±0,6°C, des températures moyennes de -0,2±2,2°C pour le mois le plus froid (janvier) et 15,5±1,6°C pour le plus chaud (juillet, 1967-1999). Des données météo, moins précises, recueillies par EDF au barrage de Bissorte (2150 m) site proche (3 km) du lac du Loup et en versant nord donnaient pour la période 1949-1955 (in Contini et Lavarello 1982) : une température annuelle moyenne de 2,9°C, une température moyenne de 10,0°C pour le mois le plus chaud (juillet) et des précipitations moyennes estivales de 250 mm.

## 5.3 Matériels et méthodes

### *5.3.1 La carotte Loup B : échantillonnage et faciès*

Le lac du Loup a été échantillonné en hiver sur lac gelé (14 Mars 2006). Cette méthode permet, d'une part, de forer au centre du lac et de disposer de la plus longue série sédimentaire possible. D'autre part, le carottage hivernal permet d'assurer (i) des conditions stables de forages par comparaison avec une plate-forme flottante en été, (ii) la verticalité des prélèvements, (iii) une mesure précise de la colonne d'eau. Les forages on été réalisés à l'aide

d'un carottier de type "Russe" (Jowsey 1966). Ce type de carottier est très efficace pour prélever, sans risque de compression et pistonnage les niveaux tourbeux et/ou limoneux. En revanche, il s'avère peu adapté au prélèvement de l'interface eau-sédiment en raison de la dispersion du sédiment intervenant dans la chambre de prélèvement. Ainsi le niveau exact de cette interface reste en partie non déterminé. Afin de pouvoir disposer d'un zéro fixe et non contestable, les résultats des différentes analyses seront présentés par rapport au niveau de l'eau. Cette référence au niveau d'eau dans le lac est possible car la hauteur d'eau semble constante tout au long de l'année à ±150 cm. Les sédiments extraits du lac se présentent sous forme de carottes hémicylindriques (100×7,5 cm). Une fois prélevés, ils sont scellés dans des gouttières PVC et stockées au froid entre 0 et 4°C. Afin de permettre une analyse multi-indicateurs (datations $^{14}C$, charbon, pollen, macrorestes végétaux, géochimie…) 4 séquences sédimentaires ont été prélevées. La corrélation entre les différentes séquences est basée sur des figures sédimentaires (faciès de transition, couleur et niveau riche en matières organiques) avec une précision verticale <1cm. La séquence Loup B a été choisie pour les analyses physiques et géochimiques car tous les faciès y sont représentés. La longueur totale de cette séquence est de 328 cm, composée de 3 carottes de 1 m et d'une carotte de 27 cm (Figure 5.2). Deux faciès distincts majeurs sont observés dans cette séquence sédimentaire du lac du Loup :

- De 477 à 387 cm, un faciès minéral de couleur bleutée et claire avec de fines lamines et quelques niveaux à granulométrie plus grossière.
- De 377 cm jusqu'à la surface du sédiment (150 cm), un faciès organique de type gyttja (mot suédois prononcé « yutya ») plus ou moins évolué en fonction des niveaux, avec de nombreux macrorestes végétaux.

Ces deux types de faciès sont séparés par un faciès de transition (388 – 377 cm) ou alternent des lamines organiques et minérales.

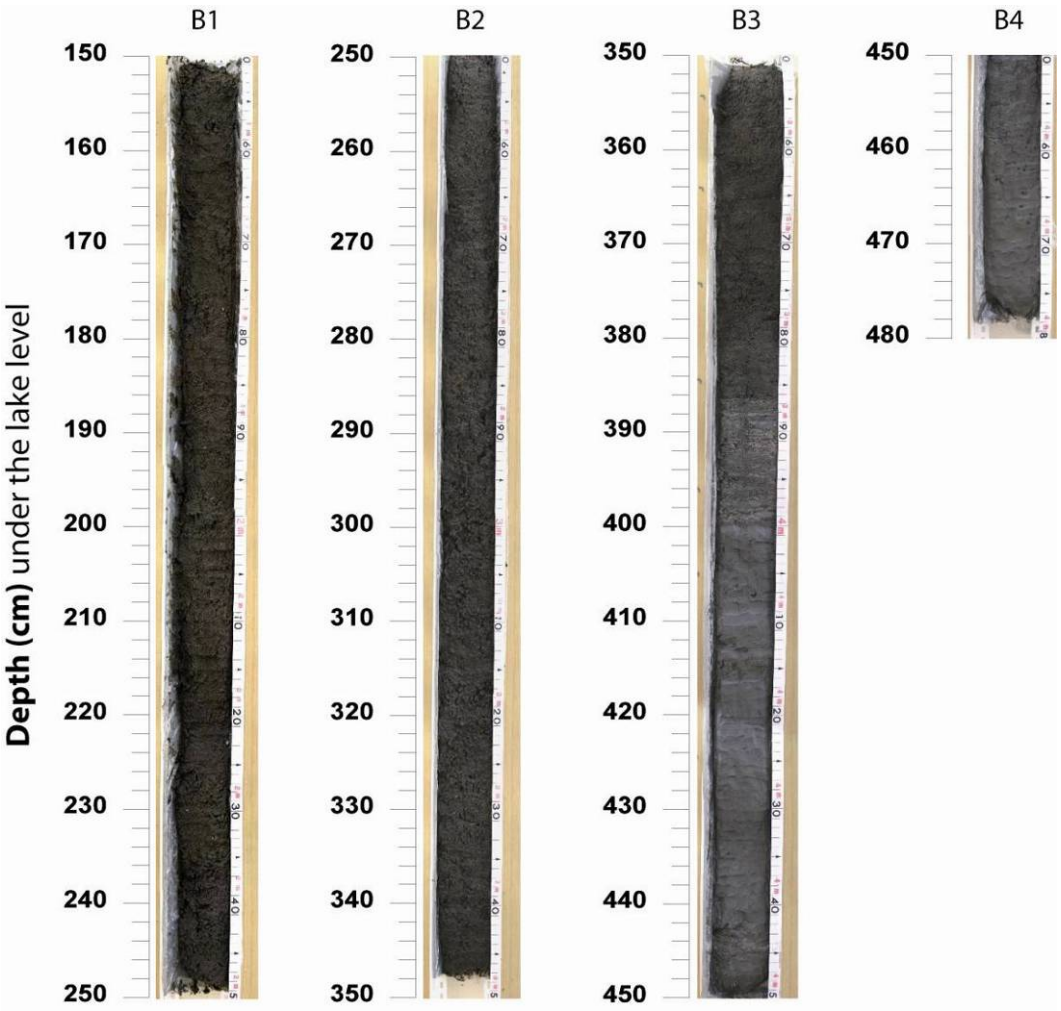



**Figure 5.2 Assemblage de photographies de la séquence Loup B prise tous les 10 cm. Cette séquence est constituée de 3 carottes de 100 cm et d'une carotte de 27 cm. Les profondeurs sont données en fonction du niveau du lac.**

### *5.3.2 Analyses physiques à haute résolution*

#### 5.3.2.1 Susceptibilité magnétique, densité sèche et perte au feu

La susceptibilité magnétique à faible champ à été mesurée directement sur la carotte humide en continu (tous les 1/2 cm) à l'aide d'un capteur Bartington MS2E. Les résultats sont exprimés en $10^{-5}$ SI. Par ailleurs, un volume de 1 $cm^3$ fut échantillonné à haute résolution centimétrique pour les mesures de densité sèche ($g.cm^{-3}$) et de perte-au-feu (PAF, Wt%). La densité sèche étant la masse sèche de l'échantillon de 1 $cm^3$ (de 12 à 24h à 105°C) divisée par le poids initial humide. La perte au feu ($PAF_{550}$) a été déterminée en carbonisant les échantillons durant 4 h. à 550°C (Heiri et al., 2001).

#### 5.3.2.2 Microgranulométrie laser

La taille des grains a été mesurée sur 38 niveaux de la séquence Loup B (en focalisant un grand nombre de mesures sur l'unité 1) à l'aide d'un microgranulomètre Malvern Mastersizer®. Préalablement, la matière organique fut détruite à chaud (60°C) dans une solution d'$H_2O_2$ (130 vol.) durant 24h maximum. Par conséquent, les spectres de fréquence (%) de la taille des grains ont été réalisés sur échantillons sans matières organiques et sur les mêmes échantillons après une attaque à l'HCl (1N). Cette procédure permet de déduire et quantifier la présence et la granulométrie des carbonates (Arnaud, 2005). La quantité de carbonates peut être estimée selon :

$$\text{Taux de carbonate} = (obs_{brut} - obs_{décarbonatée})/\ obs_{brut}$$

où le taux d'obscuration (obs) est la différence entre la lumière émise par le laser avant et après avoir traversé l'échantillon. Ainsi, le traitement à l'HCl permet aussi d'individualiser la fraction minérale détritique, si l'on considère que la fraction carbonatée est authigène (formé par précipitation dans le lac).

#### 5.3.2.3 Spectrocolorimètrie

La couleur du sédiment, i.e. la réflectance diffuse dans le visible (400-700 nm) est déterminée par un spectrocolorimètre Minolta CM 2660d décomposant le spectre de réflectance avec un pas de 10 nm. L'illuminant utilisé est le D65, correspondant à la lumière moyenne du jour (UV inclus) avec une température de couleur de 6504 K. La mesure s'effectue en réflexion spéculaire exclue (rejet de la réflexion spéculaire, « effet miroir »). La calibration s'effectue au début des mesures ainsi que toutes les 30 mesures pour éliminer toute dérive potentielle de la mesure. Les mesures ont été effectuées à haute résolution directement sur les carottes protégées d'un film de polyéthylène en évitant avec précaution la formation de bulles d'air ou de plis pouvant entraîner une déviation non négligeable du spectre. (Balsam et al., 1997). Les données finales correspondent à la moyenne de trois mesures réalisées tous les centimètres.

Les données colorimétriques globales sont présentées dans l'espace colorimétrique CIE L*a*b* (CIE, 1978). Parmi les variables de cet espace, nous avons porté particulièrement attention aux paramètres L* et a* représentant respectivement la clarté et l'axe de variation rouge-vert dans l'espace colorimétrique. Le paramètre L* (la clarté) permet de différencier les constituants clairs, dans la plupart des cas de nature minérale (L* à des valeurs élevés) des

constituants plus sombre (L* avec des valeurs faibles) généralement de nature organique. Les valeurs élevées de a* sont classiquement mis en relation avec l'abondance d'oxydes et hydroxydes de fer.

De plus, en suivant les procédures utilisées par les auteurs utilisant la spectrophotométrie pour les carottes de sédiments (Deaton and Balsam, 1991, Balsam and Deaton, 1991, Balsam and Deaton, 1996, Balsam et al., 1998, Balsam and Beeson, 2003; Debret et al., 2006) la dérivée première des spectres de réflectance a été calculée. Cette dérivée présente des pics permettant de mettre en évidence la réflectance spécifique de grandes familles de constituants.

Selon ces auteurs, on observe :

- la réflectance des oxydes et hydroxydes de fer entre 470 et 580 nm avec des longueurs d'onde (555, 565, 575 nm) qui semblerait plus spécifique des oxydes comme l'hématite et des longueurs d'onde (525 nm) liées aux oxyhydroxides comme la goethite.
- Les argiles et les carbonates seraient eux excités d'une part entre 400 et 470 nm et d'autre part entre 605 à 680 nm (Balsam et al., 1998; Balsam and Beeson, 2003).

La matière organique participe à la réflectance ente 600 et 700 nm, mais pourrait être spécifiquement observée à 675 nm (Debret et al., 2006).

A l'issue de la phase d'analyses à haute résolution, la carotte Loup B fut coupée en tranche de 1 cm, séchée à température ambiante et broyée à l'aide d'un mortier en agate.

### *5.3.3 Analyses géochimiques*

Les analyses haute résolution (cf. ci-dessus) ont permis la sélection de 34 échantillons représentatifs des variations de la séquence Loup B. Sur ces échantillons, des analyses élémentaires (éléments majeurs et traces) et des extractions sélectives d'Al, Fe et Si (que l'on suppose dérivées des processus pédogénétiques) ont été effectuées.

Une masse de 1,5 g de sédiments tamisé à 100 µm a été envoyée à Activation Laboratories (Ancaster, Ontario, Canada) pour l'analyse des éléments majeurs et traces. Les échantillons ont été mélangés avec une solution de lithium métaborate/tétraborate et fondus dans un four à induction. Les éléments majeurs et une sélection d'éléments traces ont été

analysés au moyen d'un Spectro Cirros ICP. Parallèlement, la totalité des éléments traces ont été analysés avec un Perkin Elmer SCIEX ELAN 6100 ICP-MS. La digestion acide avant la fusion garantit que l'ensemble de l'échantillon a été dissout, permettant ainsi de solubiliser la totalité des oxydes majeurs (dont $SiO_2$), les terres rares (REE) et d'autres éléments à forte masse atomique. La précision de l'analyse élémentaire a été établie à partir des analyses répétées des profondeurs 324 et 443,5 cm et d'échantillons de référence internationales USGS (W-2 et GXR-2). La précision minimale des éléments majeurs est inférieure à ±4,7%, tandis que la précision des terres rares (REE) est < ±7,2%.

Les formes secondaires d'Al, Fe et Si considérées comme traceurs de l'évolution des sols ont été extraites au laboratoire d'analyse des sols de l'INRA d'Arras. Les extractions ont été réalisées à l'aide des réactifs dithionite/citrate de Na ($Al_d$, $Fe_d$ et $Si_d$), oxalate d'ammonium ($Al_o$, $Fe_o$ et $Si_o$) et pyrophosphate de sodium ($Al_p$, $Fe_p$ et $Si_p$). Ces extractions permettent respectivement de différencier les fractions cristallines, amorphes et complexées à la matière organique des échantillons (McKeague et al., 1971). Les résidus d'extraction ont été analysés en ICP-AES et Al, Fe et Si sont mesurés. Les complexes organométalliques sont notés $Al_p$, $Fe_p$ et $Si_p$. La concentration des formes amorphes des mêmes éléments est obtenue en soustrayant $Al_p$ de $Al_o$, $Fe_p$ de $Fe_o$ et $Si_p$ de $Si_o$. La fraction cristalline de Fe est calculée en soustrayant $Fe_o$ de $Fe_d$.

### *5.3.4 Analyses spectroscopiques infrarouge*

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'interaction de la matière avec un rayonnement infrarouge (i.e. 0.7 à 40 µm de longueur d'onde ou exprimée en nombre d'onde de 13 000 à 100 $cm^{-1}$). Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Les bandes d'adsorption correspondent donc à la déformation (élongation, cisaillement…) des énergies de vibration des liaisons sous l'effet du rayonnement IR. Dans le domaine de l'infrarouge moyen (entre 300 et 5000 $cm^{-1}$), ces bandes d'absorption permettent de bien caractériser la présence de groupements fonctionnels actifs (Pansu et Gautheyrou, 2003) minéraux (ex. Farmer, 1974) et organiques (ex. Baldock et Nelson, 2000).

Les principaux pics et/ou épaulements des spectres liés aux liaisons des groupements fonctionnels organiques et minéraux sont présentés dans les tableaux 5.1 et 5.2. La spectroscopie infrarouge est une méthode classique de reconnaissance de constituants organiques et minéraux en chimie analytique. Son utilisation en science du sol est ancienne (ex. synthèse *in* Chamayou et Legros, 1989) ; mais on assiste depuis quelques années à un engouement pour cette approche, engouement en partie dû i) à l'amélioration de techniques en réflectance diffuse réduisant considérablement le temps de préparation puisque les échantillons de sols et de sédiments sont passés sans autre préparation que le séchage et, ii) au développement de méthodes d'analyses des variables permettant la quantification de composés à partir de spectres. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge en paléolimnologie en est encore à ses débuts mais devrait rapidement prendre de l'ampleur (Vogel et al., 2008).

Dans notre étude, 85 échantillons ont été analysés en réflectance diffuse par un spectromètre IR à transformée de Fourier Nicolet 380 (Diffuse Reflectance infrared Fourier transform : DRIFT) équipé d'un détecteur refroidi à l'azote liquide. La résolution est de 2 $cm^{-1}$ et le spectre final est constitué par une moyenne de 32 spectres mesurés. La première interprétation des spectres est qualitative, liée à l'existence ou pas de pics ou bandes caractéristiques, préalablement définis par la littérature (Tableaux 5.1 et 5.2).

**Tableau 5-1 Bandes caractéristiques infrarouge de quelques phases minérales.**

| Longueur | Groupement | Indicateur |
|---|---|---|
| 3760-3700 | Al-OH | Aluminosilicates amorphes |
| 3700-3550 | Al-OH | Aluminosilicates |
| 2640-2430 | CO | Carbonates |
| 1840-1760 | CO | Carbonates |
| 730-705 | CO | Carbonates |
| 705-680 | Si-O | Quartz |
| 1000-875 | Si-O | Si Biogenic ? |
| 1920-1850 | | Apatite ? |

**Tableau 5-2 Bandes caractéristiques infrarouge de quelques phases organiques.**

| Longueur | Groupement | Indicateur |
|---|---|---|
| Si non carbonaté 3000-2800 | CH3-CH2 | MO aliphatiques |
| 1770-1560 | C=O Aldéhydes + cétones | MO ? |
| 1550-1450 | CH3-CH2 | MO aliphatiques |
| 1450-1280 | C-OH alcool + carboxyliques | MO ? |

Parmi les échantillons analysés en IR, un sous-groupe de 33 échantillons est constitué d'échantillons également utilisés pour la géochimie élémentaire. Ce groupe nous permettra de tester et de valider une approche quantitative des spectres IR. Les surfaces (corrigés de la ligne de base) des pics et massifs caractéristiques des principaux constituants (quartz, carbonates, aluminosilicates) ont été calculées. Ces surfaces seront comparées avec les données géochimiques du sous-groupe, *i.e.* données obtenues avec des méthodes totalement indépendantes, afin de vérifier l'existence de relations entre les aires des pics et les concentrations de ces constituants dans le sédiment.

### *5.3.5 Datations et calibration*

La chronologie des carottes du Lac du Loup a été établie à l'aide de 12 mesures $^{14}C$ obtenues par spectrométrie de masse par accélération (AMS par convention). Pour cette carotte, 11 échantillons de macrorestes de végétaux et 1 échantillon de sédiments ont été datés dans les laboratoires de datation de Saclay (France) et Poznań (Pologne) (Tableau 5.3). Les dates radiocarbone ont été calibrées avec le logiciel OxCal 4.0 (Bronk Ramsey, 1995 ; Bronk Ramsey, 2001) qui utilise la courbe de calibration IntCal04 (Reimer et al., 2004). La méthode de calcul est de type Bayesienne, basée sur les densités de probabilité. L'intérêt de ce logiciel est qu'il propose l'utilisation d'un modèle de dépôts permettant d'intégrer la stratification (profondeur) des niveaux datés (Deposition model in Bronk Ramsey, 2008). L'âge modélisé peut ainsi couvrir des périodes à faible densité de probabilité mais plus cohérente avec un modèle où les dépôts sont stratifiés. Cette méthode est sensible aux fluctuations du taux d'accumulation des sédiments. Dans notre cas, deux dates (SacA-8348 et SacA-8349) ont fait l'objet d'une modification majeure comparée à une calibration classique (sans prise en

compte de la stratification des échantillons) (Figure 5.3). La mesure SacA-8348 (261 cm) était légèrement plus vieille (4850 ans BP) que la mesure SacA-6902 (4790 ans BP, 279,5 cm) en utilisant une calibration classique alors que située à un niveau stratigraphique supérieur. Dans cet exemple, le modèle prend en compte les densités de probabilité les plus jeunes et les plus compatibles avec la stratigraphie. Concernant la date SacA-8349 (363 cm), le problème inverse se produit poussant ainsi le modèle à utiliser les densités de probabilité les plus vieilles. La pertinence du choix des densités de probabilité est certes faible pour les dates posant problème, mais cette modélisation a l'avantage de prendre en compte toutes les dates pour le modèle d'age/profondeur. Une solution alternative et arbitraire aurait été de supprimer les dates SacA-8348 et SacA-8349 du modèle d'âge. On peut aussi se poser la question de la fiabilité des mesures sachant que les deux mesures $^{14}C$ posant problème ont été mesurées dans le même laboratoire. Nous verrons par la suite que le choix d'une méthode ou d'une autre ne modifie pas fondamentalement le modèle d'âge/profondeur ainsi que le taux d'accumulation sédimentaire. Les dates et le modèle d'âge/profondeur sont donnés en années calibrées avant le présent noté cal. BP (Before Present = 1950 par convention).

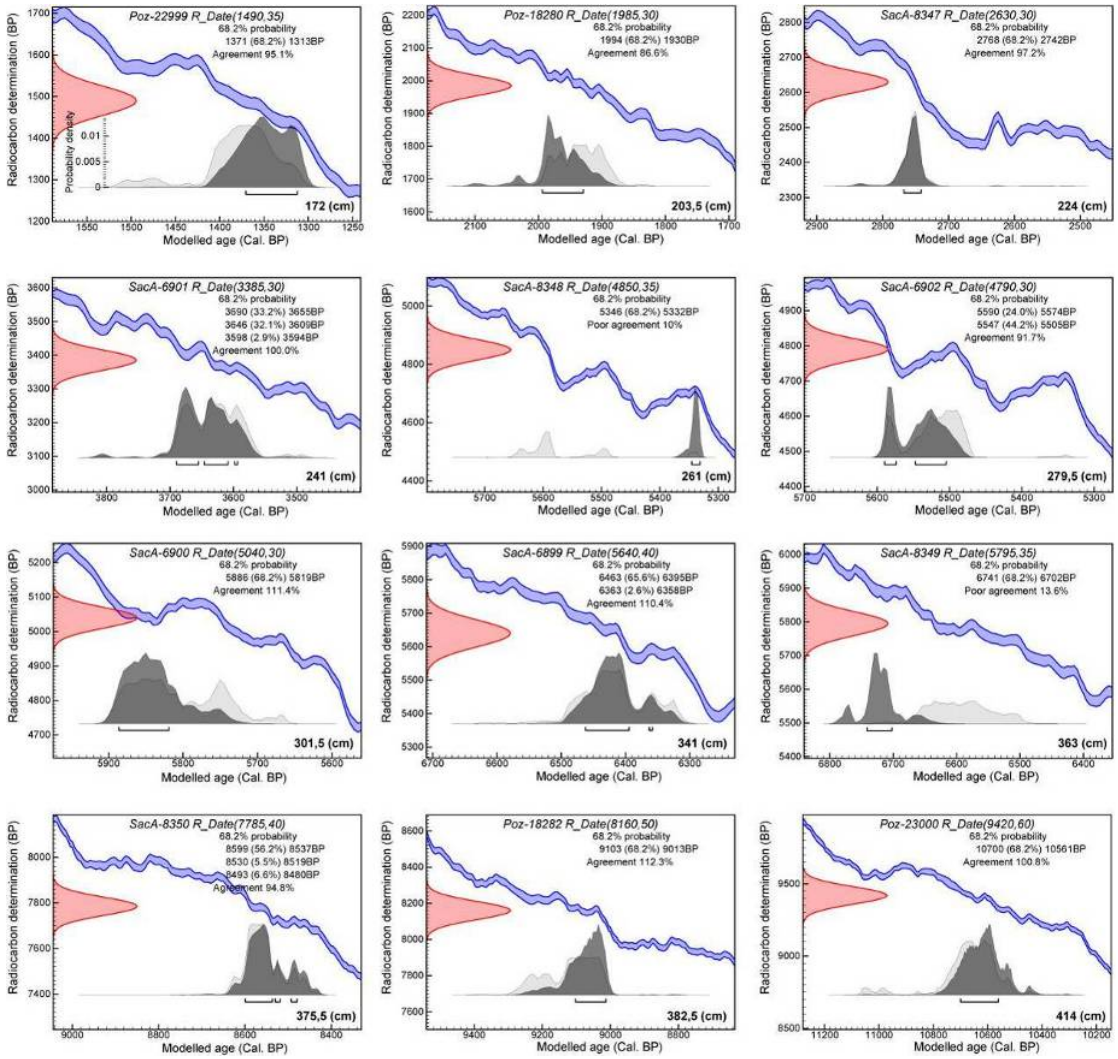



**Figure 5.3 Présentation des densités de probabilités modélisées issues de la calibration des dates radiocarbones par la courbe de calibration IntCal04 (Reimer et al., 2004). Chaque graphique est classé par profondeur croissante et représente une mesure $^{14}C$. La courbe rouge présente l'âge radiocarbone et son incertitude (2σ) issue de la mesure par AMS, la courbe bleue représente la courbe de calibration. Les courbes grises représentent la calibration de type Bayesien de l'âge radiocarbone selon deux méthodes. Les densités de probabilités grises claires représentent les dates calibrées individuellement par le logiciel OxCal (v4.0) alors que les densités noires sont issues d'un modèle de dépôts (deposition model, Ramsey et al., 2008) qui prend en compte la stratigraphie des échantillons datés.**

**Tableau 5-3 Positions stratigraphiques, matériaux datés, codes laboratoire, âges conventionnels et âges calibrés (utilisant OxCal (v4.0)) pour établir le modèle d'âge.**

| Depth below the lake surface (cm) | Dated material | Lab code | $^{14}$C years BP | Median value Cal yr BP [range yrs] |
|---|---|---|---|---|
| 170.0-174.0 | Larix decidua N, Pinus cembra N | Poz-22999 | 1490 ±35 | 1340,5 [59] |
| 202.0-205.0 | Larix decidua N, Pinus cembra N, Betula SSc | Poz-18280 | 1985 ±30 | 1962 [64] |
| 223.0-225.0 | Larix decidua N, Pinus cembra N, Betula F | SacA-8347 | 2630 ±30 | 2755 [28] |
| 240.0-242.0 | Betula SE, Arctostaphyllos uva-ursii F | SacA-6901 | 3385 ±30 | 3641 [98] |
| 260.0-262.0 | Larix decidua N, Pinus cembra N, Betula F | SacA-8348 | 4850 ±35 | 5339 [14] |
| 278.0-281.0 | Betula SE, Arctostaphyllos uva-ursii F | SacA-6902 | 4790 ±30 | 5547 [84] |
| 300.0-303.0 | Larix deciduas N, Pinus cembra N, Arctostaphyllos uva-ursii F | SacA-6900 | 5040 ±30 | 5852,5 [67] |
| 340.0-342.0 | Larix deciduas N, Pinus cembra N, Arctostaphyllos uva-ursii F | SacA-6899 | 5640 ±40 | 6411 [104] |
| 360.0-366.0 | Larix decidua N, Pinus cembra N, Abies alba N, Betula F | SacA-8349 | 5795 ±35 | 6721,5 [39] |
| 373.0-378.0 | Larix decidua N, Pinus mugo N, Pinus cembra N, Abies alba N, Betula F | SacA-8350 | 7785 ±40 | 8539,5 [119] |
| 380.0-385.0 | Larix deciduas N, Pinus cembra N, Betula SSc | Poz-18282 | 8160 ±50 | 9058 [90] |
| 409.0-419.0 | Bulk sediment | Poz-23000 | 9420 ±60 | 10631,5 [137] |

## 5.4 Résultats

### *5.4.1 Stratigraphie générale et mesures physiques*

La figure 5.4 présente les résultats des analyses obtenues avec une résolution centimétrique (résidu de combustion à 550°C, densité sèche et spectrocolorimétrie) ou demi-centimétriques (susceptibilité magnétique) et permet de mettre en évidence des différences majeurs de composition du sédiment. La figure 5.4 expose également des résultats de microgranulométrie laser ponctuels qui nous informent sur la distribution de la taille des constituants.

La partie basale du sédiment constitue l'unité 1 (de 477 à 386 cm), cette unité pouvant être divisée en 2 sous-unités (U1a et U1b) en fonction des différents paramètres. L'unité 1 est caractérisée par un faciès essentiellement minéral, constitué d'une alternance de dépôts clairs (bleu azuré) et sombres (Figure 5.4). Dans cette unité 1, on observe que les valeurs de L* (la clarté) sont importantes (37,3±1,3) et qu'elles restent assez constantes au sein de l'unité en dépit du fort bruit de fond. Les constituants minéraux sont largement majoritaires dans cette unité, ils représentent 94,5% ±1,4 au regard des valeurs remarquablement constantes de résidu de combustion à 550°C. Les valeurs de densité sèche sont aussi les plus importantes de la séquence Loup B (0,43 $g.cm^{-3}$ ±0,05) et l'on note une très grande variabilité de cette densité au sein de cette unité 1. Les valeurs de susceptibilité magnétique (SM) connaissent également de très fortes variations avec des alternances de valeurs élevées et de valeurs faibles. Les niveaux 478 à 458 cm et 441 à 416 cm sont caractérisés par des valeurs moyennes élevées de SM (33,3±17,3 et 41,2±14,4, respectivement) indiquant que ces matériaux sont de type paramagnétique (argile, pyrite, biotite) (voir chapitre 2). A l'inverse, les niveaux 457 à 442 cm et 415 à 387 cm sont caractérisés par des valeurs moyennes relativement faibles (8,0±3,6 et 3,1±4,3, respectivement) indiquant des matériaux de type diamagnétiques (Calcite, quartz et matière organique). Ces variations sont séparées par des limites abruptes. Les valeurs hautes des mesures de densité sèche apparaissent bien corrélées avec les valeurs hautes de susceptibilité magnétique.

La figure 5.4 présente aussi le mode granulométrique de la fraction minérale du sédiment total de certains niveaux. La classe granulométrique dominante de l'unité 1 caractérise des matériaux silteux (mode de l'unité 1 autour de 10 µm). Deux niveaux sont caractérisés par des silts plus grossiers (mode granulométrique autour de 45 µm pour les niveaux 441 et 394 cm).

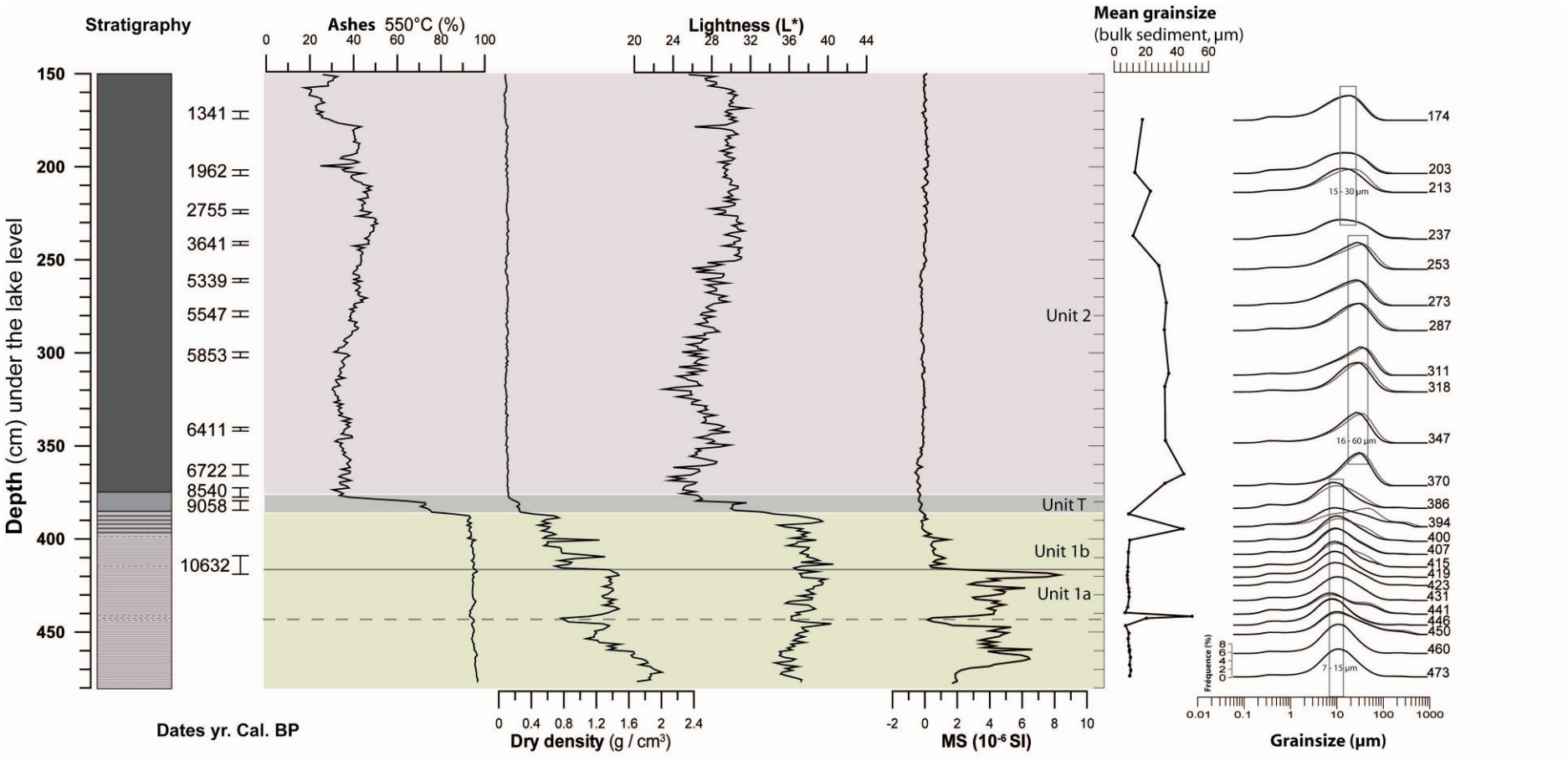



**Figure 5.4 Compilation des analyses haute résolution (tous les cm) comprenant le résidu de combustion à 550°C, la densité sèche, la clarté (L*) et la susceptibilité magnétique. Les paramètres granulométriques effectués sur 38 échantillons sont représentés par le mode sur sédiment total (non décarbonaté). Des spectres de fréquence de la taille des grains de certains niveaux sont présentés avec en noir, le sédiment décarbonaté et en gris pointillé le sédiment non décarbonaté. Enfin, la figure représente les dates calibrées selon la procédure « Deposition model » in Bronk Ramsey (2008) avec l'épaisseur d'échantillonnage.**

Dans la plupart des niveaux de cette unité, les spectres ne montrent pas de changements morphologiques après traitement à l'HCl. Cependant on observe pour quelques niveaux (415, 400, 394, 386, voir 441 cm) un changement de la distribution granulométrique après traitement HCl, ce qui met en évidence la présence et l'abondance de carbonates dans ces niveaux de l'unité 1. En utilisant les différences de taux d'obscuration, on estime la quantité de carbonate de l'ordre de 25% pour le niveau 441 et de l'ordre de 10 à 20% pour l'ensemble 380-420cm. Dans ces niveaux, le mode de la taille des grains diminue après décarbonatation ce qui met en évidence que la taille des carbonates est plus importante que la taille de la fraction minérale non carbonatée, vraisemblablement entre 20 et 60 µm (Figure 5.5b). Par contre, la fraction minérale décarbonatée a une taille de grains comprise entre 7 et 15 µm (Figure 5a) sur l'ensemble de l'unité 1.

L'unité de transition (386 – 378 cm) entre l'unité 1 et 2 est caractérisée par une baisse générale des signaux associés à la présence de constituants minéraux. En effet, le résidu de combustion à 550°C diminue de 90% à environ 30% et inversement, la perte-au-feu augmente. Ceci explique la baisse des valeurs du paramètre de clarté (de 37,3±1,3 à 26,8±1,1 L*) vers des valeurs reflétant des constituants plus sombres. De la même façon, la densité sèche diminue jusqu'à des valeurs que l'on trouve chez les constituants organiques (0,1 $g.cm^{-3}$). La SM suit les mêmes tendances et devient nulle voir négative reflétant des constituants de types diamagnétiques, comme la matière organique.

L'unité 2 est caractérisée par des valeurs de perte au feu importante (78,3±6,6) reflétant des matériaux très organiques (Figure 5.4). La densité sèche est remarquablement homogène (0,09±0,01) le long de cette unité, tout comme la SM dont les valeurs sont nulles. La clarté présente des valeurs faibles (23,9±2,2 L*) ce qui confirme la prédominance de constituants sombres organiques. Le mode granulométrique du sédiment total est plus important que dans l'unité 1 (moyenne du mode granulométrique de 28,0±9,6 µm). Les spectres de fréquence de taille de grain suivent la même tendance et l'on observe de nouveau la présence de carbonates avec des concentrations estimées autour de 10% (soit 2% de l'échantillon brut si on considère que 80% de matière organique a été détruite par $H_2O_2$) et des tailles comprises entre 16 et 60 µm. (Figure 5.5c). Ces résultats de microgranulométrie sur les sédiments de cette unité sont à prendre avec précaution compte tenu des très faibles valeurs du résidu de combustion (de l'ordre de 20 à 30% de cendres). La granulométrie laser se révèle une méthode très peu adaptée pour ce genre de matériaux et, malgré nos efforts de

destruction de la matière organique par $H_2O_2$ à chaud, il est probable qu'une partie des fractions analysées corresponde à des particules et fragments organiques. La présence de matières organiques résiduelles pourrait expliquer l'augmentation de la taille des grains.

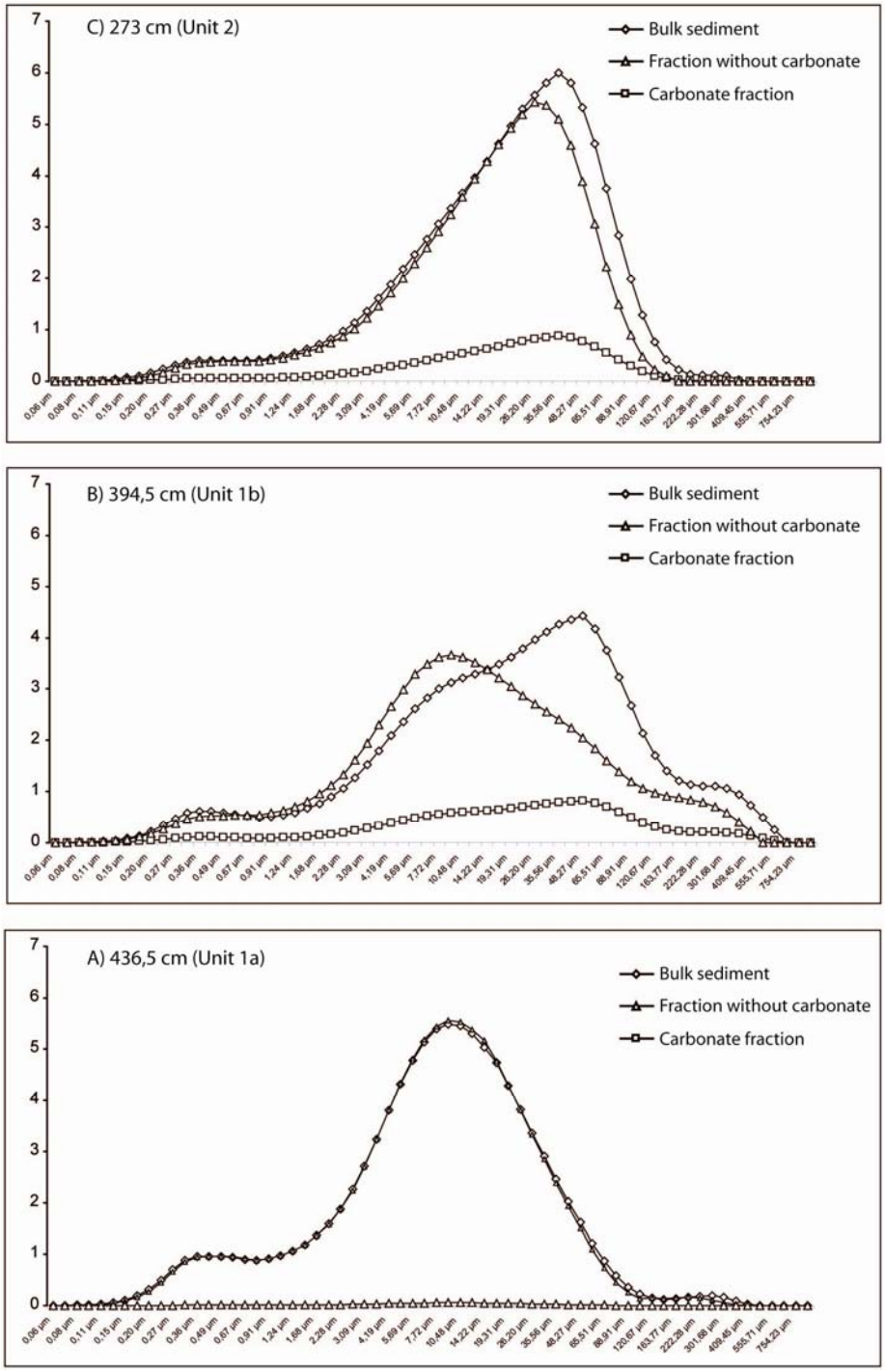



**Figure 5.5 Paramètres granulométriques de trois niveaux caractéristiques des unités de la séquence Loup B. Les spectres granulométriques de la fraction totale (bulk), des carbonates et de la fraction non carbonatée (principalement silicates) ont été individualisés et calculés selon la méthode issue de Arnaud (2005).**

### *5.4.2 Identification des constituants principaux de la séquence LoupB*

#### 5.4.2.1 Réflectance diffuse dans le visible

La dérivée première des spectres du visible (400 à 700 nm) confirme que les unités 2 et 3 sont constituées d'une matrice organique avec une réflectance forte autour de 675 nm, i.e. les valeurs d'excitation des matières organiques (Figure 5.6). Dans l'unité 1, cette figure montre que les longueurs d'ondes excitées couvrent les valeurs de 420 à 440 nm (i.e. la zone de réflectance des minéraux « blancs » argiles et carbonates). On note de plus l'absence de réflectance dans la zone des oxydes/hydroxydes de fer et des carbonates.

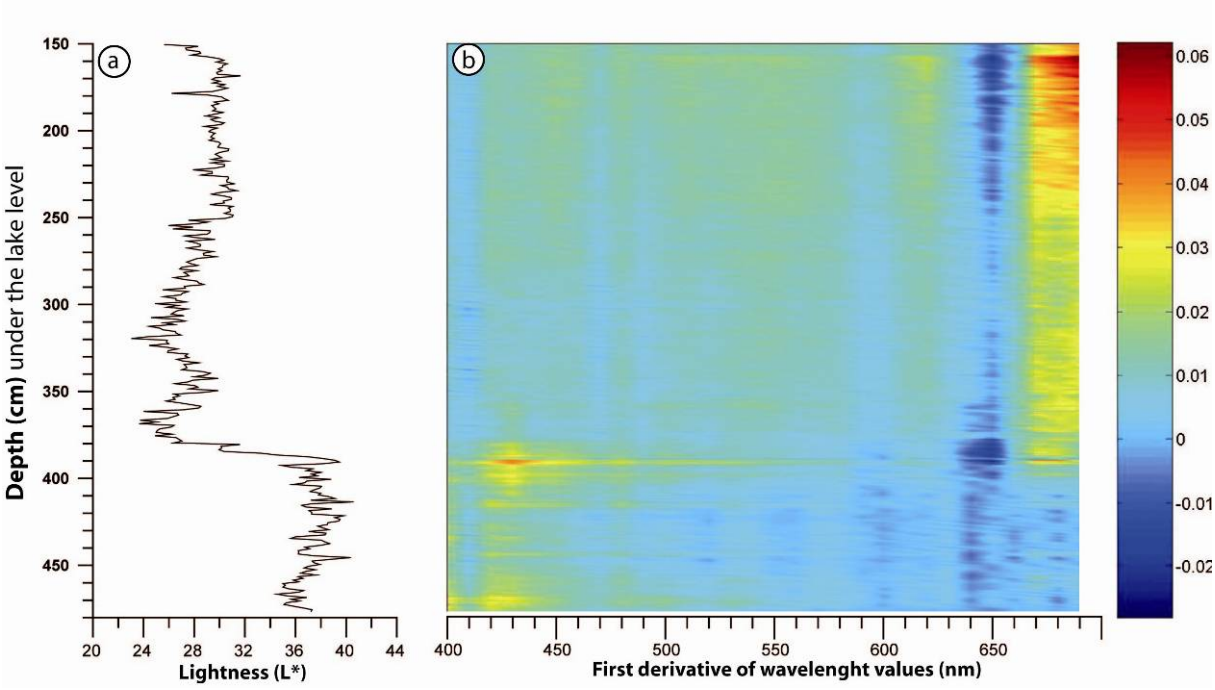



**Figure 5.6 Présentation des données colorimétriques prises tous les cm sur la séquence Loup B. a) La clarté (L* selon l'espace colorimétrique CIELAB), b) dérivé première du spectre de réflectance.**

#### 5.4.2.2 Spectroscopie infrarouge

##### *5.4.2.2.1 Description des spectres*

La figure 5.7 présente les spectres d'absorbance de niveaux caractéristiques de la séquence Loup B. Les spectres de l'unité 1 sont caractérisés par des constituants principalement minéraux, les bandes caractéristiques organiques étant absentes des spectres. Deux types de groupements fonctionnels sont mis ici en évidence selon les échantillons. Les longueurs d'onde de 3550 à 3700 $cm^{-1}$ caractéristiques des groupements Al-OH des

aluminosilicates (Tableau 5.2) sont excitées tout le long de l'unité 1 avec une diminution de la hauteur du pic à partir de 399 cm. Les pics aux longueurs d'ondes allant de 2430 à 2640 $cm^{-1}$ et de 1760 à 1840 $cm^{-1}$ sont caractéristiques des minéraux de type calcite (Tableau 5.1). Ces bandes sont excitées pour les niveaux 441, 415 et de 399 à 390 cm, l'intensité la plus forte étant observée pour le niveau 390 cm. Ces carbonates (déjà repérés par l'étude granulométrique) sont donc très nettement présents au sommet de l'unité 1 (entre 400 et 420 puis vers 440) mais absents aux niveaux les plus profonds (de 440 à 490 cm).

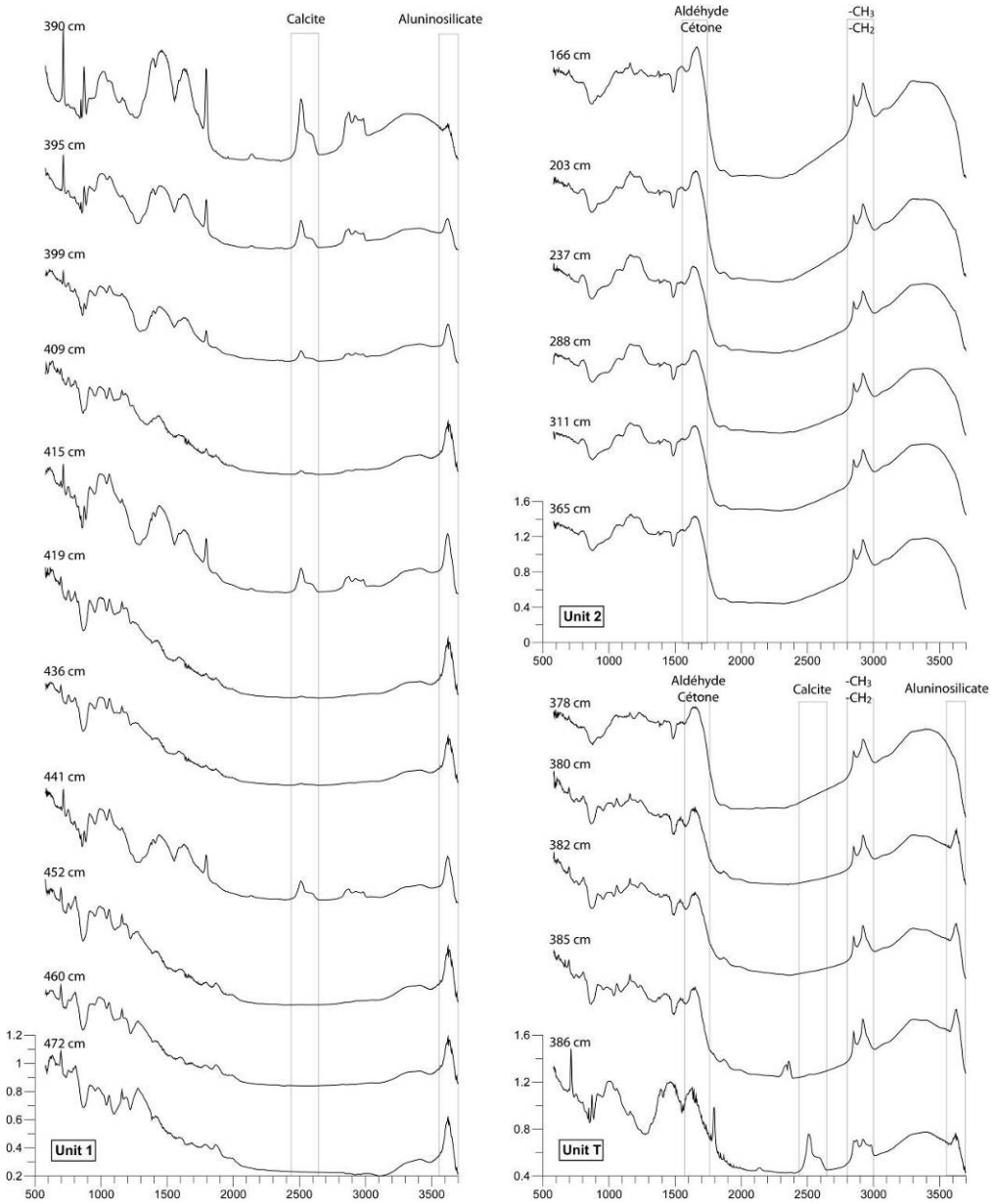



**Figure 5.7 Présentation de quelques spectres d'absorbance effectués sur les échantillons bruts de quelques niveaux caractéristiques classés par unité.**

La morphologie des spectres change dans l'unité de transition, où l'on observe l'apparition des bandes caractéristiques de la matière organique. Le niveau le plus profond est toujours caractérisé par la présence de carbonates et dans une moindre mesure, d'aluminosilicates, tout comme le niveau inférieur de l'unité 1 (390 cm). Sur les niveaux contemporains à 390 cm, la présence des carbonates n'est plus vérifiée. A partir de 385 cm, on observe les deux pics caractéristiques des groupements aliphatiques ($-CH_2$, $-CH_3$) entre les longueurs d'ondes 2800 à 3000 $cm^{-1}$, et ce jusqu'en haut de séquence. De la même manière, le massif caractérisant les groupements C=O des aldéhydes et des cétones et C=C aromatiques entre 1560 à 1770 $cm^{-1}$ témoigne de l'apparition de la matière organique. Les groupements fonctionnels des aluminosilicates sont néanmoins toujours présents jusqu'à 378 cm.

Peu de spectres sont présentés pour l'unité 2, ceci étant dû au fait qu'ils ont une morphologie relativement similaire de part et d'autre de l'unité (Figure 5.7). Les analyses à haute résolution (Figure 5.4) et la description stratigraphique (Figure 5.2) ont mis en évidence que le faciès de l'unité 2 est caractérisé par des constituants principalement organiques, de type gyttja (boue algale). Ces observations sont confortées par les spectres d'absorbance IR qui reflètent des matériaux principalement organiques. En effet, le massif caractéristique des aldéhydes et cétones et les deux pics des groupements aliphatiques sont excités dans cette unité. Ces spectres révèlent la présence quasi-unique d'une matière organique relativement peu évoluée et sont très voisins des spectres obtenus sur des tourbes (Cocozza et al., 2003; Artz et al., 2008). On doit noter cependant ici que les pics traditionnellement associés à la présence de résidu de lignine comme le pic à 1510 $cm^{-1}$, 1265 $cm^{-1}$ ou 835 $cm^{-1}$ sont clairement absents des spectres obtenus. Cette caractéristique qui distingue nos échantillons de ceux couramment obtenus sur des tourbes nous conduit à penser que cette unité est constituée, pour l'essentiel, d'accumulation de matières organiques produites au sein du lac par le phytoplancton (gyttja *sensu stricto*). Bien que présents, les groupements fonctionnels de la matière minérale n'ont pas pu être mis en évidence dans ce niveau probablement car ils sont masqués par l'abondance de matières organiques.

##### *5.4.2.2.2 Calcul de l'aire des massifs et comparaison avec la géochimie*

Le calcul de l'aire des différents massifs du spectre a permis de mettre en évidence les variations relatives des carbonates, aluminosilicates et de la matière organique le long de la

séquence sédimentaire Loup B. Les valeurs des aires des massifs n'ont pas de signification quantitative directe bien que des fonctions de transferts entre les valeurs des aires et de la géochimie peuvent être mises en évidence (voir ci-après). Dans un premier temps, c'est l'évolution des différents signaux avec la profondeur qui est interprétée. La résolution des analyses à l'IR est plus importante que celle choisie pour la géochimie du fait du faible coût de l'analyse. Elle a été augmentée dans les zones de variations des différents signaux. La figure 5.8 présente les résultats du calcul des aires caractéristiques des aluminosilicates (surface du pic entre 3760 et 3700 cm-1), de la calcite (surface entre 2640 et 2430 cm-1) et la matière organique (surface du pic des aliphatiques entre 3000 et 2800 cm-1), ces derniers étant comparés aux valeurs quantitatives de $Al_2O_3$ (comme un indicateur de la teneur en aluminolicates), Ca/Mg (comme indicateur de la teneur en carbonates) et de la $PAF_{550°C}$, (comme indicateur de la matière organique).

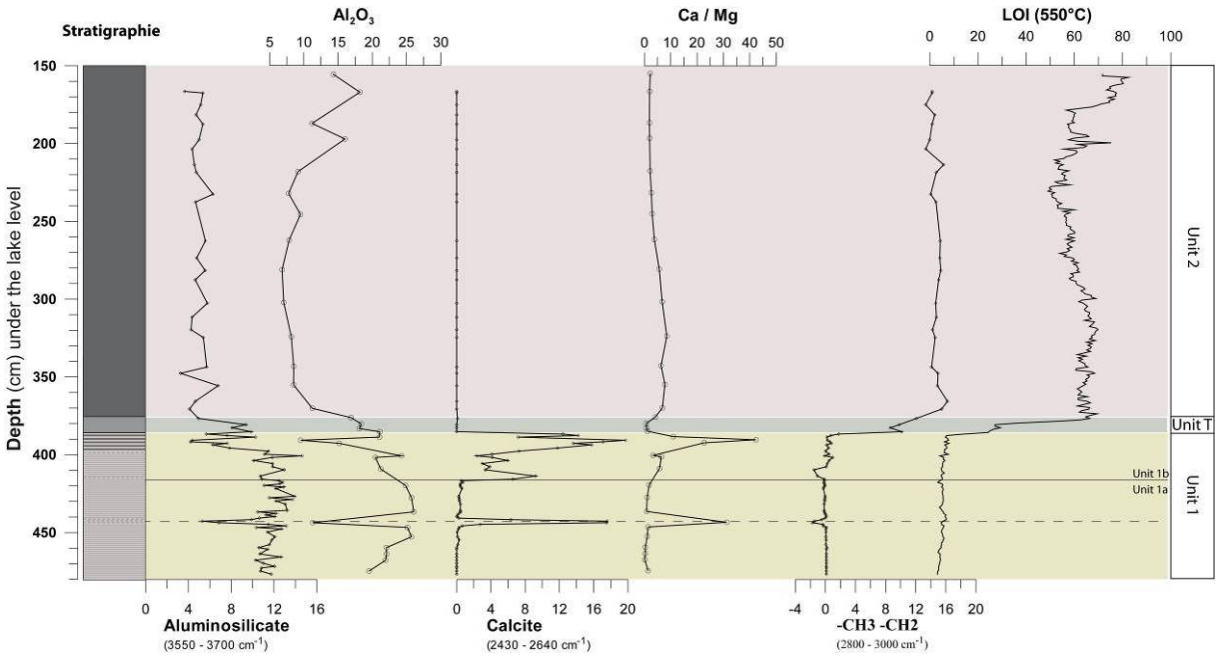



**Figure 5.8 Comparaison des données obtenues par spectrométrie InfraRouge (Méthode de calcul des aires de pic) avec celle issues d'analyses géochimiques.**

Globalement, les surfaces des pics d'IR sont bien corrélées avec les mesures indépendantes tout le long de la séquence Loup B. Les mesures IR étant réalisées avec une résolution plus élevée que la géochimie, les limites de variations des différents signaux sont plus précises. Dans l'unité 1a, les valeurs de $Al_2O_3$ sont très concordantes avec le signal calculé de l'aire des massifs en aluminosilicates et sont les plus élevées de la séquence Loup B. Ces signaux sont aussi corrélés avec les fortes valeurs de SM et de densité sèche (Figure

5.4) permettant ainsi de mettre en évidence que les constituants de cette unité sont caractérisés par des phases minérales essentiellement composées d'aluminosilicates. Au sein de cette sous unité 1a, on observe un pic caractéristique où l'aire des massifs liés à la calcite et les valeurs de Ca/Mg (441 cm) augmentent significativement au détriment du signal aluminosilicate. Cet évènement met en évidence une modification rapide des conditions de sédimentation. Au sein de la sous unité 1b, on observe une baisse des paramètres liée à la présence d'aluminosilicates au sein du sédiment. Parallèlement, les valeurs des signaux liés aux carbonates augmentent graduellement jusqu'à atteindre un maxima entre 387 et 396 cm. Les pics de carbonates sont inversement synchrones avec les pics en aluminosilicates, et ce pour les deux types de mesures (IR et géochimie). Les paramètres liés à la matière organique ($IR_{3000-2800}$ et $PAF_{550°C}$) sont aussi très concordants et apparaissent nuls à quasi-nuls au sein de l'unité 1 signifiant une quasi-absence de matière organique au sein de l'unité 1.

L'unité de transition est caractérisée par la diminution des paramètres liés aux aluminosilicates, la disparition abrupte des carbonates à la base de l'unité et l'augmentation des valeurs liées à la matière organique. En effet, en moins de 10 cm (de 386 à 378 cm), on observe un changement majeur de faciès (passage de dépôts minéraux laminés à organiques de type gyttja). Cette transition abrupte est observée de la même façon à la fois par la description stratigraphique, les analyses haute résolution, les paramètres colorimétriques et les analyses géochimiques.

Les aires des massifs caractéristiques de la matière organique sont les plus importantes dans l'unité 2 dont le faciès est de type gyttja. Cette observation signifie que les constituants organiques sont majoritaires dans cette unité, ce qui est appuyée par la forte corrélation entre le signal des groupements fonctionnels organiques et le signal de la $PAF_{550°C}$. Les paramètres minéraux sont les plus faibles dans cette unité, probablement masqués par l'abondance des massifs liés aux matières organiques. Ainsi, les aluminosilicates ont des valeurs faibles, qui ont tendance à ré-augmenter à partir de 220 cm d'après le signal d'$Al_2O_3$. Les carbonates ne semblent plus être présents au sein de cette unité.

#### *5.4.2.2.3 Tentative de quantification des constituants par l'infrarouge*

Les corrélations des valeurs des aires caractéristiques des aluminosilicates, des carbonates et de la matière organique en fonction des valeurs d'$Al_2O_3$, Ca/Mg et $PAF_{550°C}$ sont présentées afin de définir une fonction de transfert permettant d'obtenir une information quantitative à partir des données IR (Figure 5.9).

La relation entre surface du pic $IR_{2640-2430}$ et Ca/Mg est linéaire et présente un coefficient de détermination $R^2$ très élevé (> 0.97). Ainsi, sur la base de cette simple corrélation, il est possible d'estimer la teneur en calcite d'un échantillon par l'IR. Il n'en est pas de même pour la matière organique et pour les aluminosilicates. Dans le premier cas, les trois unités sont clairement dissociées et l'on a globalement des données cohérentes entre les deux approches: surface IR et PAF élevés pour le groupe des points de l'unité 2, faibles pour les points de l'unité 1 et intermédiaires pour les points de l'unité de transition (Figure 5.9). Cependant l'absence d'une distribution régulière des points le long des deux variables rend toute tentative de relation mathématique difficile. On constate de toute façon que si globalement les données sont cohérentes, il n'existe pas de modèle suffisamment net pour permettre de quantifier la MO par cette approche. Compte tenu du fait que nous ne nous appuyons ici que sur la surface des aliphatiques, cette absence de relation évidente entre IR et PAF n'est pas une surprise. Pour les aluminosilicates, la même tendance générale est observée: (cohérence générale, absence de relation évidente même si une fonction polynomiale pourrait être utilisée). Là encore la nature du groupement fonctionnel en jeu Al-OH, qui ne couvre qu'une part de l'Al susceptible d'être présent dans l'échantillon, explique assez largement cette absence de relation.

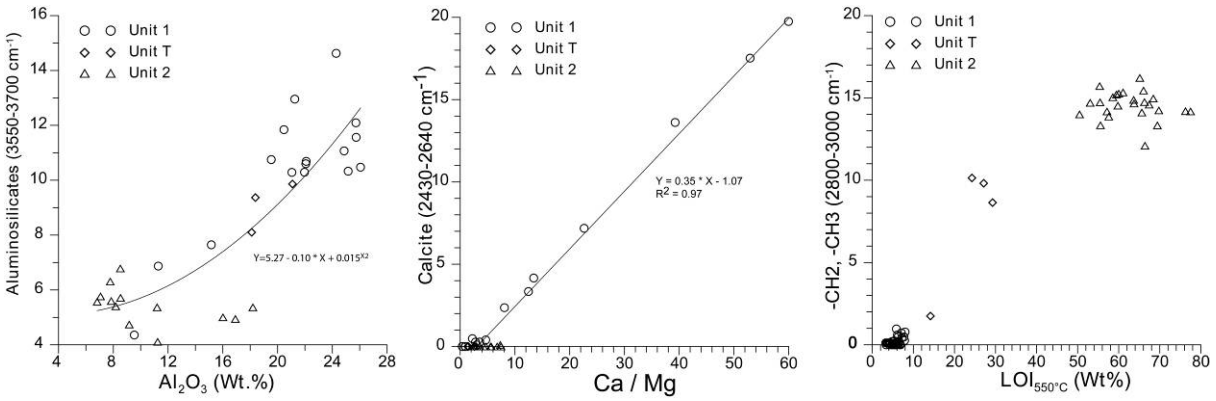



**Figure 5.9 Comparaison de la valeur des surfaces des massifs et pics caractéristiques des spectres IR de certains constituants avec des mesures indépendantes croisant géochimie des éléments majeurs et PAF550°C. Les échantillons de chaque unité sédimentologique sont distingués**

Ce travail de définition des fonctions de transfert pour passer de valeurs d'aires des différents massifs ou pics de groupements fonctionnels à des valeurs quantitatives reste un travail à poursuivre et à détailler, particulièrement sur des échantillons de sédiments.

En complément de cette approche par surface des pics, une autre stratégie consiste à développer des modèles statistiques multivariés notamment de type Partial Lest Square (PLS) afin de définir des relations entre l'ensemble du spectre et les concentrations dans l'échantillon étudié. Cette méthode est en plein développement en science du sol (cf. par exemple Brown et al., 2006, Viscarra-Rossel et al., 2006 ; Zimmermann et al., 2007) notamment pour mesurer rapidement et sans coût financier les concentrations en éléments majeurs comme C, N. Cette technique est en phase d'initiation en paléolimnologie, où par exemple, on pourrait estimer rapidement les concentrations de Si biogénique (Vogel et al., 2008). Cette approche utilisant une modélisation PLS sur l'ensemble des données du spectre (PLS sur spectre total lissé par stavitzki-golay 7.3. avec 3 composantes utilisées sur TQ-Analyst) a été tentée sur nos sédiments du Loup pour estimer la perte au feu, les concentrations Aluminium et Silice biogénique (Figure 5.10). La moitié de la population d'échantillons a été utilisée comme jeu de calibration et l'autre moitié comme jeu indépendant de validation. Le RMSEP (*root mean- square error of prediction*) est calculé en comparant l'écart entre valeur prédite et valeur réelle. Les résultats semblent très prometteurs puisque les RMSEP sont faibles et les coefficients de corrélation entre valeurs prédites et valeurs réelles très proches de 1 notamment pour l'estimation de la PAF. Ce développement méthodologique de la spectroscopie IR en analyses des sédiments sera à poursuivre.

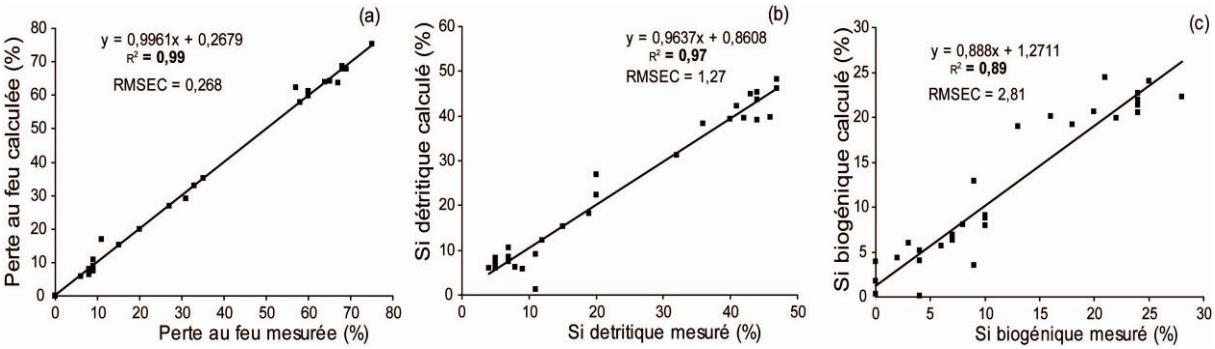



**Figure 5.10 Relation entre les valeurs de perte au feu, silice détritique et silice biogénique obtenue par la méthode Partial Lest Square (PLS) sur les spectres IR et les mesures indépendantes physiques et géochimiques indépendantes.**

### 5.4.2.3 Quantification de la silice biogénique

La silice biogénique (%) a été estimée en assumant que Ti est uniquement présent dans la fraction détritique. Sur la zone d'étude, les valeurs du ratio Si/Ti des roches et horizons de sols sont relativement constantes comparées à celle que l'on trouve dans les sédiments de lac. L'étude des sols a permis de mettre en évidence un ratio moyen de 64,8±10,2 (n=41). Si ce ratio est supérieur dans les sédiments, l'excès de Si est assumé comme étant biogénique (majoritairement des frustules de diatomées dans notre cas). L'équation suivante permet donc d'estimer la quantité de silice biogénique (Peinerud et al., 2001)

$$BSi = Si_{meas} - (Si/Ti)_{detr} \times Ti_{meas}$$

ou $Si_{meas}$ et $Ti_{meas}$ sont les analyses faites dans le sédiment total et $(Si/Ti)_{detr}$ représente le ratio calculé dans les sols et roches de la zone d'étude (monolithologique).

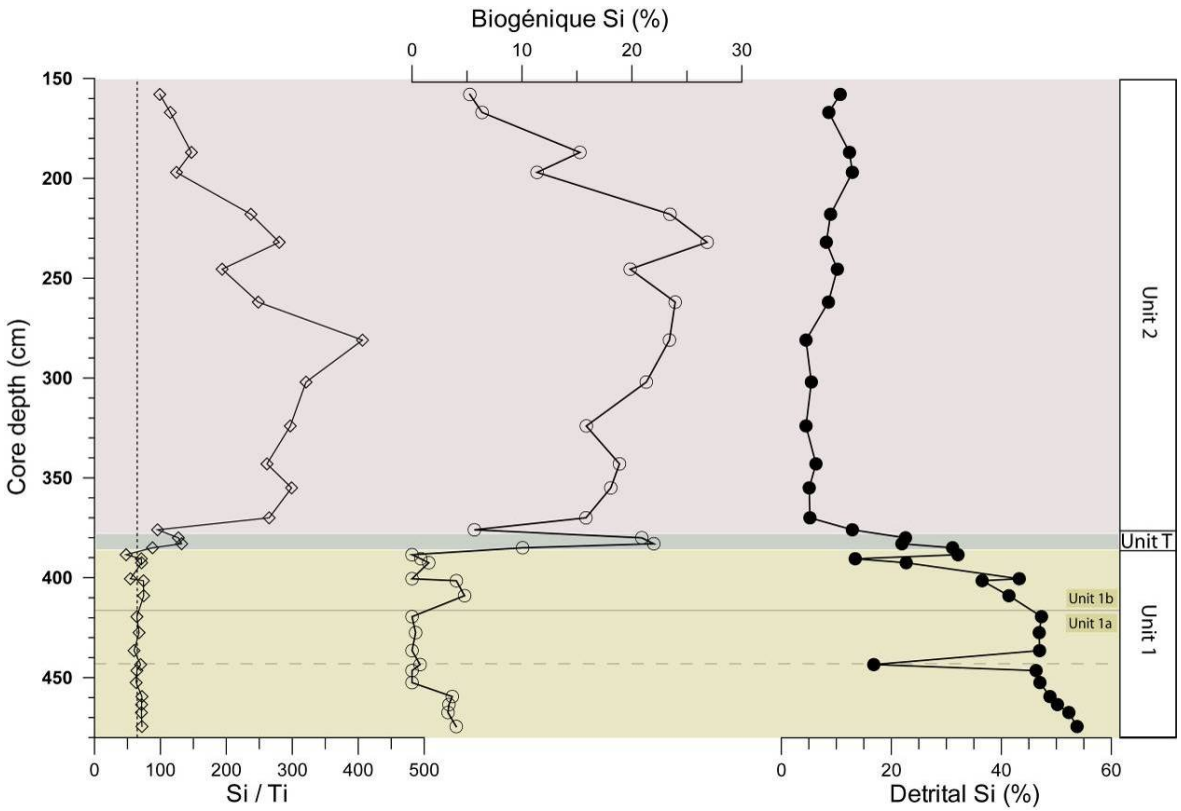



**Figure 5.11 Comparaison du ratio Si/Ti observé dans les sédiments avec le ratio calculé pour les matériaux du bassin versant qui est représenté par la droite en pointillé (valeur moyenne du ratio de 64,8±10,2 (n=41)). Les teneurs de silice biogénique et détritique ont été calculées en utilisant les équations de Peinerud et al. (2001).**

Le ratio Si/Ti des sédiments du Loup varie fortement en fonction des unités. Dans l'unité 1, les valeurs du ratio sont relativement conformes avec celles des matériaux du bassin

versant (Figure 5.11). A partir de l'unité de transition et dans l'unité 2, le ratio augmente fortement jusqu'à des valeurs atteignant 4,5 à 6 fois le ratio déterminé pour les sols. Dans la partie haute de l'unité 2, le ratio des sédiments diminue progressivement. Selon nos hypothèses, cet excès de silice est donc attribué à la silice biogénique. D'après la formule ci-dessus, les valeurs de silice biogénique sont quasi nulles dans l'unité 1. Elles représentent 20 % du sédiment total dans l'unité de transition et jusqu'à 26 % au maximum dans l'unité 2. A partir de 210 cm, ces valeurs diminuent progressivement jusqu'à ne représenter plus que 5 % du sédiment total dans le haut de la séquence.

*A contrario*, la Si détritique ($Si_{detr.} = Si_{tot} – Bsi$) est maximale dans l'unité 1 où elle représente en moyenne 45,6±9,4 % dans l'unité 1a et 31,7±11,5 % dans l'unité 1b. Dans l'unité de transition, $Si_{detr.}$ diminue fortement jusqu'à une valeur moyenne de 7,5±3,0 (Figure 5.11).

Pour résumer, ces résultats mettent en évidence que la silice détritique est prépondérante dans l'unité 1. A partir de l'unité de transition et dans l'unité 2, la diminution de l'abondance de la silice détritique met en évidence une réduction des apports détritiques au profit de la production biologique autochtone.

#### 5.4.2.4 Observation sur la nature des particules minérales : MEB-EDS

Des observations en microscopie électronique à balayage équipé d'une sonde EDS permettent de compléter nos informations sur la nature et la taille des constituants minéraux dominants dans les échantillons de sédiments (Annexe I).

On observe ainsi dans le niveau le plus profond (unit 1a), la présence significative de quartz, de muscovite et de phylosilicates (illite et chlorite vraisemblablement compte tenu de leur composition). On observe de plus des produits siliceux amorphes contenant de grandes quantités d'Al, Fe et Mg. Enfin, on note ici la présence de minéraux accessoires (pyrite, rutile, zircon).

Dans le niveau 1b et conformément à ce qui a été mis en évidence avec l'infrarouge et la microgranulométrie laser, on constate la présence de constituants minéraux silicatés agglomérés autour d'une matrice carbonatée. Ces agrégats à matrice carbonatée forment des particules de grande taille (ce qui est conforme à l'augmentation du grain moyen pour ces périodes mis en évidence au granulomètre laser). Les particules minérales sont de même

nature que dans l'unité 1a si ce n'est que l'on trouve en abondance des particules de carbonate de calcium et des particules gypseuses.

L'unité de transition est marquée par la présence de grandes quantités de frustules de diatomées. Ces frustules sont également très abondantes dans le niveau de gyttja où elles accompagnent les très nombreux débris et amas organiques amorphes. Les rares particules silicatées de ce niveau sont de petite taille et présentent des morphologies et des compositions de phylosilicates (illite, chlorite..).

### *5.4.3 Marqueur d'évolution géochimique des sources de sédiments*

#### 5.4.3.1 Dilution et choix d'un élément immobile

Les changements de géochimie des sédiments lacustres dépendent de la variation des processus d'altération des sols (altération physique et chimique, podzolisation) mais aussi dépendent des changements de source (incluant les dépôts éoliens), le tout étant activé par l'érosion physique et les processus de transport et de sédimentation (Garcin et al.; 2007). De plus, les concentrations élémentaires des matériaux détritiques du sédiment se trouvent parfois fortement diluées par l'addition de constituants biogéniques, formés dans le lac. Ainsi, dans les sédiments de la séquence Loup B, on observe des frustules de diatomées (ou opale biogénique) qui sont des formes amorphes et hydratées de silice. De plus, la présence de carbonates supposés formés *in situ* dans le lac, contribue de la même façon à la dilution des concentrations en éléments majeurs par le Ca. Enfin, la composante organique est importante dans nos systèmes lacustres, elle est majoritairement issue de la production primaire des lacs. Ainsi, pour comparer les variations des éléments majeurs indépendamment de la matière organique, des carbonates et de la silice biogénique, il convient de normaliser ces éléments avec un élément immobile dont on suppose que les variations reflètent les variations de la composante détritique. Plusieurs éléments réfractaires ont souvent été utilisés pour la normalisation parmi lesquels Ti, Zr, Nb, Hf, Th ou Ta. Avec des valences comprises entre +3 et +5, ces éléments se caractérisent par de forts potentiels ioniques Z/r, ou Z est la charge de l'élément et r son rayon ionique. A ce titre, ils sont très difficilement solubles et donc potentiellement immobiles. Dans notre contexte, les concentrations des éléments traces Zr, Nb Hf, Th et Ta étant parfois à la limite de détection pour certains niveaux très organiques, l'élément Ti a été préféré. Le taux d'altération du Ti par rapport à la plupart des autres

minéraux primaires et secondaires est extrêmement lent (Le Riche and Weir, 1963; Le Riche, 1968). De plus, les entrants atmosphériques de Ti sont très faibles. Ainsi, le Ti est souvent utilisé comme un élément immobile dans beaucoup d'études sur l'altération. Par contre, il a été démontré que dans un contexte de forte altération tropicale, le Ti serait mobilisé en solution ou sous forme de complexes organo-minéraux de même qu'une partie importante du Ti total serait mobilisé par l'action des plantes en haut de profil (Cornu et al., 1999). Dans notre cas de milieu de montagne de la zone tempérée, l'utilisation de Ti comme élément immobile semble raisonnable. C'est donc avec Ti que les éléments majeurs Al, Fe et la somme des terres rares (∑REE) ont été normalisés afin d'observer leurs variations au sein de la séquence sédimentaire. De plus, les formes secondaires d'Al et Fe ont été normalisées aux concentrations totales d'Al et Fe (cf. Chapitre 3, Mourier et al. 2008).

#### 5.4.3.2 Géochimie de quelques éléments majeurs et extractions sélectives d'Al et Fe

La figure 5.12 présente les résultats des concentrations d'Al, Fe et ∑REE normalisé au Titane, de même que les variations des différentes formes secondaires d'Al et Fe normalisées par rapport à leur élément total respectif.

**Le ratio Al/Ti** est généralement plus important dans les sédiments que dans le substratum (valeur moyenne du ratio de 23,0±3,2, n=5) ce qui suggère que l'Aluminium est préférentiellement mobilisé dès le début de la séquence (Figure 5.12). Malgré une absence de variations significatives entre les valeurs moyennes du ratio Al/Ti des différentes unités (Tableau 4), quelques tendances peuvent être décrites. A la base de la séquence sédimentaire (Unité 1), la valeur du ratio est du même ordre que celle rencontrée dans le substratum. Ensuite, le ratio Al/Ti augmente progressivement jusqu'à un palier à environ 450 cm. A partir de l'unité de transition et dans l'unité 2, la variabilité du ratio Al/Ti est plus forte. Malgré cette forte variabilité, les valeurs ont tendance à être maximales à la base de l'unité et diminuent fortement à partir de 270 cm jusqu'au haut de la séquence où elles deviennent quasi similaires à celle du substratum. Les fortes variations observées dans l'unité 2 peuvent être attribuées à l'effet de dilution de la matière organique qui constitue environ 70% du sédiment total (Figure 5.4). L'enrichissement relatif de l'Al le long de la séquence par rapport aux valeurs du substratum est supporté par les fortes valeurs d'$Al_{amorphe}$ normalisées à l'$Al_{total}$

observées dans l'unité 1 (valeur moyenne de 0,066±0,023 et 0,035±0,025 pour les unité 1a et 1b, respectivement) de même que les fortes valeurs des formes complexées à la matière organique observées dans l'unité 2. Plus précisément, on observe que les formes secondaires de l'Al sont principalement de type « aluminosilicate amorphe » dans l'unité 1, et deviennent majoritairement complexées à la matière organique dans l'unité 2 (valeur moyenne de 0,012±0,002).

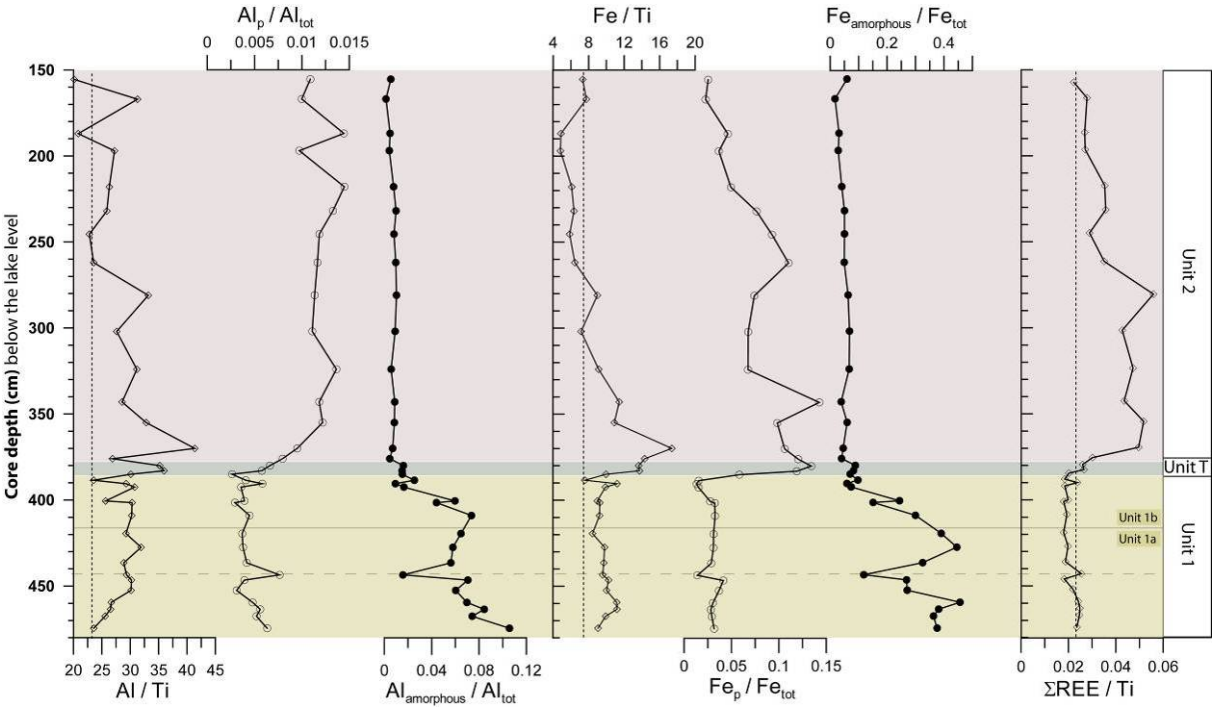



**Figure 5.12 Variations géochimiques de Al, Fe et la somme des REE normalisés au Titanium. Les traits pointillés verticaux représentent les ratios obtenus sur substratum rocheux (n=5).**

Concernant le Fer, les valeurs du **ratio Fe/Ti** du sédiment sont légèrement plus importantes que celles rencontrées dans le substratum (valeur moyenne du ratio dans la roche de 7,8±0,7, n=5) (Figure 5.12). Dans l'unité 1a et 1b, les valeurs moyennes du ratio sont relativement homogènes (9,9±0,8 et 9,4±1,2, respectivement) (Tableau 5.4). Comme pour Al, elles ont tendance à augmenter dans l'unité de transition jusqu'à devenir maximales à la base de l'unité 2 (valeur maximale de 17,4 au niveau 370 cm). Le signal diminue progressivement dans l'unité 2 et devient inférieur à celle du substratum rocheux à partir de 270 cm. L'évolution des formes secondaires du Fer ($Fe_{amorphe}$ et $Fe_p$) normalisées au $Fer_{total}$ est conforme aux gains observés du ratio Fe/Ti par rapport au ratio du substratum dans l'unité 1, l'unité de transition et à la base de l'unité 2. On observe des valeurs fortes de $Fe_{amorphe}$ (c'est-à-dire le fer présent dans des produits siliceux amorphes et celui des oxydes mal cristallisés de type ferrihydrite) avec des valeurs moyennes de l'ordre de 0,34±0,10 pour l'unité 1a et de

0,14±0,09 pour l'unité 1b. Ces valeurs tendent à diminuer au sommet de l'unité 1. Les formes extraites au pyrophosphate de Na ($Fe_p$), c'est-à-dire le fer des complexes organo-ferriques, augmentent à partir de l'unité de transition et ont des valeurs significatives dans l'unité 2 (valeur moyenne de 0,076±0,036). Les valeurs du ratio Fe/Ti sont fortes à la base de l'unité et diminuent progressivement jusqu'au haut de la séquence, tout comme le ratio Al/Ti.

**Tableau 5.4 : Calcul des moyennes et des écarts types des différents paramètres regroupés par unité**

| ***Core unit*** ***(sample number)*** | **Al/Ti** | **$Al_{amorphous}$ / $Al_{tot}$** | **$Al_p$ / $Al_{tot}$** | **Fe/Ti** | **$Fe_{amorphous}$ / $Fe_{tot}$** | **$Fe_p$ / $Fe_{tot}$** | **REE/Ti** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mean (S.D.) | | | | | | |
| Unit1a (n=10) | 28,2 (2,5) | 0,046 (0,016) | 0,0034 (0,0010) | 9,91 (0,84) | 0,180 (0,053) | 0,016 (0,004) | 0,025 (0,03) |
| Unit1b (n=6) | 28,3 (3,0) | 0,027 (0,018) | 0,0029 (0,0007) | 9,36 (1,19) | 0,081 (0,052) | 0,012 (0,005) | 0,022 (0,04) |
| UnitT (n=3) | 33,8 (3,2) | 0,011 (0,000) | 0,0035 (0,0015) | 12,45 (2,15) | 0,042 (0,005) | 0,055 (0,021) | 0,027 (0,05) |
| Unit2 (n=15) | 28,0 (5,5) | 0,005 (0,002) | 0,0081 (0,0013) | 8,59 (3,58) | 0,025 (0,008) | 0,040 (0,019) | 0,035 (0,01) |

Les valeurs de la somme des terres rares normalisées au Titane (**ration ∑REE/Ti**) montrent deux grandes tendances, en fonction des unités préalablement définies. Les valeurs du ratio de l'unité 1 sont très proches à légèrement inférieures à celles mesurées dans le substratum rocheux (∑REE/Ti=0,026±0,001). Ainsi, on peut considérer que les REE sont peu mobiles, voir préférentiellement retenues dans le bassin versant durant la période couverte par l'unité 1. A partir de l'unité de transition, les valeurs du ratio augmentent significativement jusqu'à être supérieures à celles rencontrées dans le matériau parental non altéré. Ainsi, dans l'unité 2 les valeurs du ratio sont les plus importantes de la séquence sédimentaire (valeur moyenne du ratio dans l'unité 2 = 0,035±0,010) et sont maximales de la base de l'unité jusqu'à 270 cm. A partir de 270 cm, le ratio ∑REE/Ti a tendance à diminuer jusqu'à devenir quasiment similaire à celui du substratum sur le haut de la séquence. Pour résumer, le ratio ∑REE/Ti dans l'unité 1 est relativement similaire à celui du substratum traduisant des matériaux peu marqués par l'altération chimique. Inversement le même ratio augmente et devient supérieur à celui de la roche mère à la base de l'unité 2, ce qui pourrait être interprété comme le résultat de processus d'altération et de podzolization plus marqués.

#### 5.4.3.3 Au sujet de la présence d'aluminosilicates amorphes (ou de constituants allophaniques) dans l'unité 1

Les résultats ci-dessus ont révélé la présence dans l'unité 1, de composés riches en aluminium extrait par l'oxalate d'ammonium et non extrait par le pyrophosphate de sodium (i.e. fortes valeurs de $Al_{amorphe}$ correspondant en fait à la différence Alo-Alp). Dans la littérature pédologique, l'aluminium ainsi extrait est considéré comme provenant de la dissolution dans l'oxalate de minéraux mal-cristallisés ou cristallisés à faible distance (*Short Range Ordered Minerals*) dénommé classiquement, minéraux allophaniques. Ces minéraux allophaniques sont d'un grand intérêt pour les pédologues car ils ne sont rencontrés que dans des situations pédologiques très précises :

- d'une part dans les sols issus de l'altération récente de cendres et laves volcaniques riches en verres (minéraux allophaniques des Silandosols) (Wada, 1989)
- d'autre part dans les horizons d'accumulation (Bs, Bh) de certains sols podzoliques (Farmer, 1982).

Ces minéraux constituent en fait une famille d'aluminosilicates amorphes hydratés possédant des liaisons Al-O-Si de même nature que celles existant dans les phyllosilicates argileux mais avec i) des habitus-morphologies diverses (plutôt en sphère poreuse pour les allophanes sensu-stricto, plutôt en cylindre creux pour l'imogolite) ii) des compositions chimiques variées avec par exemple des rapports Al/Si entre 1 et 3 (Herbillon, 1994). Ce rapport atomique des minéraux allophaniques estimé par :

$$\frac{(Alo - Alp)}{Sio} \times \frac{28}{27}$$

permet de différencier les allophanes des milieux pédologiques en 2 sous-groupes: les allophanes alumineux dont les valeurs de la formule précédente sont >2 et les allophanes siliceux dont les valeurs sont proches de 1.

On estime la quantité de minéraux allophaniques présents dans un milieu à partir de la relation suivante (Parfitt et Wilson, 1985) :

$$\text{Allophanes} = Si_o \times \alpha$$

Avec $\alpha$ un coefficient dépendant du type d'allophanes en question ($\alpha$ = 7.1 pour les allophanes alumineux et $\alpha$ = 5 pour les allophanes siliceux (cf Parfitt et Wilson, 1985).

Les extractions sélectives de l'unité 1 montrent que des quantités significatives de Si et Al mal cristallisées ($Si_{amorphous}$, $Al_{amorphous}$) sont présentes dans les sédiments de l'unité 1. Les quantités moyennes de silice amorphe ($Si_{amorphous}$) extraites à l'oxalate sont de l'ordre de 0,87±0,24 g/100g dans l'unité 1 (Figure 5.13) et les quantités d'$Al_{amorphous}$ sont du même ordre de grandeur (valeur moyenne de 1,03±0,33 g/100g). De plus, l'évolution en profondeur de ces deux extractions est synchrone. Le rapport molaire défini par l'équation ci-dessus et présenté dans la figure 13 montre que dans l'unité 1, les valeurs du rapport sont proches de 1 (valeur moyenne du rapport de 1,18±0,18 dans l'unité 1), ce qui met en évidence la présence d'un type d'aluminosilicates amorphes: les allophanes siliceux (Herbillon, 1984; Wada, 1989). En utilisant la formule de Paffit et Wilson adaptée aux allophanes siliceux, 4.3±1,2 g/100g (4,3%) des matériaux s'avèrent être des minéraux allophaniques, ce qui est considérable lorsqu'on compare ces valeurs avec des valeurs obtenues sur horizons d'Andosols (sols des milieux volcaniques) (Poulenard et Herbillon, 2000).

Ainsi les résultats des extractions sélectives, conduisent à considérer que ce niveau sédimentaire comprend des quantités importantes de minéraux allophaniques siliceux. Mais, les conditions de formation des minéraux allophaniques sont très éloignées des contextes climatiques et géologiques de notre zone d'étude. Ces minéraux sont caractéristiques des sols dérivés de substrats volcaniques et en particulier liés à l'altération des verres volcaniques pouvant libérer de grandes quantités de silice. Notre site d'étude est lui localisé sur des roches sédimentaires du Carbonifère. Par ailleurs, la présence de dépôts pyroclastiques au sein de l'enregistrement sédimentaire est possible (cf. par exemple la présence de tephras sur les carottes holocènes du lac d'Annecy (Nomade, 2005) ou du lac de Shkodra en Albanie (Van Welden, 2007)) mais elle ne saurait expliquer la présence de minéraux d'altération des verres volcaniques sur une épaisseur de plusieurs dizaines de centimètres.

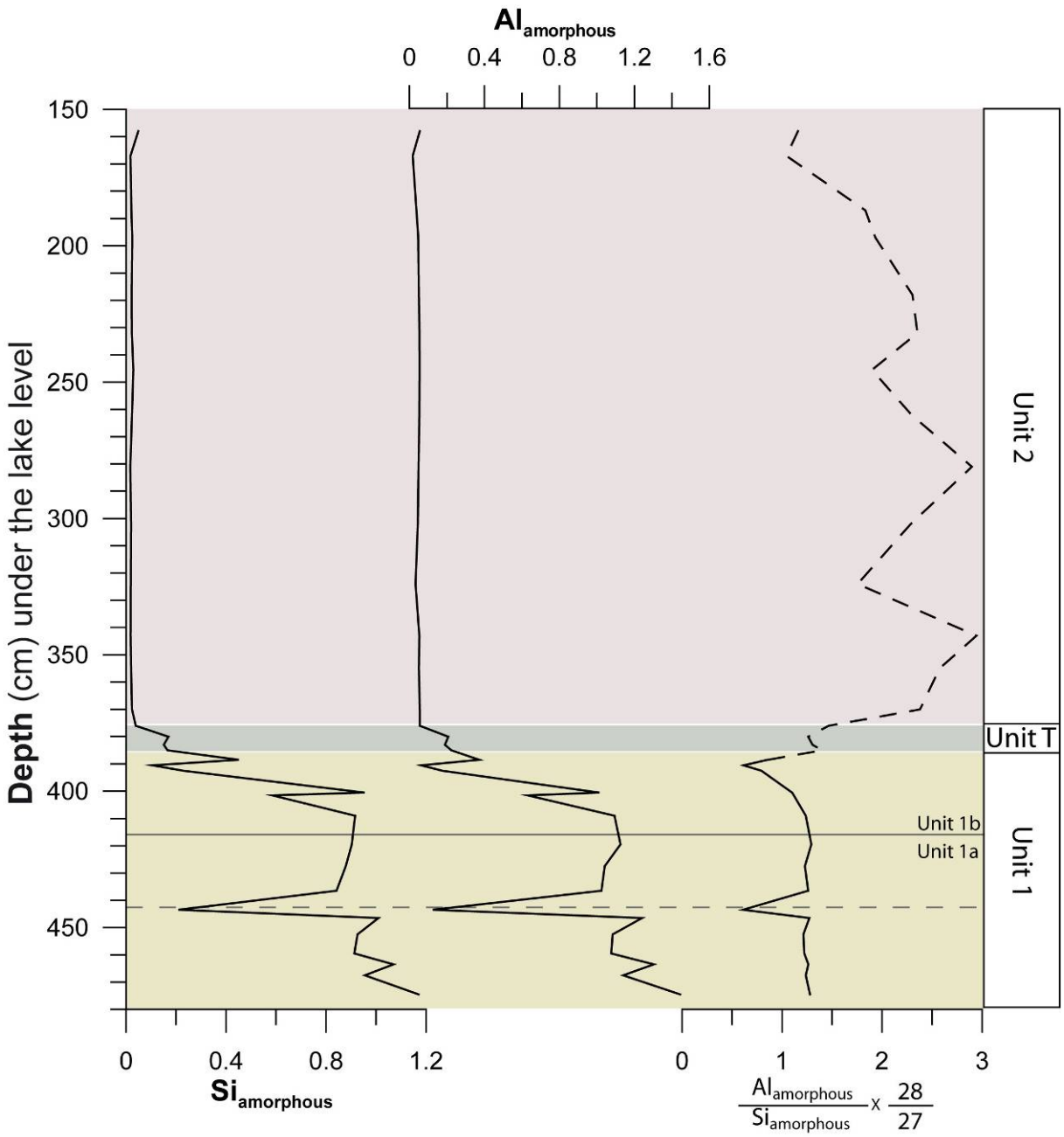



**Figure 5.13 Formes amorphes de Si et Al et estimation du rapport atomique des minéraux allophaniques (Herbillon, 1994). Présence d'allophane ou d'alluminosilicates amorphes ?**

Si les minéraux allophaniques présents dans les sédiments ne semblent pas devoir être mis en relation avec la présence de sols dérivés de roches volcaniques, il possible de les relier à la présence de sols podzoliques. En effet nous avons vu que ces minéraux sont souvent rencontrés dans les horizons Bh/Bs de sols podzoliques (Farmer, 1982). Cependant les allophanes y sont généralement alumineux (ratio molaire > 2,5), en très faible quantité et uniquement dans les horizons d'accumulation. On ne saurait alors imaginer que les amorphes rencontrés dans les sédiments proviennent de l'allophane et/ou de l'imogolite de ces niveaux.

Ainsi, la présence de ces allophanes ne s'explique pas à partir des pédogenèses constatées ou susceptibles de se développer sur le bassin versant. Cependant et de manière générale, les matériaux amorphes mal cristallisés sont des produits de transition entre des minéraux primaires et secondaires (Wada, 1989), ce qui suggère que ces minéraux reflètent le tout début de l'altération. On rencontre très classiquement ces minéraux dans les premières phases d'altération de cendres volcaniques, i.e. altération de roches finement divisées libérant par altération de grandes quantités d'aluminium et de silice qui se recombinent rapidement sous forme de minéraux cristallisés à courtes distances. Or l'altération des produits post-glaciaires présente une certaine analogie avec l'altération des cendres volcaniques.

En effet, lors du retrait des glaciers, les dépressions accumulent généralement des matériaux à granulométrie fine appelés « farines glaciaires » qui sont des matériaux issus de la désagrégation physique de la roche sous l'action de friction du glacier. Ces produits très finement divisés présentent une surface spécifique très importante et les premières hydrolyses des minéraux les plus altérables de ces assemblages sont susceptibles de libérer des quantités importantes d'aluminium, de silicium et de fer. Les produits amorphes rencontrés (de types minéraux allophaniques ou non) pourraient donc s'apparenter à ces premières phases d'altération des farines glaciaires.

Il est important ici de bien considérer que ces processus d'altération et d'évolution de ces farines glaciaires conduisant à la formation de ces produits amorphes pourraient avoir lieu d'une part sur le bassin versant mais potentiellement au sein des sédiments eux-mêmes. Cette évolution minéralogique correspondrait ainsi à un élément de la diagenèse précoce des sédiments. Quoi qu'il en soit la présence de ces minéraux constitue une surprise qui mérite des travaux plus approfondis tant au niveau méthodologique (réexamen de la sélectivité des extractions pédologiques, adaptations de ces méthodes pédologiques au contexte sédimentaire, méthodes complémentaires d'identification des matériaux amorphes) qu'au niveau de la connaissance des premières phases d'altération des produits de type farine glaciaire.

### *5.4.4 Etude des variations des spectres de terres rares*

En assumant que Ti est immobile et en prenant comme référence le matériau parental supposé non altéré, il est possible de mettre en évidence les gains et/ou les pertes de certaines fractions de REE. Les processus responsables des changements de l'abondance et du fractionnement des REE sont complexes. Nous postulons que parmi les facteurs dirigeant les gains/pertes et

les fractionnements, les processus d'altération des sols jouent un rôle majeur (cf. Chapitre 3). Néanoins, les études en milieu aquatique montrent que les caractéristiques physico-chimiques des phases de transport des REE (type, taille et concentration dans l'eau) entraînent un fractionnement (Andersson, 2006 ; Pourret, 2007). L'interprétation des REE dans les sédiments dans le but d'observer une évolution géochimique des sources est par conséquent très délicate.

La figure 5.14 présente les spectres de REE normalisés au matériau parental dans les différentes unités. On contacte que conformément au ratio ∑REE/Ti, l'abondance des REE est légèrement plus faible que celles du matériau parental (δ Elément < 1). Les spectres de REE sont relativement plats donc peu fractionnés ce qui suggère que les matériaux de l'unité 1 sont proches du substratum non altéré. De plus, comme pour les sédiments du lac du Thyl (Chapitre 4), les spectres présentent une anomalie positive en Europium suggérant que cet élément est plus sensible à la mobilisation ou qu'un artéfact analytique affecte les mesures. En effet, il est possible qu'une interférence de masse puisse se produire entre BaO et Eu sur la masse atomique 151 (Marc Steinmann, communication personnel). Les niveaux 443,5 et 390 cm, ayant préalablement été caractérisés comme étant riches en carbonates (Figure 5.8), présentent des spectres enrichis par rapport aux autres du même niveau. Dans l'unité de transition, l'abondance des REE augmente progressivement, les spectres demeurent relativement parallèles au matériau parental et l'anomalie positive en Eu toujours marquée. Les spectres de l'unité 2 sont généralement plus enrichis (δ Elément > 1) que les précédents. C'est à partir de cette unité qu'un fractionnement apparaît entre différentes fractions de REE. En effet, le fractionnement des REE intermédiaires augmente par rapport aux lourdes. Le fractionnement des REE légères comparé au fractionnement des lourdes diminue dans la partie basale (jusqu'à 270 cm) de l'unité et devient quasi-nul sur le haut de la séquence. L'anomalie négative en Ce devient plus marquée, à l'inverse l'anomalie positive en Eu est persistante.

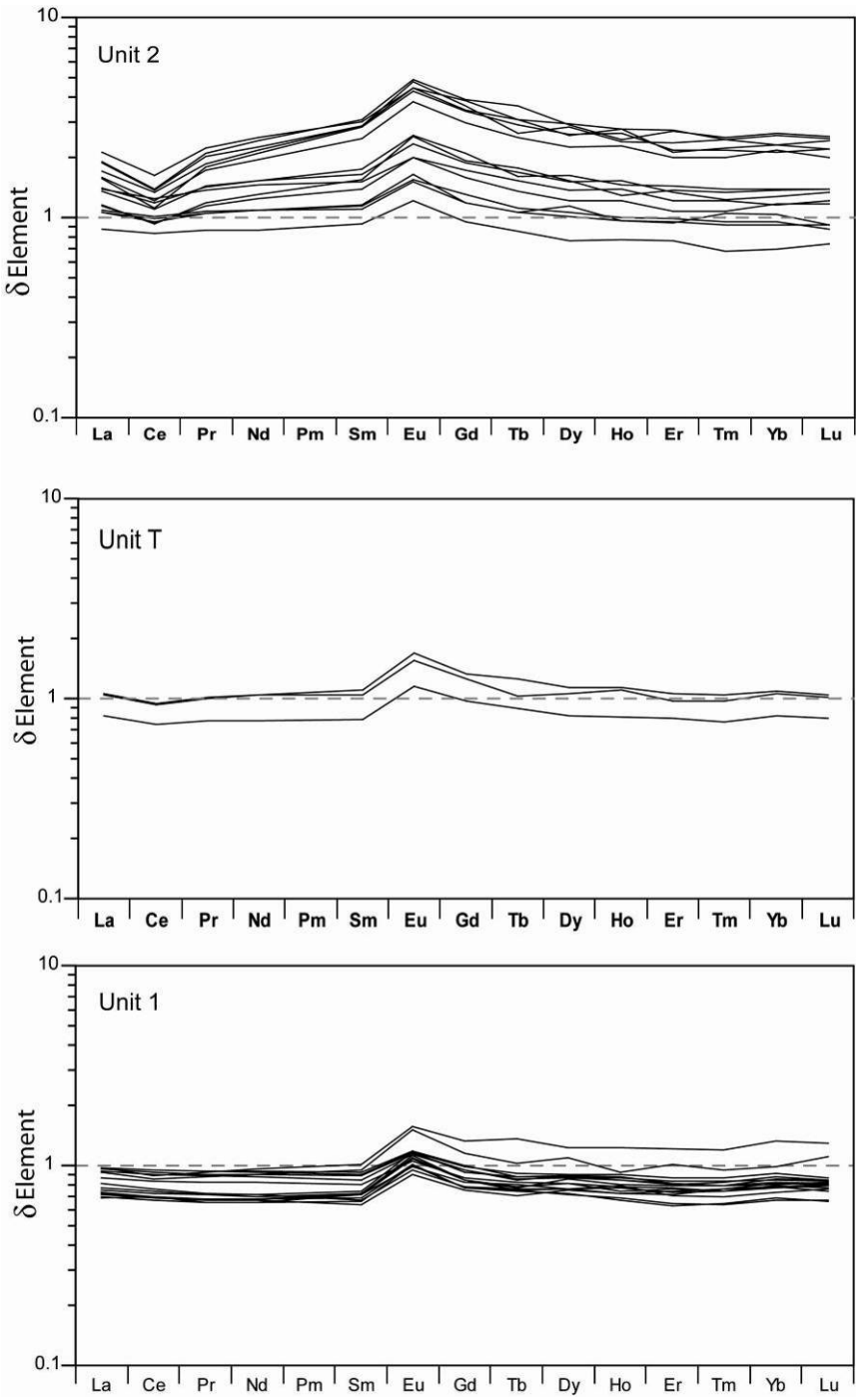



**Figure 5.14 Changement relatif de l'abondance en REE dans les unités des sédiments du lac du Loup. Ce changement est calculé en assumant que Ti reste immobile et que l'horizon le plus profond représente le matériau parental non altéré (MP) :** $\delta\text{Element} = \dfrac{\text{Element}_{\text{sediment}} / \text{Ti}_{\text{sediment}}}{\text{Element}_{\text{MP}} / \text{Ti}_{\text{MP}}}$ **(Chap. 3 ; Mourier et al. 2008)**

### *5.4.5 Synthèse des résultats sur l'évolution géochimique des sources*

Pour résumer, on observe que dans l'unité 1, les valeurs d'Al et Fe sont généralement plus importantes dans les sédiments que dans le substratum rocheux suggérant que ces éléments sont préférentiellement mobilisés. Cette interprétation est confirmée par la mise en évidence des formes amorphes de Al et Fe traduisant la présence de ces éléments sous une forme différente que celle des minéraux primaires, probablement des produits siliceux amorphes et/ou ferrihydrite dans le cas du Fer. Les valeurs du ratio ∑REE /Ti et les spectres de REE sont similaires voire inférieures à celles analysées dans le substratum. Cela suggère que les minéraux contenant des terres rares sont moins influencés par les processus d'altération durant cette période et mieux préservés dans les sols que Al et Fe. Il est aussi possible que les terres rares soit aussi affectées par les processus d'altération et qu'elles soient exportées hors du lac sous forme dissoutes ou colloïdales. Cette dernière hypothèse est difficile à argumenter sachant que la mobilisation des REE nécessite la présence d'acides organiques agressifs (Aubert et al., 2001) associée à un climat relativement chaud et humide. Or, les terrains récemment déglacés (qui correspondent aux sédiments de l'unité 1) sont des écosystèmes trop peu évolués pour permettre de réunir de telles conditions d'altération (Mathews, 1992).

Dans l'unité de transition, on observe une augmentation générale des ratios (Al, Fe et ∑REE) synchrone avec l'augmentation des formes liées à la matière organique (dans le cas de Al et Fe). De façon opposée, les formes amorphes diminuent jusqu'à des valeurs quasi nulles.

Les valeurs des rations Al/Ti, Fe/Ti et ∑REE/Ti de la partie basale de l'unité 2 (de 377 à 270 cm) atteignent leur maxima, ce qui suggère une augmentation de la mobilisation de ces éléments et une évolution géochimique des sources. Les fortes valeurs des formes secondaires liées à la matière organique suggèrent l'intensification des processus d'altération et de podzolisation dans cette période, par le biais d'acides organiques. Les spectres de REE sont aussi légèrement enrichis et fractionnés par rapport au substratum. L'abondance des REE intermédiaires (MREE) est plus importante comparée aux lourdes (HREE), ce qui suggère une mobilisation préférentielle des REE intermédiaires. A partir de 270 cm, Al et Fe diminuent jusqu'à obtenir des valeurs similaires (voir inférieur dans le cas de Fe) à celle mesurées sur le substratum. Le signal des formes d'Al complexés à la matière organique reste stable alors que celles liées au Fe diminuent de façon synchrone avec le ratio Fe/Ti. Ainsi, le

signal $Fe_p/Fe_{tot}$ apparaît expliquer les variations du ratio Fe/Ti sachant que 10 à 15% du Fer est complexé à la matière organique. Comme pour les ratios précédents, ∑REE/Ti diminue à partir de 270 cm, les spectres deviennent plus proches du substratum non altéré et le fractionnement des REE intermédiaires diminue. Cela suggère une diminution de la mobilisation des REE probablement due à des processus d'altération moins marqués.

### *5.4.6 Mise en place de la chronologie de l'enregistrement sédimentaire du lac du Loup*

L'établissement d'une chronologie robuste est essentiel dans le cadre des reconstitutions paléoenvironnementales (Ojala and Tiljander, 2003) mais aussi pour pouvoir comparer et corréler les résultats entre sites ou avec des archives différentes (Bennett, 1994). Plusieurs méthodes peuvent être appliquées pour la production d'un modèle âge/profondeur mais il n'y a encore que peu de procédures permettant de construire un modèle de façon standardisé. Il existe quand même quelques procédures statistiques permettant de produire des modèles âge/profondeur dont celui de Heegaard et al. (2005). L'originalité de cette procédure est qu'elle estime la variabilité inter-date (qu'on ne mesure jamais) en analysant l'erreur de prédiction du modèle d'âge (l'écart au modèle). Cela permet ainsi de calculer un intervalle de confidence en intégrant ces deux sources d'incertitudes (inter et intra dates). L'intérêt principal qui gouverne le choix de ce modèle est qu'il est facilement reproductible par un tiers en se procurant les dates calibrées (à 2σ) ainsi que les profondeurs d'échantillonnages. Le modèle numérique âge/profondeur a été réalisé suivant la procédure définie par (Heegaard et al., 2005) sur le logiciel libre et participatif *R* avec les dates préalablement calibrées OxCal 4.0 (Figure 5.3). Pour comparer ce modèle d'âge, un modèle d'âge linéaire a aussi été calculé supposant un taux de sédimentation constant entre les ruptures de pente des différents ajustements linéaires. Ce modèle ne tient pas compte des 2 dates ayant fait l'objet d'une modification majeure (rajeunissement de SacA-8348 et vieillissement de SacA-8349) lors de la calibration par OxCal 4.0. L'absence de mesures $^{14}C$ aux extrémités de l'enregistrement nous ont poussés à interpoler le modèle jusqu'aux limites de la séquence sédimentaire Loup B.

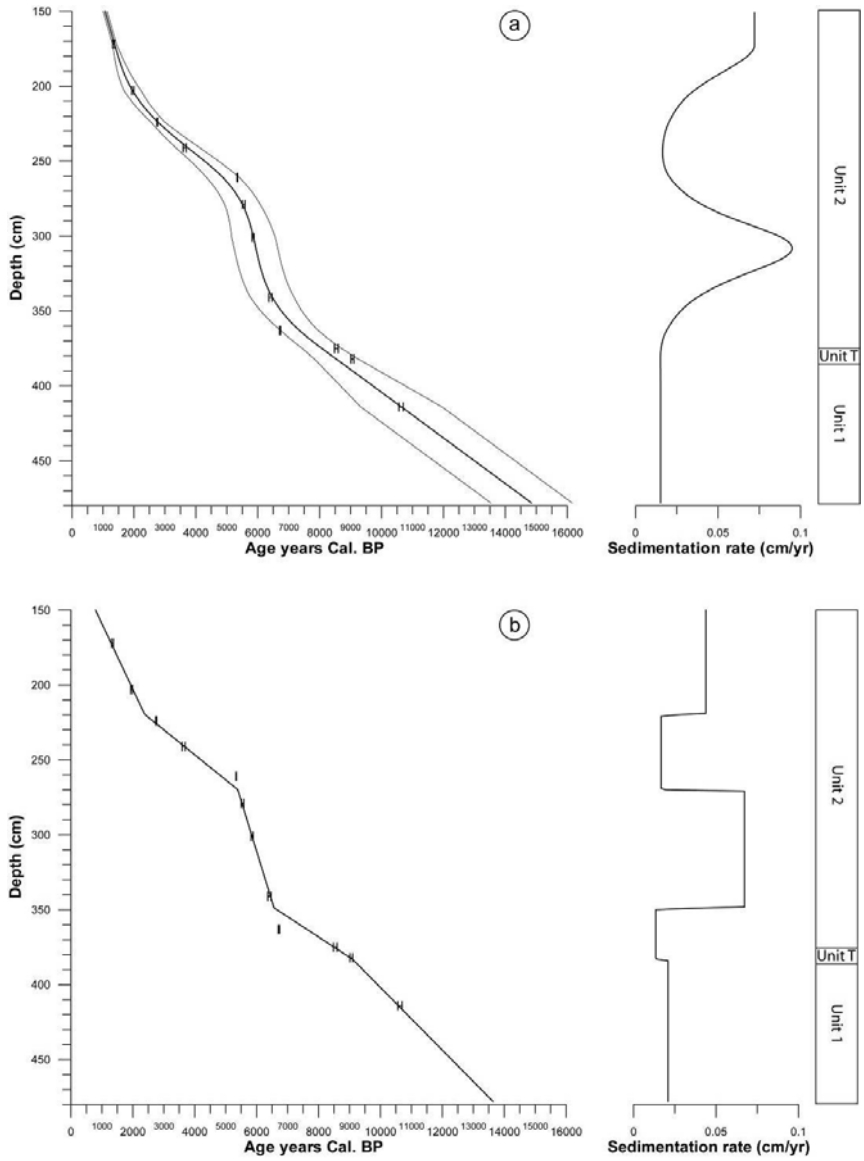



**Figure 5.15 Comparaison des différents modèles d'âge/profondeur et des taux de sédimentation calculés pour le lac du Loup en fonction des différentes unités. a) Modèle d'âge/profondeur effectué selon la méthode de régression à effet mixte définie par Heegaard et al. (2005). Les courbes grises représentent l'intervalle de confidence à 95%. b) Modèle d'âge/profondeur selon une interpolation linéaire par groupe de dates. Les dates ont été calibrées selon le modèle de dépôt de OxCal (v4.0) (*deposition model*, Bronk Ramsey, 2008).**

La comparaison des 2 modèles d'age/profondeur est présentée sur la figure 5.15. Le modèle calculé suivant la procédure de Heegaard (2005) propose en enregistrement s'étalant de 1000 à 15000 ans Cal. BP (Fig. 5.15a). Le taux d'accumulation sédimentaire (TAS) est relativement faible (< 1mm/an) mais montre des variations significatives. Le TAS de l'unité 1 est relativement constant, avec des valeurs moyennes de 0,015 cm.an$^{-1}$. A partir de l'unité de transition et dans la partie basale de l'unité 2, le TAS augmente significativement jusqu'à être maximal à 310 cm (0,094 cm.an$^{-1}$). Il diminue ensuite jusqu'à 0,016 cm.an$^{-1}$ dans la partie haute de l'unité 2. Concernant le modèle âge/profondeur construit selon la procédure linéaire

(Fig. 5.15b), les mêmes tendances générales sont observées à la différence près que les variations du TAS sont abruptes et irréalistes et que les maxima et minima sont moins extrêmes. Les modèles linéaires génèrent des TAS qui contraignent trop fortement des influx et produisent des changements de rythme des faits biologiques ou géochimiques incongrus.

Aucun âge $^{14}C$ n'a été mesuré sur la partie basale du sédiment (de 477 à 414). Il n'est donc pas surprenant que les deux modèles d'âge/profondeur extrapolés jusqu'à la base du sédiment prédisent un TAS constant. Par contre, suivant les modèles, le TAS varie dans cette partie. Il est plus important dans le cas de la procédure linéaire (0,021 cm/an) que dans celui de la procédure régression multiple (0,015 cm/an). Les résultats précédents montrent que des variations importantes se produisent dans la partie de cette unité (Figures 5.4, 5.8, 5.12, 5.13). Il sera donc nécessaire de faire analyser encore un ou deux autre(s) échantillon(s) pour obtenir des dates complémentaires et affiner le modèle âge/profondeur. Cependant, pour la discussion qui va suivre, le modèle d'âge selon la procédure de Heegaard et al. (2005) a été préféré sur les niveaux bien renseignés par l'échantillonnage $^{14}C$ (de 150 à 415 cm). La partie basale (477 à 414 cm) étant mal définie, nous étudierons les différents paramètres à l'aide des deux modèles de prédiction. Ainsi, le modèle âge/profondeur n'étant pas définitif, les paramètres seront présentés en profondeur de façon linéaire tandis d'un axe non linéaire décrira l'âge des niveaux.

## 5.5 Interprétations paléoenvironementales

### *5.5.1 Origine et nature des sédiments du lac du Loup*

Comme dans tout système lacustre, il est important de clairement dissocier l'origine des matériaux composant les sédiments en 2 groupes bien distincts ; les matériaux formés dans le lac (la fraction autochtone) et les matériaux issus des processus détritiques (la fraction allochtone). Dans la mesure du possible, les différentes analyses ont permis la mise en évidence de ces deux fractions. Comme pour le lac du Thyl, la fraction autochtone est caractérisée par de la silice biogénique (issue principalement des frustules de diatomées) et de la production de matière organique (gyttja). Il est aussi probable que les carbonates de calcium soient issus de précipitations autochtones. La fraction détritique est quant à elle composée majoritairement de minéraux primaires et secondaires et de phases intermédiaires dont le degré d'altération est variable.

#### 5.5.1.1 Unité 1 (13500 – 8800 années Cal. BP)

L'enregistrement sédimentaire de l'unité 1 débute entre 14500 et 13500 suivant les modèles âge/profondeur et se termine entre 9000 et 8500 ans Cal. BP (Figure 5.16). Les mesures de susceptibilité magnétique et d'infrarouge nous ont permis de différencier l'unité 1 en deux sous-unités ; l'une où les matériaux silicatés dominent (unité 1a) et l'autre caractérisée par des proportions importantes en matériaux carbonatés (unité 1b). La limite entre les sous-unités 1a et 1b est située entre 11000 et 10500 ans Cal. BP. Cette limite correspondrait grossièrement à la transition entre la fin de la période Tardiglaciaire et le début de l'Holocene.

Les constituants de l'unité 1a sont principalement des minéraux primaires, des silicates et des produits siliceux contenant de Al, Fe et Mg d'une taille comprise entre 7 et 15 µm et dont l'origine peut-être attribuée aux processus détritiques.

Les matériaux de l'unité 1b et le niveau 441 cm ont des compositions minéralogiques similaires mais se trouvent fortement dilués dans une matrice carbonatée (Figure 5.16). Ces carbonates de calcium pourraient théoriquement avoir deux types d'origine :

- Erosion mécanique de particules issues de substrat carbonaté du bassin versant

- Production au sein du lac à partir d'eaux riches en carbonate et en calcium par des processus biologiques et chimiques.

La première hypothèse doit être rejetée car les observations de terrain sur le bassin actuel et passé du lac du Loup ont montré l'absence de niveaux carbonatés dans les roches et formations superficielles affleurantes et à partir desquelles se développent les sols.

La seconde hypothèse suppose i) l'existence d'eaux chargées en carbonates et en calcium ii) des conditions favorables aux processus de production de carbonates à partir de ces eaux et de conservation de ces carbonates de calcium après production. La première condition est remplie dans le contexte étudié. En effet, les analyses des eaux profondes de la formation houillère effectuées dans le cadre de forages profonds pour le tunnel Lyon/Turin ont mis en évidence des concentrations fortes en bicarbonates et en sulfates (Gilles Ménard, communication personnelle) probablement liées aux formations sous-jacentes du sub-briançonnais caractérisées par des matériaux carbonatés et gypseux. De plus, des tufs (travertins) ont été observés sur les formations houillères : autour du site du Thyl et sur le chemin menant au lac du Loup (observation personnelle) ce qui atteste de la circulation d'eau chargée en carbonates et susceptible de précipiter rapidement sous la forme de calcite. Ainsi si les eaux de ruissellement des formations houillères sont plutôt acides, les eaux sub-superficielles et souterraines peuvent être localement très favorables à la précipitation de calcite.

Pour ce qui concerne le deuxième élément, rappelons que les facteurs favorisant la précipitation de carbonates (i.e. la réaction $Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3+CO_2+H_20$) sont la température, l'évaporation, l'agitation de l'eau (favorisant le dégazage), la respiration des organismes et la photosynthèse de certains végétaux (Freytet et Verrecchia, 2008). Nous devons donc supposer que des situations réunissant au moins en partie ces conditions ont été observées pendant ces périodes soit ponctuellement vers 12500-12000 ans B.P. et pendant une longue période entre 10500 et 8800 ans B.P. Par ailleurs, la période concernée appartient à celle du Dryas récent et est connue pour ces faibles températures et précipitations dans les Alpes. Il n'est donc pas improbable qu'une diminution du niveau de lac ait favorisée l'augmentation des concentrations en substances dissoutes au sein de la colonne d'eau. Une concentration accrue en substances dissoutes dans la colonne d'eau pourrait conduire à la production et précipitation des carbonates.

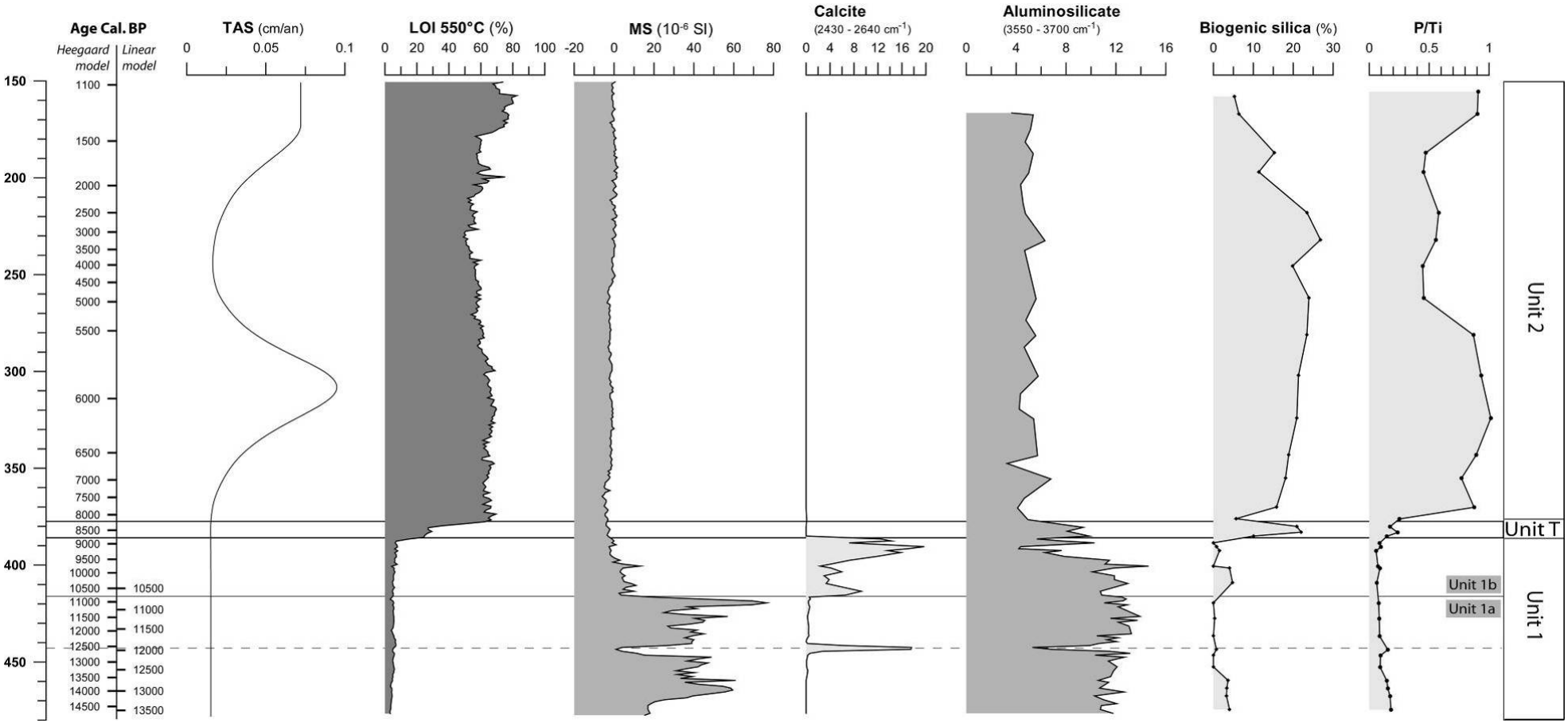



**Figure 5.16 Présentation des différents paramètres définissant les principaux constituants des sédiments de la séquence Loup B. Les données sont présentées en profondeur sur un axe linéaire alors que les graduations de l'axe des ages sont dépendantes du taux d'accumulation sédimentaire.**

#### 5.5.1.2 Unité de transition

L'unité de transition (8800 – 8200 ans cal. BP) est marquée par l'augmentation des constituants autochtones (matière organique et silice biogénique) au détriment des matériaux détritiques (Figure 5.16). Cette période d'environ 600 ans correspond donc à une période de réduction des apports détritiques du bassin versant au profit de la production autochtone mais également à la disparition des carbonates dans le sédiment.

#### 5.5.1.3 Unité 2 (8200 – 1100 ans cal. BP)

Dans l'unité 2, les sédiments accumulés sont principalement issus de la production végétale et animale autochtones. En effet, la gyttja est une boue sédimentaire riche en éléments nutritifs, constitués surtout de débris de plancton, de plantes, d'animaux et de vases (Hansen, 1959). Elle se dépose dans l'eau à l'état finement divisée. A ces dépôts s'ajoutent des constituants minéraux issus du bassin versant. Même si les apports détritiques sont très faibles durant cette période, il apparaît possible obtenir une information sur l'état d'altération de ces particules. Ainsi, cette période est caractérisée par des matériaux plus altérés en proportion mais fortement dilués par la production végétale autochtone (Figure 5.16). De plus, l'absence de matériaux exotiques ou de matériaux n'étant pas issus des roches du bassin versant indique que la contribution éolienne est minoritaire. Dans le détail, il est possible de diviser cette période en 2 sous-périodes. La période 8200 à 5000 ans cal. BP est caractérisée par l'augmentation significative du taux de sédimentation (TAS) synchrone avec le ratio P/Ti et secondairement avec la silice biogénique. Durant cette période, la production végétale est plus importante. L'augmentation des valeurs de silice biogénique révèle une modification significative des apports des sédiments du lac du Loup. Ce bloom de silice biogénique constituant (entre autres) le squelette des diatomées, des radiolaires et les spicules d'hyalosponges, met en évidence la mise en place de processus d'eutrophisation dans le lac. D'après les photographies effectuées au microscope électronique à balayage., la majeure partie de la silice biogénique détectée aurait pour origine les frustules de diatomées. Par ailleurs, l'augmentation de l'abondance des diatomées traduirait aussi une augmentation des formes assimilables de Silice (notamment de l'acide silicique, $H_4SiO_4$), résultant probablement de l'altération chimique accrue des sols.

Par la suite, la période 5000 – 1100 ans cal BP est caractérisée par une baisse du TAS et des indicateurs de production biologique (silice biogénique et le ratio P/Ti) (Figure 5.16).

### *5.5.2 Marqueurs d'évolution des sols et pédosignatures*

#### 5.5.2.1 Unité 1 (13500 – 8800 ans cal. BP)

Le fractionnement des REE est quasi-nul dans l'unité 1 (Gd/Er ~ 1 et Er/La ~ 1), tout comme celui du matériau parental (Figure 5.17). Les REE sont donc présentes dans les minéraux primaires n'ayant pas ou peu été affectés par les processus d'altération ou de diagenèse du sédiment. On observe que les concentrations sont même inférieures à celles rencontrées dans le matériau parental (Figure 5.17), ce qui met en évidence que les REE ne sont pas préférentiellement mobilisées durant cette période. Les formes complexées à la matière organique sont quasi-absentes de la séquence (0,5 % et 3% de l'Al et Fe total, respectivement). En revanche, on note l'abondance des formes amorphes de Fe et Al (jusqu'à 7% de l'Aluminium total et 40% du Fer total) pouvant être interprétés comme des produits siliceux amorphes (ou minéraux de type allophanique). Ces produits sont considérés comme des stades précoces d'altération des farines glaciaires.

Au bilan, les pédosignatures révèlent la présence de sols très peu altérés sur le bassin versant et encore fortement marqués par le contexte post-glaciaire. Ces terrains récemment déglacés sont constitués d'un résidu de matériaux fragmentés par les forces de frictions du glacier. Ces matériaux fraîchement mis en contact avec l'atmosphère et les précipitations ont donc une surface spécifique plus importante que le substratum sous-jacent. Les processus d'altération semblent pouvoir être particulièrement actifs sur un tel substrat. En effet, les premières espèces herbacées peuvent arriver très précocement suite au retrait des glaciers (moins de trois ans suffisent selon Matthews (1992)) et avoir pour conséquence la production d'acides organiques capables de produire un début d'altération. Mais parmi les processus particulièrement importants, des phénomènes d'oxydation des minéraux primaires ont pu se produire et avoir pour conséquence une rapide évolution géochimique et minéralogique des sols sous l'effet d'acides minéraux. Dans notre contexte, le substratum de la zone d'étude est constitué de roches sédimentaires (houiller du briançonnais) dont certains matériaux ont sédimenté à l'état réduit. Ces minéraux comme la pyrite ($FeS_2$), abondant dans le substrat, peuvent au contact de l'atmosphère s'oxyder et libérer des produits acides (acides sulfuriques dans le cas de la pyrite selon la réaction $4\ FeS_2 + 14\ H_2O + 15\ O_2 \rightarrow 4\ FE(OH)_3 + 8\ H_2SO_4$) capables d'hydrolyser les minéraux primaires les moins résistants. Ce processus pourrait expliquer une altération précoce des minéraux silicatés primaires (muscovite et biotite), des

transformations des phyllosilicates présents à l'origine dans les roches (Illite, Chlorite) et la néoformation de silicates amorphes (gels et produits de type allophaniques contenant Al, Fe et Mg). Il en résulterait par ailleurs une très forte acidification du milieu (Stumm et Morgan, 1981 ; Martin et al., 2008). Ainsi la première phase de pédogenèse sur ces substrats post-glaciaires finement divisés correspondrait à une altération géochimique à base d'acides minéraux.

Toujours dans cette période, mais à partir de 10500 et jusqu'à 8800 ans cal. BP (unité 1b), on observe le même type de marqueurs d'évolution des sols mais la présence de carbonates dans les sédiments. Nous avons écarté la possibilité d'apport de ces carbonates sous forme particulaire à partir du bassin-versant. Outre l'influence du climat, l'apparition puis la disparition de ces carbonates pourraient nous renseigner sur des aspects du fonctionnement pédologique. Après les premières phases d'altération mettant en jeu des acides minéraux, on peut supposer que les sols génèrent des flux de $Ca^{2+}$ et $HCO_3^-$ (issus de la dissolution de la calcite) qui précipitent dans le lac. De la même manière, la disparition des carbonates vers 8800 ans cal. BP, traduirait de nouveaux changements de conditions physico-chimiques dans le lac, probablement dus à l'acidification générale du bassin versant.

#### 5.5.2.2 Unité de transition et unité 2 (8800 – 1100 ans cal. BP)

Outre la disparition des carbonates déjà évoquée, on observe à partir de 8800 ans cal. BP des modifications importantes concernant les pédosignatures. Le ratio Gd/Er augmente alors que le ratio Er/La exprime une tendance constante (Gd/Er > 1 et Er/La ~ 1). L'augmentation du ratio Gd/Er met en évidence l'accumulation préférentielle des REE intermédiaires par rapport aux REE lourdes (Figure 5.17). La mobilité des REE est principalement contrôlée par deux facteurs : les conditions climatiques contrôlant l'altération chimique et la stabilité des minéraux contenant des REE. On peut donc penser que l'accumulation préférentielle de ces REE intermédiaires indiquerait qu'elles résident dans des minéraux plus facilement altérables et que les processus d'altération sont plus importants dans cette période. Par ailleurs, l'augmentation significative des proportions d'Al et de Fe complexées à la matière organique (respectivement $Al_p$ et $Fe_p$) dans l'unité 2 marque une transition dans les processus d'altération intervenant dans le bassin versant.

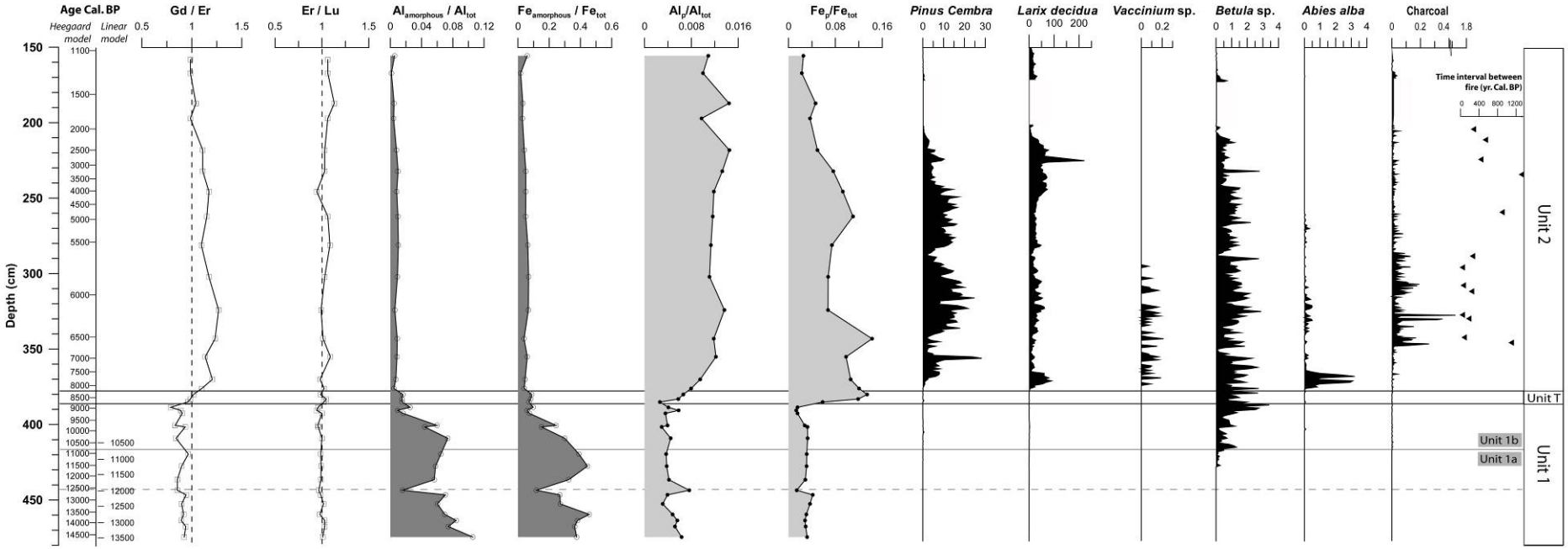



**Figure 5.17 Présentation des différents paramètres géochimiques comparés aux influx de macrorestes (nb. cm-2yr.-1) de quelques espèces arboricoles et aux influx de charbons (mm2/cm2/yr). Gr/Er représente le fractionnement entre les REE intermédiaires et les REE lourdes et Er/Lu représente le fractionnement au sein des REE lourdes. Les triangles noirs représentent l'intervalle de temps entre les feux. La méthode statistique de reconstruction des feux est détaillée chapitre 4 (Mourier et al., submitted)**

En effet, l'augmentation de ces formes d'Al et Fe complexées à la matière organique (au détriment des formes amorphes) marque très clairement le début de processus d'altération par acido-complexolyse, processus caractéristique de la podzolisation. Cette évolution est synchrone de l'apparition dans les macrorestes de pins cembro, de mélèzes et de myrtilles (Blarquez et al., sous presse), espèces classiquement associées à l'étage sub-alpin à des environnements acides. Contrairement à ce qui est observé sur le site du Thyl, les feux sont concentrés surtout entre 7650 et 2150 ans Cal. BP (14 feux ; intervalle médian : 180 ans, Carcaillet et al., sous presse) et n'entraînent pas de modification des pédosignatures, de composition de la végétation ou plus généralement de l'écosystème lui-même. La concentration de feux la plus importante est observée entre 6550 et 5650 ans Cal. BP (8 événements).

A partir de 4500 ans Cal. BP et jusqu'au début de l'enregistrement, le ratio Gd/Er diminue indiquant des conditions d'altération chimique moins agressives. Par contre, les REE lourdes ne montrent pas de fractionnements ni de pertes ou enrichissements par rapport au matériau parental. Les formes complexées à la matière organique sont toujours abondantes bien que $Fe_p$ diminue sur le haut de la séquence. La podzolisation reste le processus pédogénétique majeur mais nos données nous amènent à proposer un ralentissement dans l'expression du processus.

### *5.5.3 Synthèse des données et modèle d'évolution de l'écosystème : sols, végétation, climat*

A partir de notre enregistrement et des informations complémentaires sur les transformation de la couverture végétale et sur les grandes périodes climatiques, nous proposons le modèle suivant de dynamique de l'écosystème (sol et végétation) en lien avec la dépression lacustre (Figure 5.18).

Selon les modèles d'âge, l'enregistrement sédimentaire du lac du Loup commence entre 14 500 et 13 500 ans Cal. BP ce qui correspond à la période de réchauffement du Tardiglaciaire (Bolling/Allorod). Avant cette période, la position de ligne d'équilibre des glaciers est évaluée à environ 2200 à 2300 m, suivant l'exposition (Sylvain Couterand, communication personnelle). Le site du Loup étant sur un versant NE il est possible qui ait été encore englacée jusqu'à 14 500 cal. BP. Le début de l'enregistrement du lac du Loup correspondrait donc grossièrement au retrait de ces glaciers.

La période 13 500 – 11 000 ans cal. BP (Unité 1a) est caractérisée par l'accumulation de dépôts de matériaux issus du bassin versant (allochtone). Durant environ 2500 ans, les processus détritiques sont prépondérants (Figure 5.18). La quasi-absence de résidus de matières organiques végétales dans les sédiments indique la faible importance de la production végétale à cette période. On peut donc penser à une période froide, où les conditions climatiques restent difficiles pour l'installation d'une couverture végétale continue, bien que des arbres (mélèzes, bouleaux, pins) aient été présents à quelques mètres du lac du Loup (Blarquez et al., sous presse). Cette période qui correspond au Dryas récent, est connue dans la littérature comme une période interglaciaire froide avec de faibles précipitations. Les sols ne sont pas ou peu présents et constituent une couverture de type lithosols ou regosols. Pourtant, on détecte par la géochimie une altération des produits du détritisme glaciaire avec l'apparition de silicates amorphes qui pourrait notamment être liés à la production d'acides minéraux par oxydation de minéraux primaires dont la pyrite.

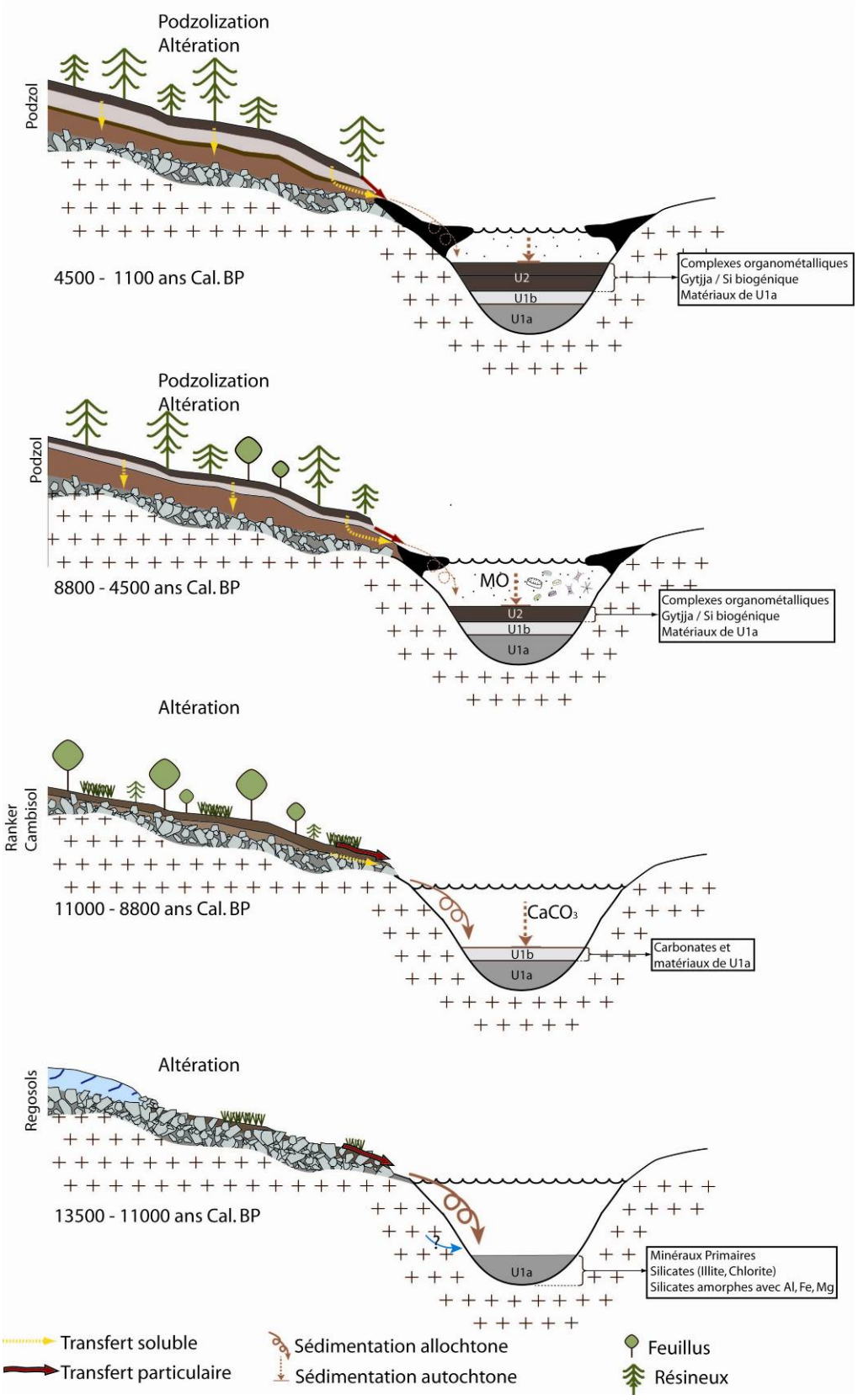



**Figure 5.18 Scénario d'évolution des sols et de la végétation du site du Loup en lien avec les flux sédimentaires du lac.**

À partir de 11 000 ans cal. BP (Unité 1b), c'est-à-dire dès le début de l'Holocène, et jusque vers 8800 ans cal. B.P, soit pendant tout le préboreal et le boreal des palynologues (chronologie de Firbas), on observe toujours les mêmes matériaux en provenance du bassin versant mais aussi la présence d'une matrice de carbonate de calcium. La nature des carbonates est interprétée comme liée au réchauffement des températures au début de l'Holocene (von Grafenstein et al. 1999; Davis et al. 2003). Bien qu'encore peu altérés, les sols se développent progressivement mais les flux détritiques restent importants dans le bassin versant. Les premiers boisements de bouleaux s'établissent avec quelques conifères, comme *Pinus mugo*, *P. cembra*, *Larix decidua* et même *Abies alba* (Blarquez et al., sous presse).

Dès 8800 ans cal. BP (c'est-à-dire à la transition Boréal/Atlantique), l'augmentation généralisée des températures (Davies et al. 2003) et du volume des précipitations offre des conditions favorables à l'expansion des forêts de pins cembro et de mélèzes à sous-bois de *Vaccinium* sp. qui s'installent durablement (cf figure 5.17).Ces essences d'arbres produisent des acides organiques qui vont augmenter l'intensité de l'altération et initier les processus d'acido-complexolyse, caractéristiques de la podzolisation. Des sols podzoliques, puis de véritables podzols se développent sur la zone sub-alpine des bassins versants (Figure 5.18). L'acidification du milieu modifie le fonctionnement du système lacustre avec des conditions qui deviennent défavorables à la production et à la conservation des carbonates. Cependant les conditions de production autochtone restent très favorables avec de grandes quantités de silice biogénique et une très forte accumulation de matières organiques: le taux d'accumulation sédimentaire est maximal.

En détail, trois périodes peuvent être caractérisées à partir de 8800 ans cal. BP :

- La période transition (8800 Cal B.P. – 8200 Cal B.P.) voit la mise en place de ce système avec encore cependant des flux détritiques importants. A partir de 8800 ans Cal B.P. les flux détritiques deviennent très faibles. Cette baisse généralisée des flux érosifs est mise en relation avec i) l'expansion de la forêt avec des podzols bien en place et ii) probablement l'atterrissement progressif de la dépression par colonisation de la végétation de la bordure nord du lac conduisant à la réduction du bassin versant dans les limites qu'il occupe aujourd'hui (Figure 5.1).

- L'unité 2 (8000 – 4500 ans Cal. BP) correspond à la période Atlantique caractérisée par un climat plus chaud et humide qu'actuellement et est caractérisée comme l'Optimum Climatique (OP) ou Maximum Thermique de l'Holocène (Berger, 1992 ; Magny, 1995). Les processus de podzolisation et d'altération deviennent plus marqués et sont associés au développement d'une forêt très productive. Par ailleurs, l'augmentation de la productivité végétale (gyytja) dans le lac explique en partie les forts taux d'accumulation sédimentaire observés dans cette période (Figure 5.15a). C'est aussi la période maximale d'occurrence des feux dont la fréquence est semblable à celle des autres sites de la vallée. Cela suggère un forçage naturel comprenant une biomasse combustible importante et un climat favorable (Carcaillet et al., sous presse). Cependant cette augmentation ne semble pas modifier considérablement le fonctionnement de l'écosystème, à l'inverse de ce qui a été observé dans le site du Thyl (chapitre. 4), puisque l'on n'observe pas de liens entre l'histoire des feux et la composition de la végétation. Au lac du Loup, la fréquence des feux n'a jamais atteint celle du lac du Thyl observée vers 6700 cal BP (4 feux en 140 ans).

- Enfin à partir de 4500 (pendant la deuxième partie du subboréal) puis pendant la première partie du subatlantique, le système semble se stabiliser avec une réduction (i) des matériaux bioproduits dans le lac (gyttja et silice biogénique) (ii) de la podzolisation et (iii) de la productivité des arbres. Ces éléments nous semblent à rapprocher au facteur climatique (diminution des températures et des pluviométries). Durant cette période, l'écosystème est en général moins productif mais stable ce qui permet au facteur temps de pleinement s'exprimer.

## 5.6 Conclusion et perspectives

L'enregistrement sédimentaire étudié semble donc au final être très cohérent avec les grandes périodes bio-climatiques connues dans les Alpes du Nord depuis 12 000 ans. Notre hypothèse initiale (un site peu perturbé par des activités anthropiques précoces) semble donc en partie validée. Nous avons ainsi pu mettre en évidence une succession pédologique commençant par les sols peu évolués du retrait glaciaire jusqu'aux sols podzoliques observés aujourd'hui. On note cependant que la mise en place d'une forêt de résineux productive associée à des sols podzoliques peut être rapide voir brutale (Unité de transition entre 8800 et 8200 ans Cal. BP) en réponse à des conditions climatiques plus favorables. Les grandes phases de cette séquence semblent donc au final très liées aux grandes périodes climatiques

holocènes et aux grandes fluctuations de végétation. Notre histoire des sols constitue alors la pièce manquante entre climat et végétation.

Il reste que de très nombreuses questions demeurent non résolues ou mériteraient un éclaircissement sur cette séquence. Outre les questions relatives à l'utilisation de méthodes et d'indicateurs pédologiques en contexte sédimentaire, il nous semblerait nécessaire de comprendre :

- la signification du niveau carbonaté ponctuel (en fait quelques centimètres), daté vers 12 500 ans cal. B.P.
- la nature et l'origine exacte des composés amorphes des niveaux les plus anciens
- le rôle des événements ponctuels (feux, avalanches) sur la couverture pédologique.

On peut regretter l'absence de données géochimiques sur la partie la plus récente de l'enregistrement sédimentaire. Nous n'avons ainsi aucune information géochimique sur l'effet des modifications climatiques depuis 1000 ans (*à priori* pas d'enregistrement du petit âge glaciaire ni du réchauffement climatique récent). De la même façon, l'influence des activités humaines attestées à partir du Moyen Age et jusqu'aux années 1950 (Feltgen-Didier, 1998) n'a pas pu être mise en évidence dans notre étude. Néanmoins, les descriptions de paléo-végétation (Blarquez et al., sous presse) montrent une diminution drastique du rythme d'accumulation des macrorestes arboricoles dans les sédiments. Elles soulignent également la raréfaction de *Pinus cembra* au seul bénéfice de *Larix decidua*, mais aussi un accroissement de l'abondance des restes herbacés.

## 5.7 Références

Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), 1978. Recommendations on Uniform Color Spaces, Color Differences, and Psychometric Color Terms. Calorimetry CIE, Paris Suppl. no. 2 to Publication no. 15.

Andersson, K., Dahlqvist, R., Turner, D., Stolpe, B., Larsson, T., Ingri, J. and Andersson, P., 2006. Colloidal rare earth elements in a boreal river: Changing sources and distributions during the spring flood. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(13): 3261-3274.

Arnaud, F., 2005. Discriminating the fingerprints of bio-induced and detrital sedimentary processes in particle size distribution spectra of hard water lake sediments. Journal of Paleolimnology, 34(4): 519 -526.

Artz, R.R.E., Chapman, S.J., Jean Robertson, A.H., Potts, J.M., Laggoun-Défarge, F., Gogo,

S., Comont, L., Disnar, J.-R. and Francez, A.-J., 2008. FTIR spectroscopy can be used as a screening tool for organic matter quality in regenerating cutover peatlands. Soil Biology and Biochemistry, 40(2): 515-527.

Aubert, D., Stille, P. and Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(3): 387-406.

Baldock, J.A. and Nelson, P.N., 2000. Soil organic matter. In: M.E. Sumneret al. (Ed.), Handbook of Soil Science. CRC Press, Boca Raton, U.S.A, pp. B25-B84.

Balsam, W.L. and Beeson, J.P., 2003. Sea-floor sediment distribution in the Gulf of Mexico. Deep-Sea Res., Part 1, Oceanogr. Res. Pap. 12: 1421–1444.

Balsam, W.L., Damuth, J.E. and Schneider, R.R., 1997. Comparison of shipboard vs shore-based spectral data from Amazon Fan cores: implications for interpreting sediment composition. Ocean Drill. Program Sci., 155: 193–215.

Balsam, W.L. and Deaton, B.C., 1991. Sediment dispersal in the Atlantic Ocean: evaluation by visible light spectra. Rev. Aquat. Sci., 4: 411–447.

Balsam, W.L. and Deaton, B.C., 1996. Determining the composition of Late Quaternary marine sediments from NUV, VIS, and NIR diffuse reflectance spectra. Mar. Geol., 134: 31–55.

Balsam, W.L., Deaton, B.C. and Damuth, J.E., 1998. The effects of water content on diffuse reflectance spectrophotometry studies of deepsea sediment cores. Marine Geology, 149(1-4): 177–189.

Bennett, K.D., 1994. Confidence intervals for age estimates and deposition times in late-Quaternary sediment sequences. The Holocene, 4(4): 337-348.

Berger, A., 1992. Le climat de la Terre. De Broeck University, 479 pp.

Birks, H.H. and Birks, H.J.B., 2000. Future uses of pollen analysis must include plant macrofossils. Journal of Biogeography, 27(1): 31-35.

Blarquez, O., Carcaillet, C. and Mourier, B., sous presse. Une forêt subalpine à mélèze dominant dans un vallon avalancheux : 9000 ans d'histoire par l'analyse des macrorestes végétaux d'un lac de Maurienne. Trav. Sci. Parc. Nat. Vanoise.

Bronk Ramsey, C., 1995. Radiocarbon calibration and analysis of stratigraphy: The OxCal program. Radiocarbon, 37(2): 425-430.

Bronk Ramsey, C., 2001. Development of the radiocarbon calibration program OxCal. Radiocarbon, 43: 355-363.

Bronk Ramsey, C., 2008. Deposition models for chronological records. Quaternary Science Reviews, 27(1-2): 42-60.

Brown, D.J., Shepherd, K.D., Walsh, M.G., Dewayne Mays, M. and Reinsch, T.G., 2006. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. Geoderma, 132(3-4): 273-290.

Carcaillet, C., Ali, A.A., Blarquez, O., Genries, A., Mourier, B. and Bremond, L., sous presse. Spatial variability of fire history in subalpine forests: from natural to cultural regimes. Ecoscience.

Chamayou, H. and Legros, J.P., 1989. Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. Presses Universitaires de France, Paris, 593 pp.

Cocozza, C., D'Orazio, V., Miano, T.M. and Shotyk, W., 2003. Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. Organic Geochemistry, 14(1): 49-60.

Contini, L. and Lavarelo, Y., 1982. Le pin cembro. Pinus cembra. Répartition, écologie, sylviculture et production. INRA, Paris, 197 pp.

Cornu, S., Lucas, Y., Lebon, E., Ambrosi, J.P., Luizão, F., Rouiller, J., Bonnay, M. and Neal,

C., 1999. Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. Geoderma, 91(3-4): 281-295.

David, F., 2001. Etablissement des étages de végétation holocène: vers la modélisation complète d'un massif. C.R. Acad. Sci. Paris, life sciences, 324: 273-278.

Davis, B.A.S., Brewer, S., Stevenson, A.C. and Guiot, J., 2003. The temperature of Europe during the Holocene reconstructed from pollen data. Quaternary Science Reviews, 22(15-17): 1701-1716.

Deaton, B.C. and Balsam, W.L., 1991. Visible spectroscopy - a rapid method for determining hematite and goethite concentration in geological materials. J. Sediment. Petrol., 61: 628–632.

Debret, M., Desmet, M., Balsam, W., Copard, Y., Francus, P. and Laj, C., 2006. Spectrophotometer analysis of Holocene sediments from an anoxic fjord: Saanich Inlet, British Columbia, Canada. Marine Geology, 229(1-2): 15-28.

Farmer, V.C., 1974. The infrared spectra of minerals. Mineralogical society monograph 4. Mineralogicla society, London, 527 pp.

Farmer, V.C., 1982. Significance of the presence of allophane and imogolite in Podzol Bs horizons for podzolisation mechanisms : a review. Soil Science Plant. Nutr., 28: 571-578.

Freytet, P. and Verrecchia, E., 2008. Formations superficielles consolidées. In: Y. Dewolf and G. Bourrié (Editors), Les formations superficelles. Genèse - Typologie - Classification - Paysages et environnements - Ressources et risques. Ellipses, Paris, pp. 896.

Garcin, Y., Williamson, D., Bergonzini, L., Radakovitch, O., Vincens, A., Buchet, G., Guiot, J., Brewer, S., Mathé, P.-E. and Majule, A., 2007. Solar and anthropogenic imprints on Lake Masoko (southern Tanzania) during the last 500 years. Journal of Paleolimnology, 37(4): 475-490.

Groleau, A., 2000. Précipitation de calcite, sédimentation et cycle du phosphore dans un lac alpin. Etude du lac du Bourget. PhD Thesis. Ecole nationale des ponts et chaussées, Paris, FRANCE. 270 pp.

Hansen, K., 1959. The terms Gyttja and Dy. Hydrobiologia, 13(4): 309-315.

Heegaard, E., Birks, H.J.B. and Telford, R.J., 2005. Relationships between calibrated ages and depth in stratigraphical sequences: an estimation procedure by mixed-effect regression. The Holocene, 15(4): 612-618.

Heiri, O., Lotter, A.F. and Lemcke, G., 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. Journal of Paleolimnology, 25(1): 101-110.

Herbillon, A.J., 1994. Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques. In: P. Duchaufour and B. Souchier (Editors), Pédologie - 2. Constituants et propriétés du sol. Masson, Paris, pp. 17-45.

Ingri, J., Widerlund, A., Land, M., Gustafsson, O., Andersson, P. and Ohlander, B., 2000. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. Chemical Geology, 166(1-2): 23-45.

Jowsey, P.C., 1966. An improved peat sampler. New Phytologist, 65(245-248).

Le Riche, H.H., 1968. The location of trace elements in sedimentary rocks and in soils derived from them. Rep. Welsh Soils Disc, Group 9: 17–30.

Le Riche, H.H. and Weir, A., 1963. A method of studying trace elements in soil fraction. Journal of Soil Science, 14: 225–235.

Magny, M., 1995. Une histoire du climat. Errance Ed., 176 pp.

Martín, F., García, I., Díez, M., Sierra, M., Simon, M. and Dorronsoro, C., 2008. Soil alteration by continued oxidation of pyrite tailings. Applied Geochemistry, 23(5): 1152-1165.

Mathews, J.A., 1992. The ecology of recently glaciated terrain. Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 326 pp.

McKeague, J.A., Brydon, J.E. and Miles, N.M., 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35: 33–38.

Mourier, B., Poulenard, J., Chauvel, C., Faivre, P. and Carcaillet, C., 2008. Distinguishing subalpine soil types using extractible Al and Fe fractions and REE geochemistry. Geoderma, 145(1-2): 107-120.

Nomade, J., 2005. Chronologie et sédimentologie du remplissage du lac d'Annecy depuis le Tardiglaciaire: Implications paléoclimatologiques et paléohydrologiques. PhD Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble 1. 187 pp.

Nordstrom, D.K., 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: J.A. Kitrick, D.S. Fanning and L.R. Hossner (Editors), Acid Sulfate Weathering. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI, pp. 37–56.

Ojala, A.E.K. and Tiljander, M., 2003. Testing the fidelity of sediment chronology: comparison of varve and paleomagnetic results from Holocene lake sediments from central Finland. Quaternary Science Reviews, 22(15-17): 1787-1803.

Pansu, M. and Gautheyrou, J., 2003. L'analyse du sol minéralogique, organique et minérale. Springer, France, Paris, 993 pp.

Parfitt, R.L. and Wilson, A.D., 1985. Estimation of allophane and halloysite in three sequences of volcanic soils, New Zealand. Catena Supplement, 7: 1-8.

Peinerud, E.K., Ingri, J. and Ponter, C., 2001. Non-detrital Si concentrations as an estimate of diatom concentrations in lake sediments and suspended material. Chemical Geology, 177(3-4): 229-239.

Poulenard, J. and Herbillon, A., 2000. Sur l'existence de trois catégories d'horizons de référence dans les andosols. C.R. Acad. Sci. Paris, 331: 651-657.

Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G. and Dia, A., 2007. Rare earth elements complexation with humic acid. Chemical Geology, 243(1-2): 128-141.

Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Bertrand, C., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S., Bronk Ramsey, C., Reimer, R.W., Remmele, S., Southon, J.R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., Van der Plicht, J. and Weyhenmeyer, C.E., 2004. IntCal04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0-26 Cal Kyr BP. Radiocarbon, 46: 1029-1058.

Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981. Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. John Wiley & Sons, New York.

Van Welden, A., 2007. Enregistrements sédimentaires imbriqués d'une activité sismique et de changements paléoenvironnementaux. Etude comparative de différents sites : Golfe de Corinthe (Grèce), Lac de Shkdora (Albanie/Monténégro) et Golfe de Cariaco (Vénézuéla). PhD Thesis, LGCA, Université de Savoie, le Bourget du Lac. 293 pp.

Viscarra-Rossel, R.A., Walvoort, D.J.J., McBratney, A.B., Janik, L.J. and Skjemstad, J.O., 2006. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. Geoderma, 131: 59-75.

Vogel, H., Rosén, P., Wagner, B., Melles, M. and Persson, P., 2008. Fourier transform infrared spectroscopy, a new cost-effective tool for quantitative analysis of biogeochemical properties in long sediment records. Journal of Paleolimnology.

von Grafenstein, U., Erlenkeuser, H., Brauer, A., Jouzel, J. and Jonhsen, S.J., 1999. A Mid-European decadal isotope-climate record from 15500 to 5000 years BP. Science, 284: 1654–1657.

Wada, K., 1989. Allophane and imogolite. In: J.B. Dixon and S.B. Weed (Editors), Minerals in soil environments. SSSAJ, Madison, Wisconsin, USA, pp. 1051-1081.

Zimmermann, M., Leifeld, J. and Fuhrer, J., 2007. Quantifying soil organic carbon fractions by infrared-spectroscopy. Soil Biology and Biochemistry, 39(1): 224-231.

# CHAPITRE 6

# SYNTHESE, LIMITES ET CONCLUSIONS

## 6.1 Rappel des objectifs initiaux de ce travail de doctorat

Dans un contexte actuel de changements climatiques (GIEC, 2007), la compréhension de l'ampleur et de la cinétique des changements environnementaux passés, ainsi que la caractérisation et l'importance des facteurs de forçage constituent un enjeu fondamental pour l'amélioration de la prédiction des scénarios futurs (Dearing et al., 2006). Des reconstitutions paléoenvironnementales ont été rendues possibles grâce à l'étude d'archives sédimentaires naturelles (sédiments de lac, de tourbière, spéléothèmes, travertins…) qui reflètent indirectement les conditions environnementales du lac ou du bassin versant contributif au moment de l'accumulation du sédiment. La plupart des études paléoécologiques se focalise principalement sur des études multi-indicateurs, regroupant des indicateurs de la végétation, du climat ou de l'action humaine. Dans ce contexte, **la reconstitution de l'histoire des propriétés physiques et chimiques du sol semble être un facteur clef de la compréhension des écosystèmes passés**. Ainsi on constate un intérêt croissant des paléoécologistes pour prendre en compte l'évolution des sols (ou pédogenèse), conjointement à d'autres paramètres plus classiques (Birks and Birks, 2006). En effet, le sol étant un objet majeur de l'écosystème (cf chapitre 1), la reconstitution de son histoire peut apporter une contribution importante à la connaissance des paléoenvironnements, des relations sol/végétation et de l'impact des activités humaines sur les écosystèmes.

Les objectifs principaux de ce présent travail s'articulent autour de plusieurs points qu'il convient de rappeler ici. Dans un premier temps, le travail porte sur la définition de pédosignatures basée sur une étude géochimique élémentaire (principalement extractions sélectives d'Al et Fe et terres rares) des différents types de sols actuels sur la zone d'étude. Ensuite, ces différentes pédosignatures sont testées sur des sédiments de lac dans le but de reconstruire l'histoire des sols et de la comparer avec des facteurs de forçage. Ces tentatives de reconstitution de l'histoire des sols par la méthode sédimentaire sont menées i) sur un site ayant à priori été précocement perturbé par les activités anthropiques (site du Thyl) et ii) sur une zone que l'on suppose peu affectée par l'homme et qui est restée forestière durant la période Holocène (site du Loup). Les deux sites d'étude sont deux petits bassins de l'étage subalpin dont les autres facteurs de forçage (climatique, géologique, géomorphologiques) sont semblables.

## 6.2 Synthèse des résultats

### *6.2.1 Définition de pédosignatures*

L'étude des traits pédologiques des sols actuels de la zone d'étude a permis d'identifier des pédosignatures caractéristiques d'un type de fonctionnement de sol (Chapitre 3, Mourier et al., 2008). En effet, l'étude des sols actuels de la zone d'étude a mis en évidence la présence de différents types de sols (allant des sols podzoliques aux cambisols) traduisant des fonctionnements pédologiques distincts sous les deux grands types de formation végétale : forêt et prairie sub-alpines. Cette différenciation de la couverture pédologique est ainsi intimement liée à la transformation de la couverture végétale – elle-même étant vraisemblablement très dépendante de l'activité humaine. Dans les zones forestières sur les formations du houiller, une dynamique podzolisante est observée alors que dans les zones prairiales, les sols dominants appartiennent à la famille des sols bruns (Cambisols, WRB(2006)).

Notre étude a de plus révélé que, si l'altération physique est poussée et équivalente dans les deux grands types de sols, le degré et les modalités de l'altération chimique sont distincts. Ce sont donc des traits pédologiques liés à l'altération chimique qui peuvent être utilisés comme pédosignature :

- les spectres de REE des différents horizons normalisés au matériau parental supposé non altéré montrent que certaines fractions de REE (légères et intermédiaires) sont préférentiellement mobilisées dans les sols de type podzol alors qu'ils le sont beaucoup moins dans les sols de type Cambisols.

- les proportions des formes secondaires d'Al et Fe sont plus importantes dans les Podzols que dans les Cambisols.

Cependant, des proportions élevées sont aussi observées dans les Cambisols, ce qui pourrait s'expliquer par l'effet relique d'une pédogenèse passée en partant du principe que les sols sont polygénétiques et qu'ils mémorisent la succession des pédogenèses (Jonhson and Watson Steger, 1987; Cornu, 2005).

### *6.2.2 Reconstitution de l'histoire des sols par l'approche sédimentaire sur un site précocement perturbé par les activités humaines (site du Thyl)*

L'enregistrement du lac du Thyl couvre une période d'environ 4000 ans, appartenant à l'Holocène moyen (Fig. 6.1). L'étude de l'évolution des différentes pédosignatures sur ce site ayant été précocement perturbée par des activités humaines (Genries et al., sous presse; Carcaillet et al., sous presse) montre une première phase d'évolution progressive, en lien avec le développement de la végétation, jusqu'à environ 6500 ans Cal. BP. En effet, des matériaux relativement peu altérés, comparés au matériau parental, s'accumulent dans un premier temps (Unité 1). L'apparition et le développement du pin cembro dans une brousse à bouleaux est synchrone d'une augmentation de l'altération et de l'apparition des processus de podzolization (Unité 2). Cette phase podzolisante et forestière dure entre 1000 et 1500 ans. Avant la fin de cette période, la fréquence des feux augmente significativement (environ 4 feux en 120 ans) et pourrait expliquer la baisse drastique du signal de podzolisation observée après 6700 ans Cal. BP. Ces observations sont synchrones avec la diminution du pin cembro et la disparition de l'aulne, au profit d'espèces herbacées (Genries et al., sous presse). A partir de 5800 ans Cal. BP, la forte variabilité du pin cembro et l'enrichissement en plantes herbacées et carex suggèrent l'expansion d'une végétation semi-ouverte. Ainsi, le changement de végétation (ouverture du milieu) et l'augmentation du régime des feux intervenant à partir de 6500 ans Cal. BP modifieraient les processus d'évolution progressive des sols. Les processus de dépodzolisation seraient ainsi favorisés et conduiraient aux Cambisols observés actuellement en 200 ans environ.

### *6.2.3 Reconstitution de l'histoire des sols par l'approche sédimentaire sur un site forestier depuis 11000 ans (Site du Loup)*

Selon les modèles d'âge, l'enregistrement sédimentaire du lac du Loup couvre entre 13000 et 14000 ans ce qui correspond à la fin de la période Tardiglaciaire et une grande partie de l'Holocène. La période appartenant à la fin du Tardiglaciaire et jusqu'à environ 11000 ans Cal. BP (Unit 1a), est caractérisée par l'accumulation de dépôts majoritairement allochtones issus de processus détritiques particulièrement actifs. La couverture végétale ligneuse et herbacées est faible et ne joue pas son rôle protecteur, les processus d'érosion prédominent sur les processus pédogénétiques : le sol est érodé plus rapidement qu'il n'évolue. La

géochimie montre que les matériaux accumulés sont relativement proches du substratum non altéré. Par ailleurs, il est important de noter qu'il existerait des produits siliceux amorphes liés en partie à la production d'acides minéraux. A partir de 11000 ans Cal. BP (Unité 1b), les mêmes matériaux s'accumulent mais se trouvent fortement dilués dans des matériaux bio-induits carbonatés dont la présence serait liée au réchauffement entre la fin du Tardiglaciare et le début de l'Holocène. Les flux détritiques sont moins importants que précédemment, probablement à cause du développement des premiers boisements ayant un rôle de protection. Les sols, plus stables que précédemment, probablement plus riches en matières organiques et plus acides, commencent à former une couverture homogène peu évoluée. Dès 8800 ans Cal BP, les conditions climatiques deviennent favorables à l'installation d'une forêt. En 500 ans environ, l'accumulation des sédiments du lac passe d'un fonctionnement majoritairement détritique à un fonctionnement où l'accumulation est liée à la production autochtone : les fractions bio-produites et bio-induites sont majoritaires. A partir de cette transition relativement abrupte, l'installation d'une forêt productive est synchrone avec des pédosignatures de la série podzolique. On peut distinguer une première période allant de 8300 à 4500 ans Cal. BP où les conditions climatiques (plus chaudes et plus de précipitations) sont favorables à la productivité forestière, à la production autochtone du lac et aux processus de podzolization. L'occurrence des feux est maximale mais ne semble pas modifier le fonctionnement de l'écosystème. A partir de 4500 ans Cal. BP, la stabilité de cet écosystème semble s'être installée durablement même si les processus cités précédemment baissent d'intensité.

## 6.3 Facteurs et dynamiques d'évolution des sols et de l'écosystème

Malgré la différence de la durée d'enregistrement des deux archives sédimentaires (environ 4000 ans pour le site du Thyl et 13000 ans pour le site du Loup), ce travail démontre qu'au sein d'un contexte environnemental ayant des facteurs de forçage environnementaux similaires, les sols peuvent avoir des histoires différentes (Fig. 6.1). Sur de longues échelles de temps ($10^3$ à $10^4$ ans) nous avons pu observer des trajectoires d'évolution des sols pouvant être mises en lien avec certaines fluctuations climatiques de la fin du Tardiglaciaire et de l'Holocène (Site du Loup). La transition climatique abrupte enregistrée entre les périodes Tardiglaciaire (Dryas récent) et Holocène est suivie par le développement rapide des sols et de la végétation. **L'amplitude des variations climatiques Holocène ne provoque pas de**

**perturbations majeures dans le bassin versant ce qui apporte une certaine stabilité au système et qui permet au facteur temps de s'exprimer pleinement.** L'évolution des sols est progressive en lien avec le développement de la couverture forestière et explique les sols podzoliques bien différenciés que l'on observe actuellement. Néanmoins, nous avons mis en évidence que le système sol/végétation est plus productif durant la période de l'optimum climatique de 8000 à 5000 ans Cal. BP. Par ailleurs, les variations climatiques Holocène semblent avoir plus d'importance sur la production de matériaux bio-induits et bio-produits dans le lac. Durant le réchauffement intervenant au début de l'Holocène, on observe l'accumulation de produits autochtones bio-induits (carbonates). Ensuite, ce sont des matériaux autochtones bio-produits (diatomées, matières organiques) qui s'accumulent à partir du début de la période de l'optimum climatique Holocène (Fig. 6.1).

Dans certaines situations, l'évolution des sols peut prendre des trajectoires d'évolution différentes à cause de facteurs locaux, qui dans le cas du site du Thyl, semblent être liées à une pression anthropique précoce. A défaut d'observations archéologiques détaillées et bien datées, nous ne disposons que de données indirectes (données anthracologiques, observations archéologiques mal datés) qui ne permettent pas une bonne caractérisation de l'intensité de ces perturbations anthropiques. **Il a quand même été établi que préalablement à l'impact des activités humaines, les sols et la végétation du Thyl suivaient vraisemblablement la même trajectoire dynamique que le site du Loup ; une dynamique progressive, principalement liée au facteur temps et à la mise en place du couvert forestier.** La quasi-totalité de l'enregistrement correspond à la période de l'optimum climatique où l'on observe, comme au site du Loup des sols de type podzolique sous forêt de résineux dominants et une forte accumulation de matériaux autochtones bioproduits (diatomées). La multiplication des niveaux de feux rencontrés autour de 6500 ans Cal. BP n'est pas synchrone avec d'autres sites d'étude localisés en Maurienne (Carcaillet et al., sous presse). Ces perturbations ont pour conséquence une réponse de l'écosystème très rapide qui change de trajectoire : (i) ouverture du milieu et (ii) apparition de processus régressifs sur les sols podzoliques, probablement une dépodzolisation, responsables en partie de la mise en place des Cambisols très peu différenciés observés de nos jours sous pelouse.

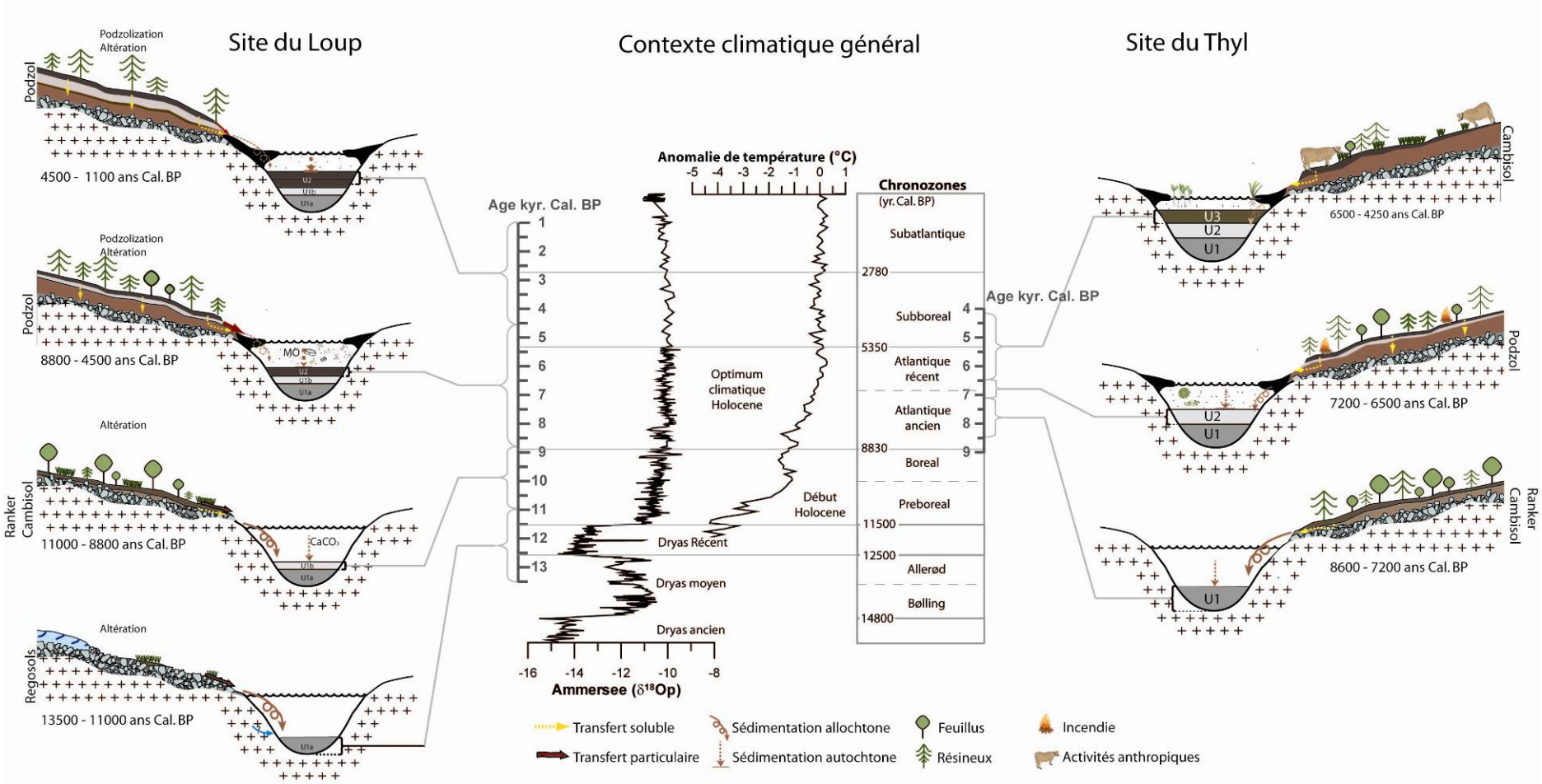



**Figure 6.1 Comparaison des scénarios d'évolution des sols des deux sites d'étude en lien avec le contexte climatique général. L'évolution de la courbe $\delta^{18}O$ des précipitations (von Grafenstein et al., 1999) reconstruite à partir de mesures $\delta^{18}O$ effectuées est comparée à celle de l'anomalie des températures moyennes annuelles dans le secteur centre Ouest de l'Europe (Davis et al., 2003). Les chronozones de Firbas ainsi que les principales périodes climatiques sont indiquées.**

## 6.4 Difficultés méthodologiques et perspectives de recherches

La reconstitution de l'histoire des sols à partir d'un enregistrement sédimentaire se heurte à un certain nombre de difficultés d'ordre méthodologique. **Fondamentalement cette méthode repose sur l'hypothèse selon laquelle les différentes pédosignatures sont conservatrices dans le système bassin versant/lac.** Or des variations géochimiques des pédosignatures peuvent avoir lieux :

- au cours des processus d'érosion et de transport à l'intérieur du bassin versant,
- au cours de la diagenèse précoce du sédiment.

Tout d'abord, la question de la conservation des différents indicateurs (pédosignatures) doit être posée suite aux processus d'érosion, transfert (transport) et accumulation au sein d'un système lacustre. Or, il n'existe que peu d'études portant sur cet aspect. Concernant les éléments majeurs, une étude de Motha et al. (2002) montre que les propriétés géochimiques et les concentrations entre un sédiment et sa source sont statistiquement différentes. De plus, les concentrations de silice, calcium, carbone ou phosphore peuvent être très fortement modifiées à cause des processus internes des environnements lacustres ce qui rend l'interprétation d'indices d'altération des matériaux détritiques particulièrement difficile.

La question des phases de transport des pédosignatures est aussi posée ; par exemple, la géochimie aquatique des REE sur des bassins versants actuels montre un fractionnement lié à leur phase de transport (Pourret et al., 2007). Des processus comme la complexation avec des ligands organiques (notamment les substances humiques) ou inorganiques (carbonates), l'adsorption sur des oxydes de Fe ou de Mn peuvent significativement fractionner les REE. De plus, les REE peuvent être fractionnées en fonction des variations de taille et de concentration des phases de transport en milieu aqueux. La séparation des phases particulaires, colloïdales et dissoutes présentes dans les eaux permet d'observer l'affinité de certaines REE avec certaines de ces phases (Adersson et al., 2006). Malgré ces limites, les fractions de REE enrichies dans les sédiments sont la plupart du temps cohérentes avec les pertes observées dans les sols de la zone d'étude. De la même manière, des études menées sur un bassin versant d'écosystème boréal ont montré que le fractionnement résultant des processus pédologiques (Ohlander et al., 1996) peut être observé sur les colloïdes de la rivière (Ingri et al, 2000 ; Andersson et al. 2006) après normalisation au matériau parental.

**Les processus de diagenèse précoce peuvent aussi significativement modifier les signatures géochimiques des sources.** C'est une question non réglée par la littérature et qui demeure difficile à appréhender. Pour faire la distinction entre une variation liée à la diagenèse précoce ou une variation liée à l'évolution de la source, il faut comparer l'évolution des spectres des pédosignatures avec d'autres paramètres chimiques, isotopiques et minéralogiques. Par exemple, concernant les REE, une corrélation entre le ratio Gd/Yb et la MO peut révéler une modification diagénétique des spectres lors de la dégradation de la MO, après le dépôt des sédiments (McLennan, 1989).

**Afin de contribuer à régler ces interrogations sur la stabilité du signal pédologique, des études complémentaires doivent être entreprises sur les dynamiques de transferts et la conservation des différentes pédosignatures sur des bassins versants actuels. La relation entre traits pédologiques (mesurés sur le sol) et les pédosignatures générées doit être affinée**, notamment grâce à l'utilisation de méthodes comme la géochimie élémentaire, isotopique ou la spectroscopie infrarouge, entre autres.

L'effet de la diagénèse sur les pédosignatures mérite également d'être traité. Des recherches sur les sédiments actuels (utilisation de pièges à sédiments) et sub-actuels (carottes courtes) dans des environnements stables et bien connus semblent être l'unique voie pour répondre à cette importante question

**Par ailleurs, notre méthode de recherche des pédosignatures suppose que les produits en provenance du bassin versant soient suffisamment abondants pour être retrouvés dans l'archive sédimentaire**. Or nos différentes études ont été menées sur des dépressions où la production de matière organique autochtone est très importante au moins dans la partie actuelle. Ce type d'enregistrement correspond parfaitement aux besoins de conservation des pollens et des charbons utilisés par les paléoécologues. On comprendra cependant que pour chercher des signatures pédologiques, la situation n'est pas favorable compte tenu de la dilution du signal allochtone par la production autochtone organique. En conséquence :

- nous n'avons pas pu utilisé de pédosignatures basées sur la matière organique alors que des traits de fonctionnements pédologiques spécifiques y sont enregistrés (cf par exemple Disnar et al., 2003, Pyrolyse Rock-Eval). En effet, la recherche d'un signal pédologique organique global dans des systèmes avec plus de 80% de MO produite dans le lac nous semble très hypothétiques. La seule approche crédible réside alors dans la recherche de biomarqueurs spécifiques (cf par exemple Jacob et al., 2008) ou

de signatures organiques moléculaires intimes (par exemple signal de résonance paramagnétique électronique : RPE). Ces approches font actuellement l'objet de travaux (dans le cadre des ANR DYNAMONTS et PYGMALION) avec des résultats encourageants.

- Nous n'avons pas de chroniques pédologiques utilisables pour la période la plus récente (depuis 2000 ans) alors que c'est justement la période pendant laquelle les modifications climatiques (optimum climatique médiéval, petit âge glaciaire, réchauffement climatique actuel) et la pression anthropique ont été maximales (notamment au XIXe siècle ; Feltgen-Didier, 1992). Il conviendrait donc de tester cette méthode sur des lacs ayant des sédiments issus principalement des flux détritiques dans lesquels les pédosignatures sont moins diluées par la production autochtone des lacs.

## 6.5 Conclusion

**L'ambition de ce travail consistait à tenter d'ajouter un volet pédologique aux chroniques biologiques et climatiques déjà classiques dans l'étude des paléoenvironements.** Malgré un certain nombre de questions relatives à la conservation du signal pédologique dans les enregistrements sédimentaires, nos résultats accréditent l'hypothèse d'une stabilité suffisante des pédosignatures pour être utilisés comme témoin de l'histoire des sols. Nos résultats montrent notamment un synchronisme de l'évolution de nos pédosignatures avec des marqueurs indépendants plus classiques : palynologie, analyse macrofossiles, anthracologie.

Dans les bassins versants subalpins étudiés, les sols ont au cours de l'holocène une histoire complexe avec des phases de développement progressives, lentes et des phases de modification brutale de pédogenèse. **Pour résumer, les deux schémas d'évolution des sols basés sur nos pédosignatures de l'altération et de la podzolization apparaissent très cohérents avec des mesures indépendantes de l'histoire de la végétation, des perturbations liées aux feux ou des modifications du climat**. Ainsi, ce travail correspond plus à la reconstitution d'éléments de l'histoire du système bassin versant/lac (relations sol/végétation/lac) qu'à l'histoire des successions de type de sols *stricto sensu*.

La reconstruction de l'histoire des sols au sein de son écosystème et des dynamiques d'évolution apparaît être une méthode à développer afin de mieux définir les facteurs de contrôle et aussi mieux comprendre la manière dont les écosystèmes répondent aux changements et perturbations. C'est en combinant des études archéologiques et paléoécologiques, paléoclimatologiques à des études actuelles sur sites expérimentaux actuels, que l'on parviendra à mieux définir les dynamiques à long terme des écosystèmes (compositions passées et trajectoires d'évolution).

## 6.6 Références

Andersson, K., Dahlqvist, R., Turner, D., Stolpe, B., Larsson, T., Ingri, J. and Andersson, P., 2006. Colloidal rare earth elements in a boreal river: Changing sources and distributions during the spring flood. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(13): 3261-3274.

Birks, H.H. and Birks, H.J.B., 2006. Multi-proxy studies in palaeolimnology. Vegetation History and Archaeobotany, 15(4): 235-251.

Carcaillet, C., Ali, A.A., Blarquez, O., Genries, A., Mourier, B. and Bremond, L., sous presse. Spatial variability of fire history in subalpine forests: from natural to cultural regimes. Ecoscience.

Cornu, S., 2005. Pédogenèses d'hier et d'aujourd'hui. HDR Thesis. Université d'Orléans, Orléans. 100 pp.

Davis, B.A.S., Brewer, S., Stevenson, A.C. and Guiot, J., 2003. The temperature of Europe during the Holocene reconstructed from pollen data. Quaternary Science Reviews, 22(15-17): 1701-1716.

Dearing, J.A., Battarbee, R.W., Dikau, R., Larocque, I. and Oldfield, F., 2006. Human-environment interactions: learning from the past. Regional Environmental Change, 6: 1-16.

Disnar, J.-R., Guillet, B., Kéravis, D., Di Giovanni, C. and Sebag, D., 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis. Organic Geochemistry, 34: 327–343.

Feltgen-Didier, L., 1992. La limite supraforestière dans les Alpes: un nouveau regard sur sa structure et sa dynamique, à la lumière des successions post-pastorales et grâce à la théorie de la hiérarchie. PhD Thesis. University Joseph Fourier, Grenoble. 363 pp.

Genries, A., Muller, S.D., Carcaillet, C., Mercier, L. and Bircker, L., sous presse. Local-scale processes control spatial variability of subalpine vegetation trajectories during the Holocene. Ecoscience.

GIEC, 2007. Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat. GIEC, Genève, Suisse, 103 pp.

Ingri, J., Widerlund, A., Land, M., Gustafsson, O., Andersson, P. and Ohlander, B., 2000. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. Chemical Geology, 166(1-2): 23-45.

Jacob, J., Disnar, J.-R., Arnaud, F., Chapron, E., Debret, M., Lallier-Vergès, E., Desmet, M. and Revel, M., 2008. Millet cultivation history in the French Alps as evidenced by a sedimentary molecule. Journal of Archeological Science, 3: 814-820.

Johnson, D.L. and Watson-Stegner, D., 1987. Evolution model of pedogenesis. Soil Science, 143(5): 349-366.

McLennan, S.M., 1989. Rare earh elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: B.R. Lipin and G.A. McKay (Editors), Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in Mineralogy Vol. 21, Mineralogical Society of America, pp. 348.

Motha, J.A., Wallbrink, P.J., Hairsine, P.B. and Grayson, R.B., 2002. Tracer properties of eroded sediment and source material. Hydrological Processes, 16(10): 1983-2000.

Mourier, B., Poulenard, J., Chauvel, C., Faivre, P. and Carcaillet, C., 2008. Distinguishing subalpine soil types using extractible Al and Fe fractions and REE geochemistry. Geoderma, 145(1-2): 107-120.

Öhlander, B., Land, M., Ingri, J. and Widerlund, A., 1996. Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden. Applied Geochemistry, 11(1-2): 93-99.

Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G. and Dia, A., 2007. Rare earth elements complexation with humic acid. Chemical Geology, 243(1-2): 128-141.

von Grafenstein, U., Erlenkeuser, H., Brauer, A., Jouzel, J. and Jonhsen, S.J., 1999. A Mid-European decadal isotope-climate record from 15500 to 5000 years BP. Science, 284: 1654–1657.

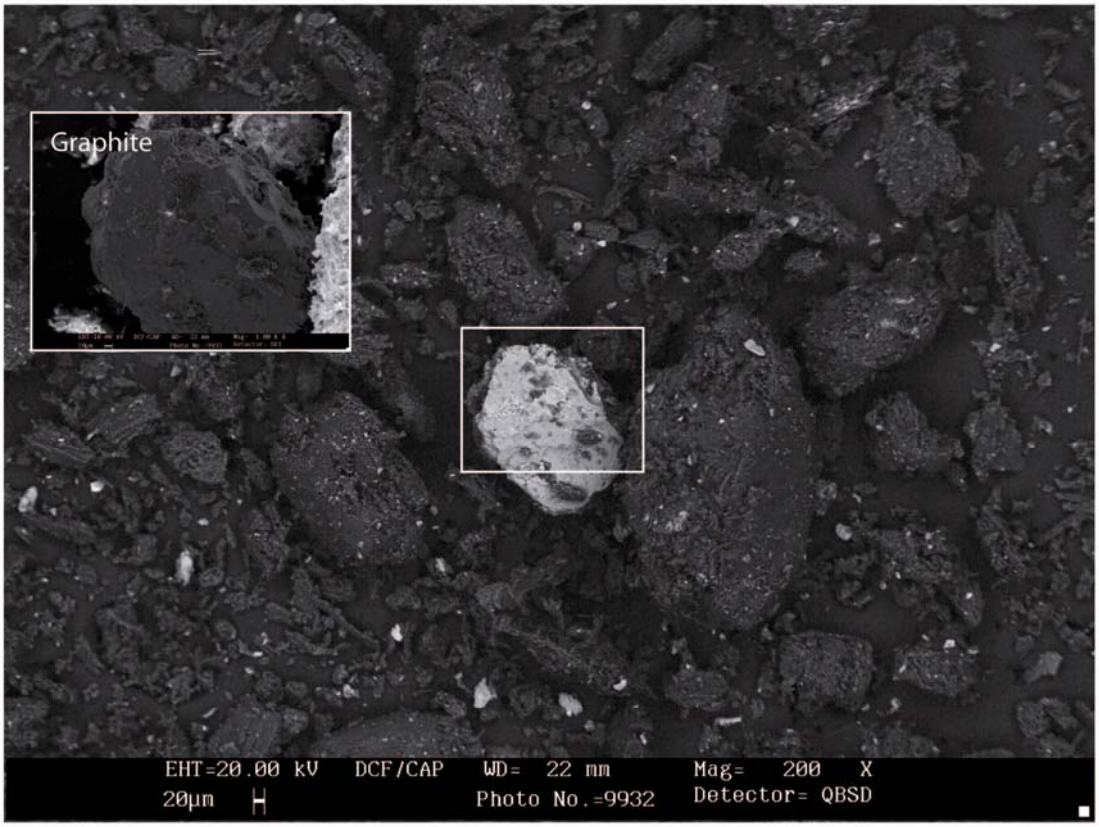
WRB, 2006. World reference base for soil resources. World Soil Resources Reports, 103. FAO, Rome.

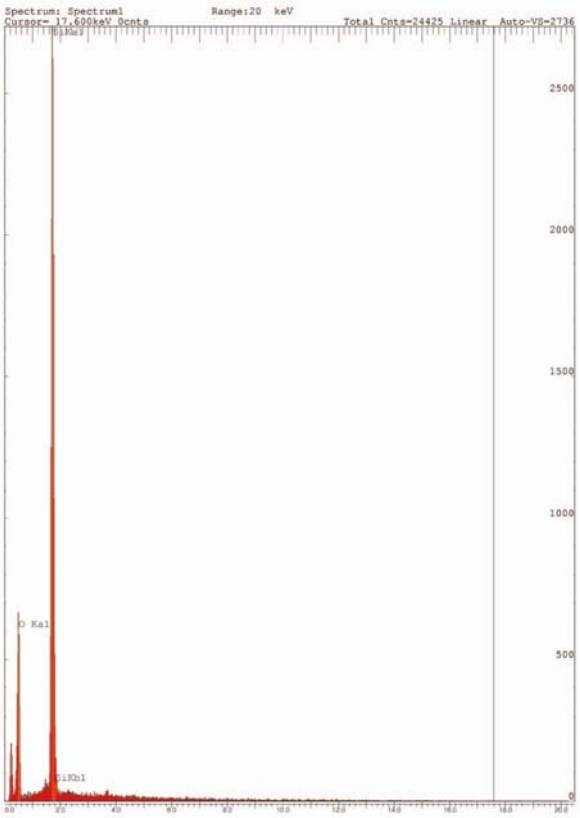
# ANNEXES

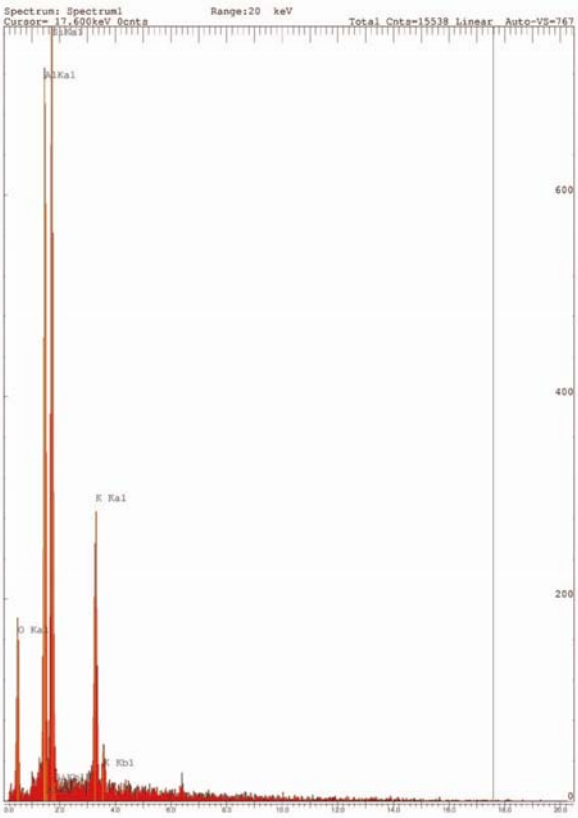
# ANNEXE I

Photographies prises au Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sur quelques échantillons des carottes Thyl C et Loup B. Les mesures élémentaires ont été effectuées avec une sonde EDS.

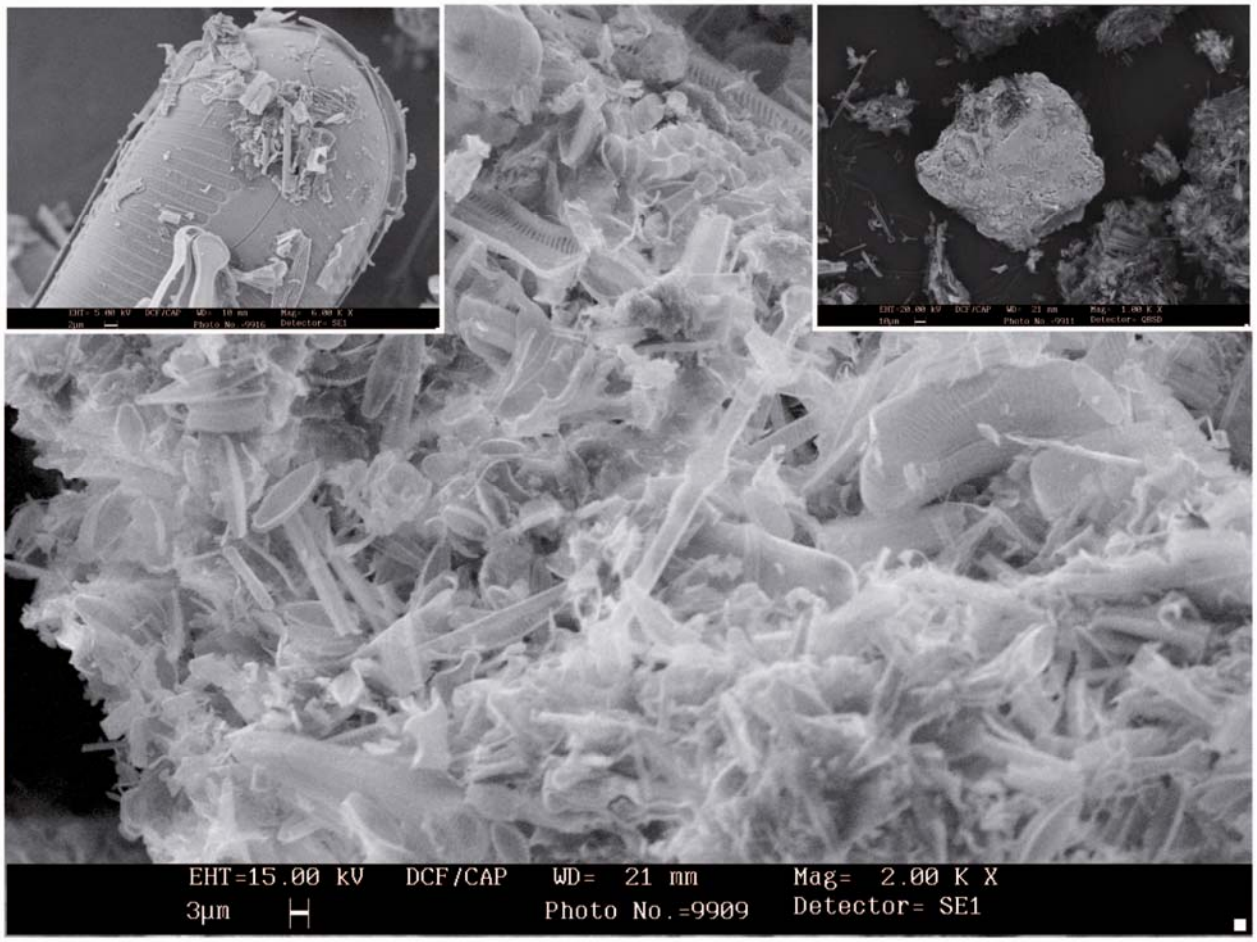
Thyl C - 185 cm

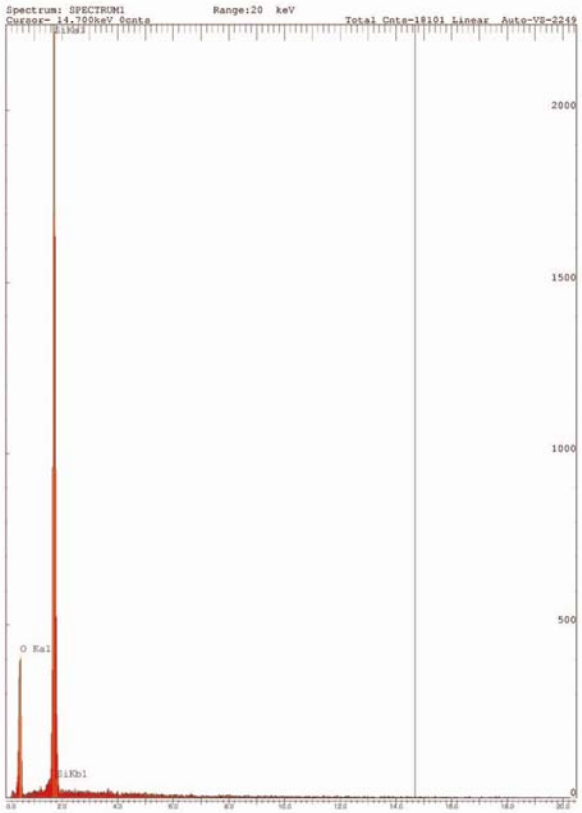

Graphite
EHT=20.00 kV
DCF/CAP
WD= 22 mm
Mag= 200 X
20µm
Photo No.=9932
Detector= QBSD

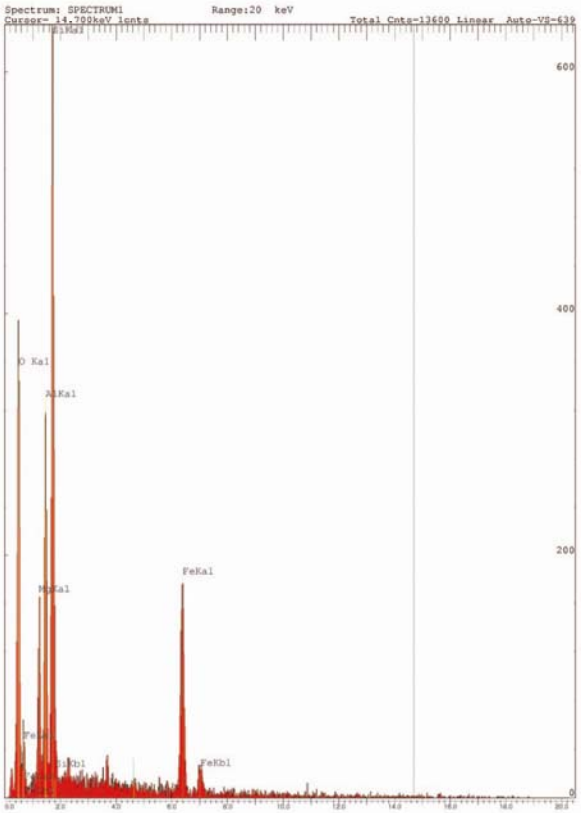

Spectrum: Spectrum1
Range:20 keV
Cursor= 17.600keV 0cnts
Total Cnts=24425 Linear Auto-VS-2736
Si Ka1
O Ka1
Si Kb1
2500
2000
1500
1000
500
0


Spectrum: Spectrum1
Range:20 keV
Cursor= 17.600keV 0cnts
Total Cnts=15538 Linear Auto-VS-767
Si Ka1
Al Ka1
K Ka1
O Ka1
K Kb1
600
400
200
0

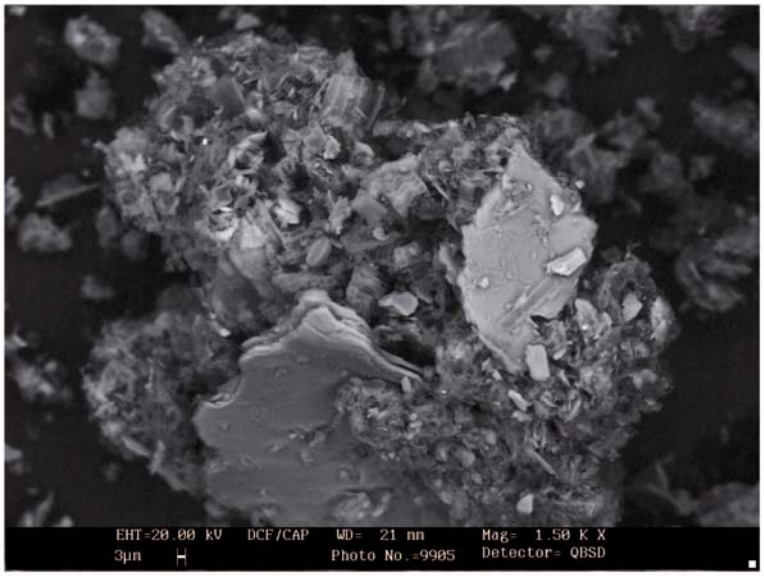
Thyl C - 259 cm

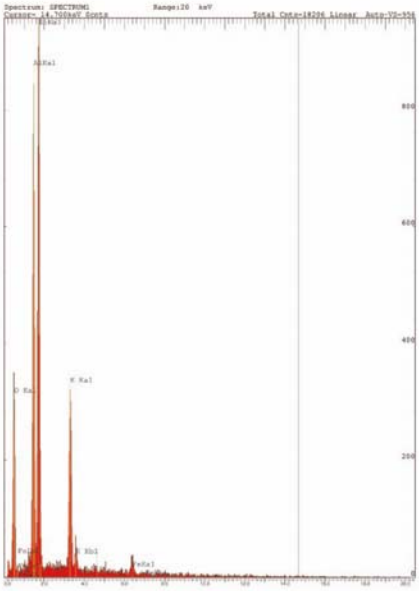

EHT=15.00 kV DCF/CAP WD= 21 mm Mag= 2.00 K X
3µm Photo No.=9909 Detector= SE1

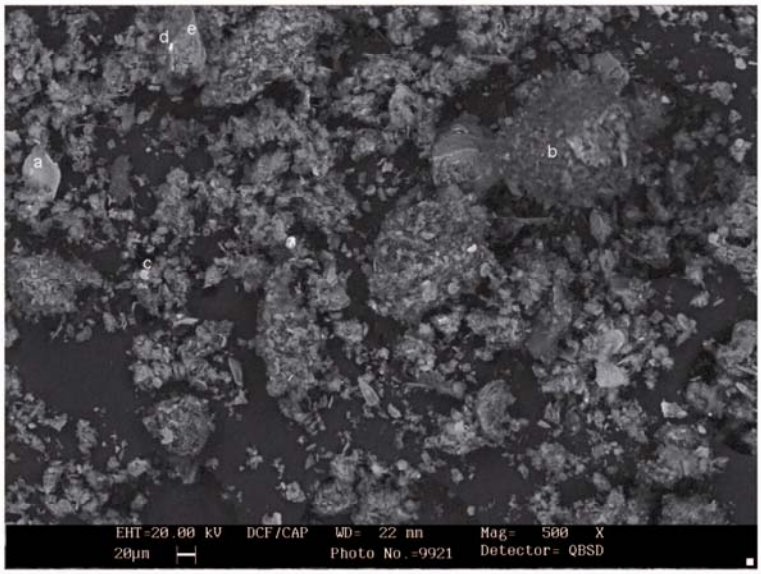

Spectrum: SPECTRUM1
Range:20 keV
Total Cnts=18101 Linear Auto-VS-2249
O Ka1
SiKb1
2000
1500
1000
500
0

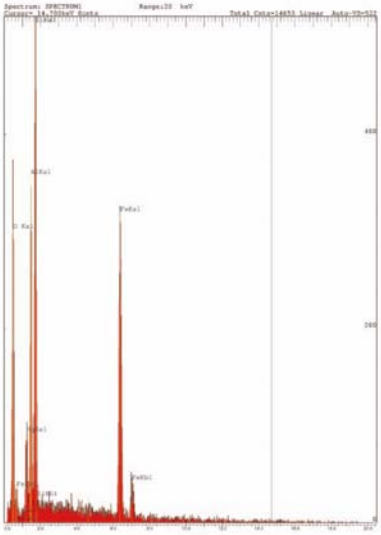

Spectrum: SPECTRUM1
Range:20 keV
Total Cnts=13600 Linear Auto-VS-639
O Ka1
AlKa1
FeKa1
FeKb1
600
400
200
0

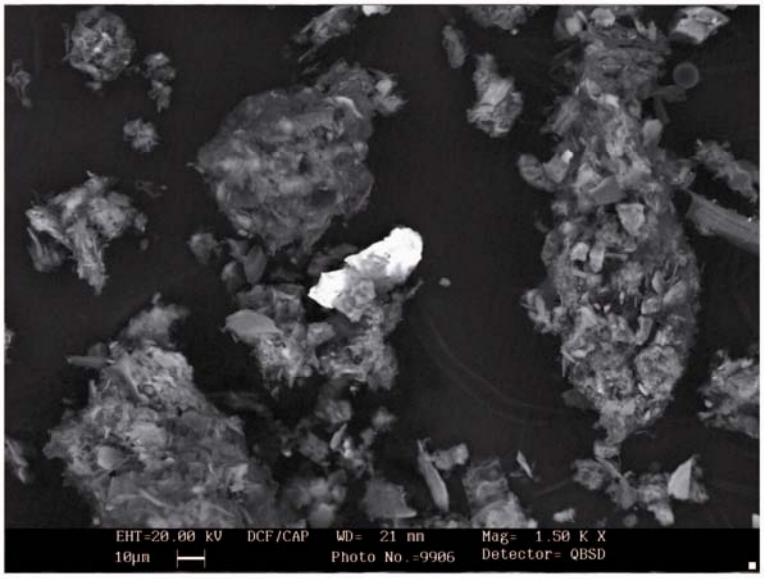
Thyl C - 404 cm

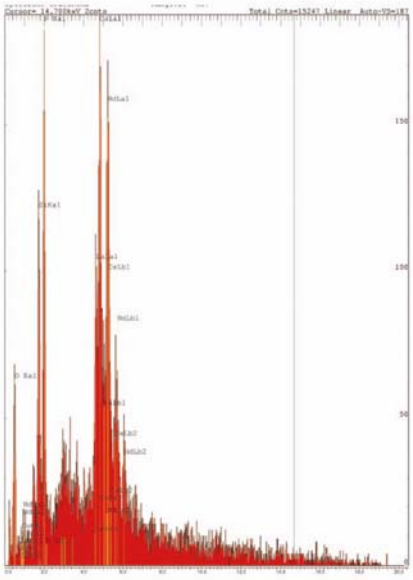

EHT=20.00 kV DCF/CAP WD= 21 mm Mag= 1.50 K X
3µm Photo No.=9905 Detector= QBSD



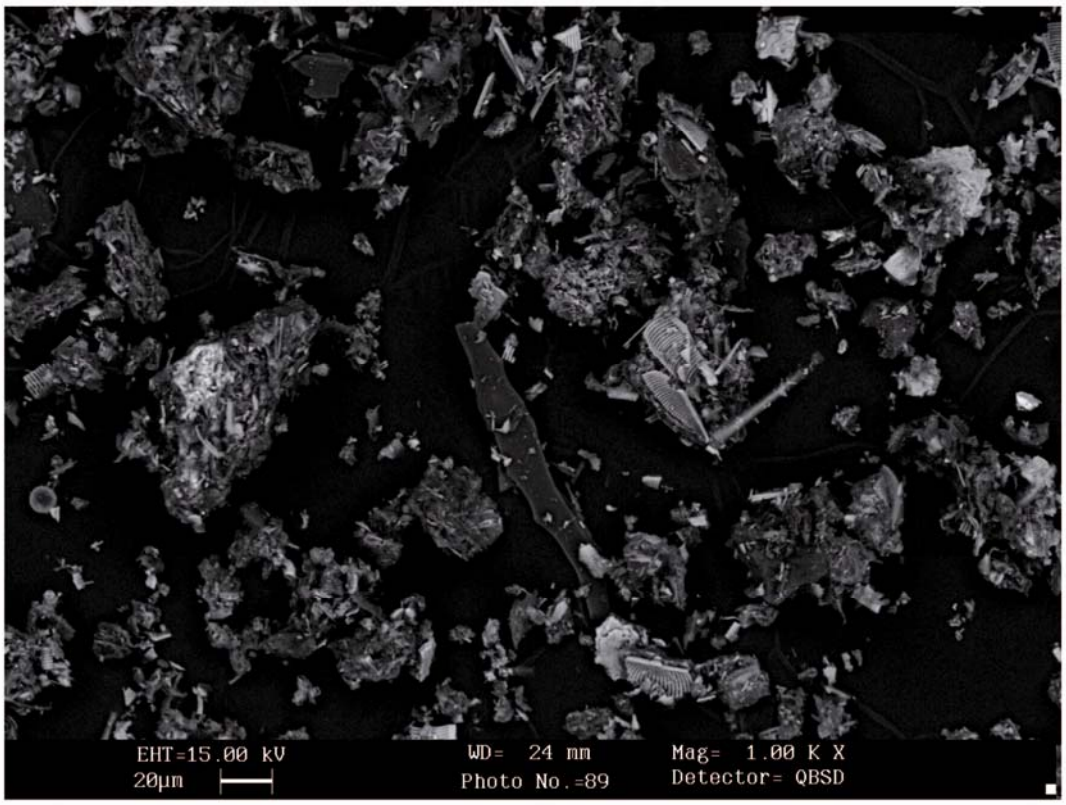

a
b
c
d
e
EHT=20.00 kV DCF/CAP WD= 22 mm Mag= 500 X
20µm Photo No.=9921 Detector= QBSD

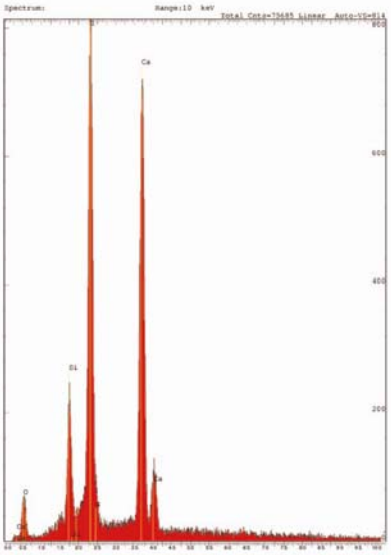


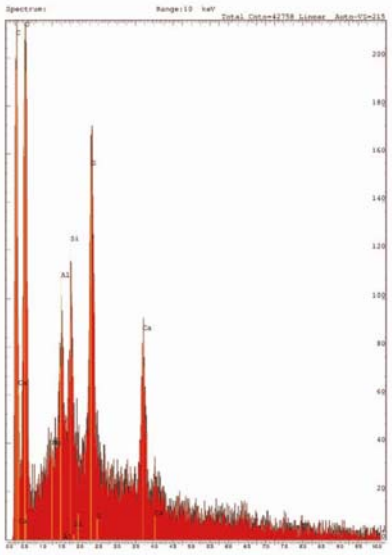

EHT=20.00 kV DCF/CAP WD= 21 mm Mag= 1.50 K X
10µm Photo No.=9906 Detector= QBSD

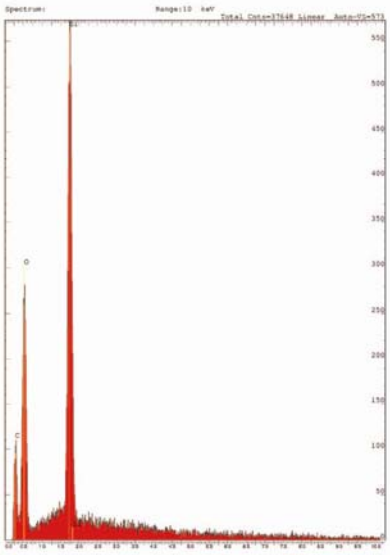


Loup B - 187 cm

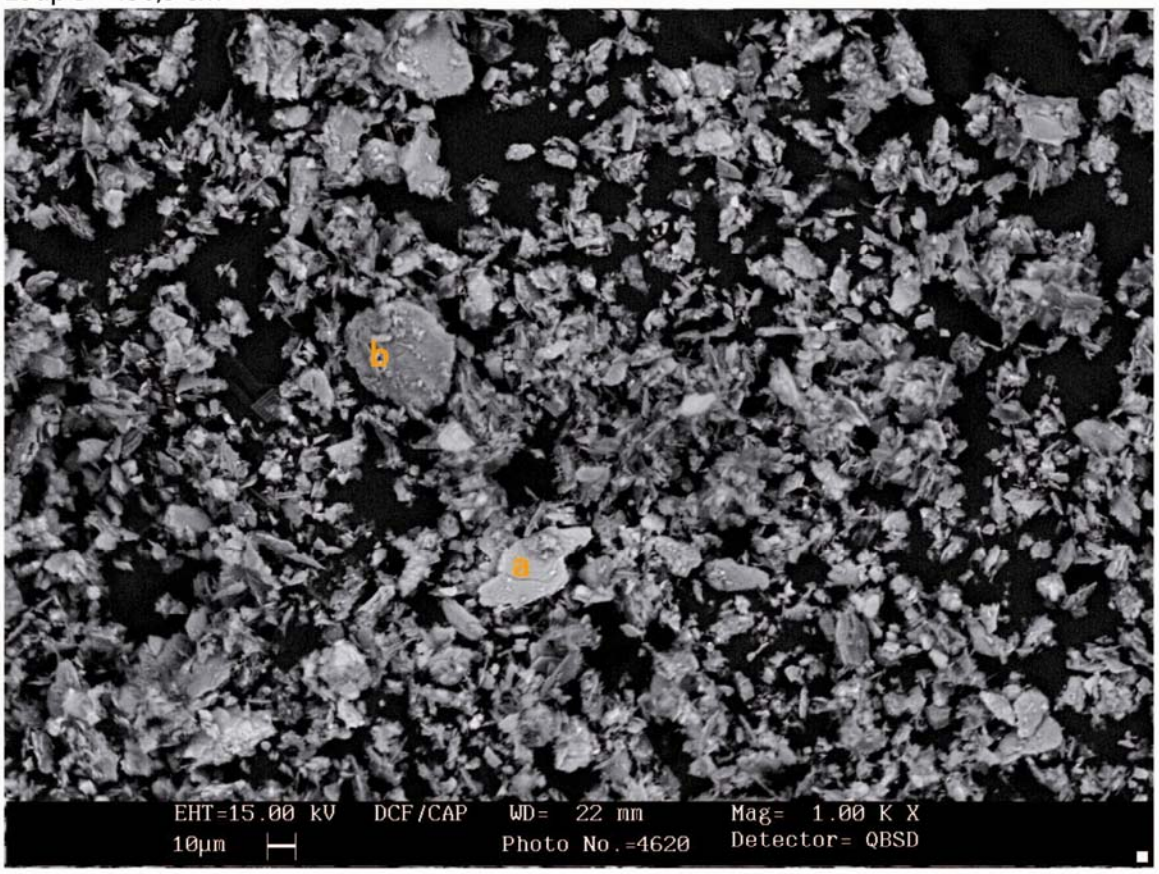


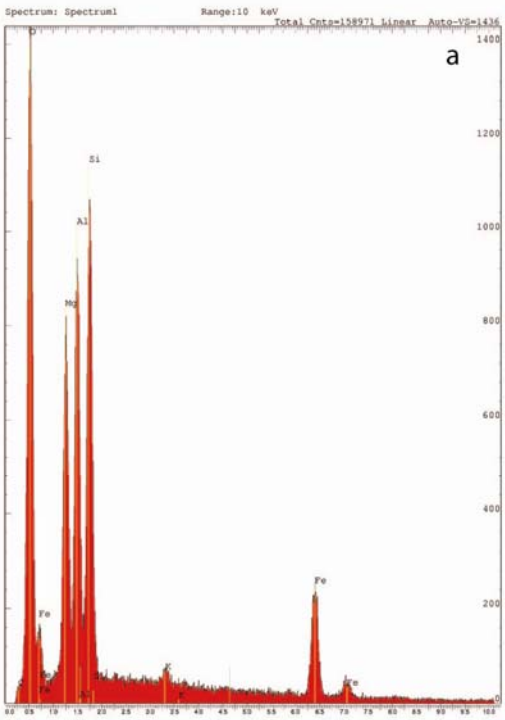



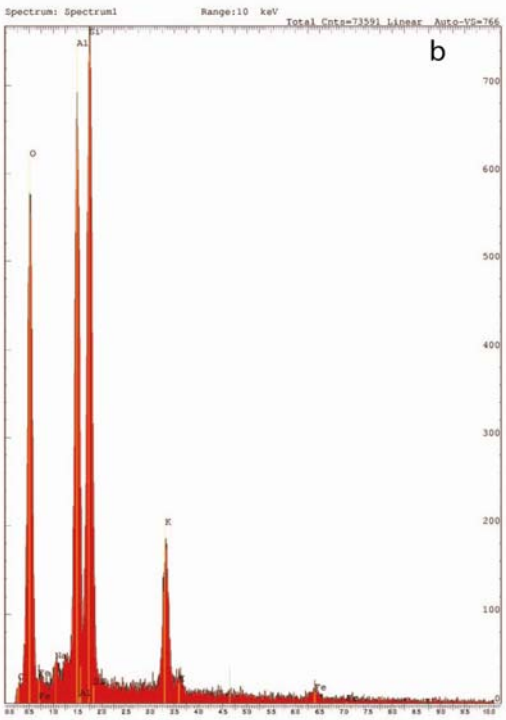




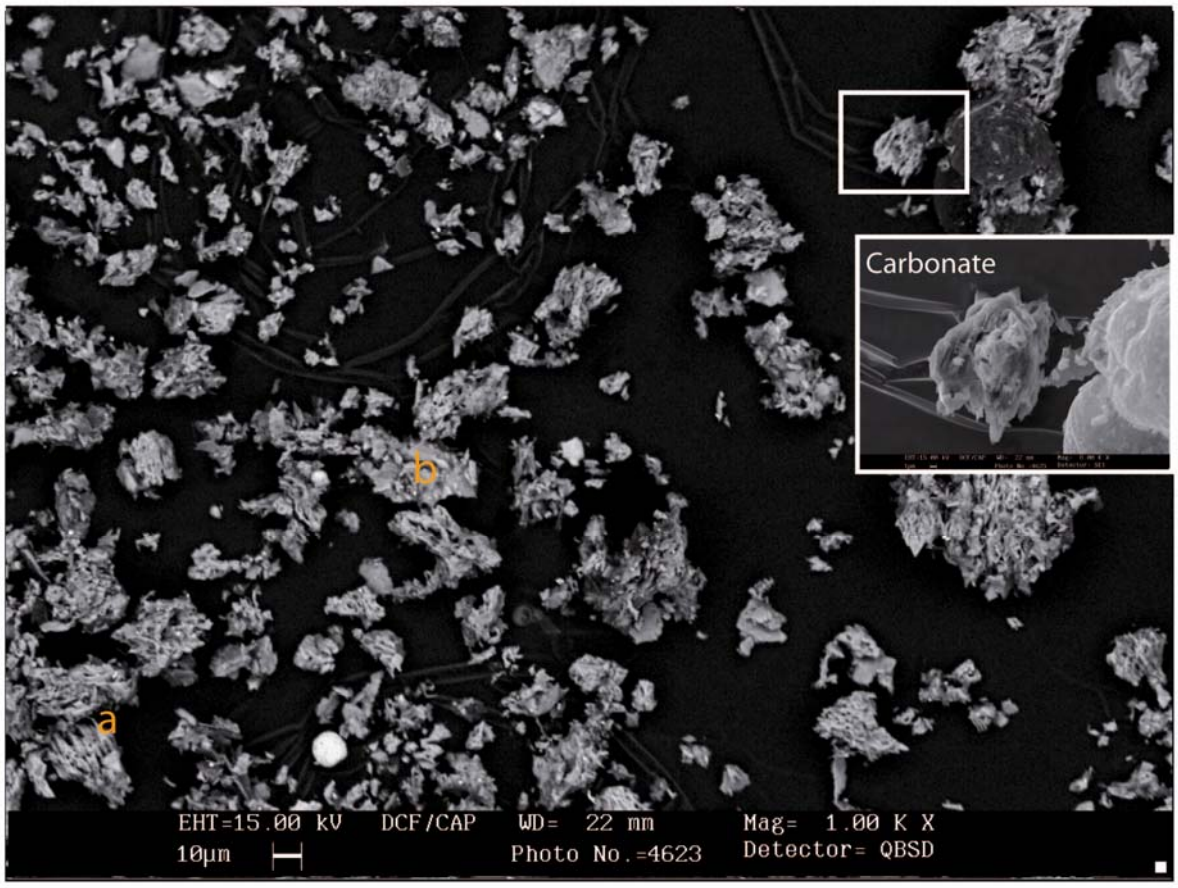
Loup B - 436,5 cm

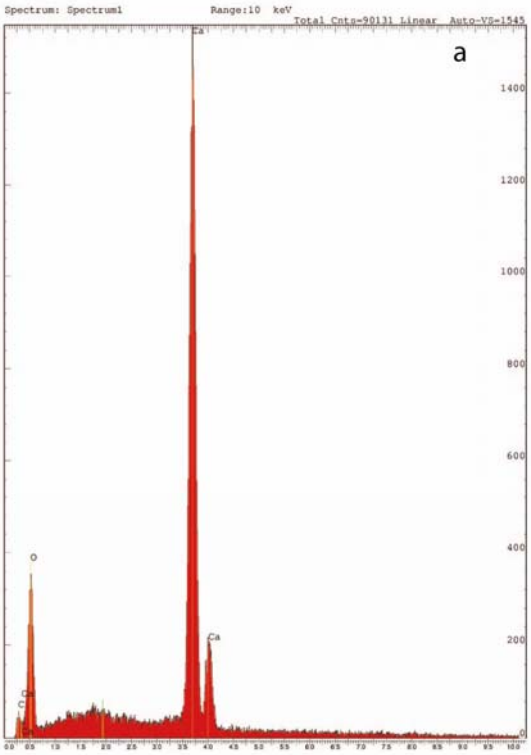


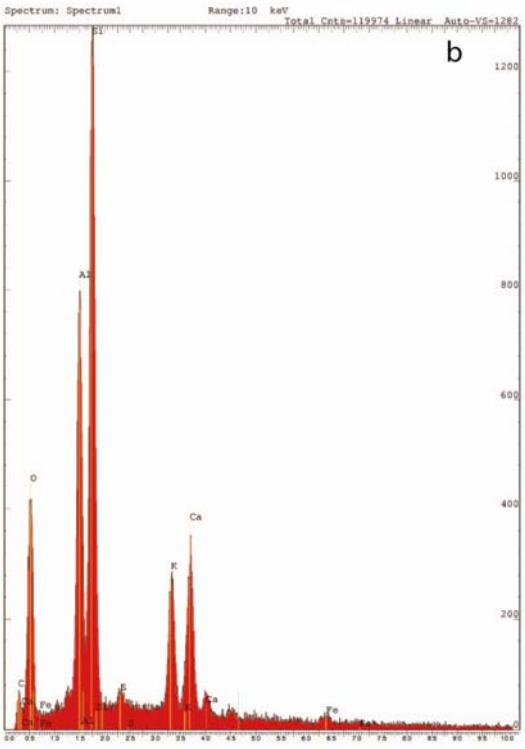



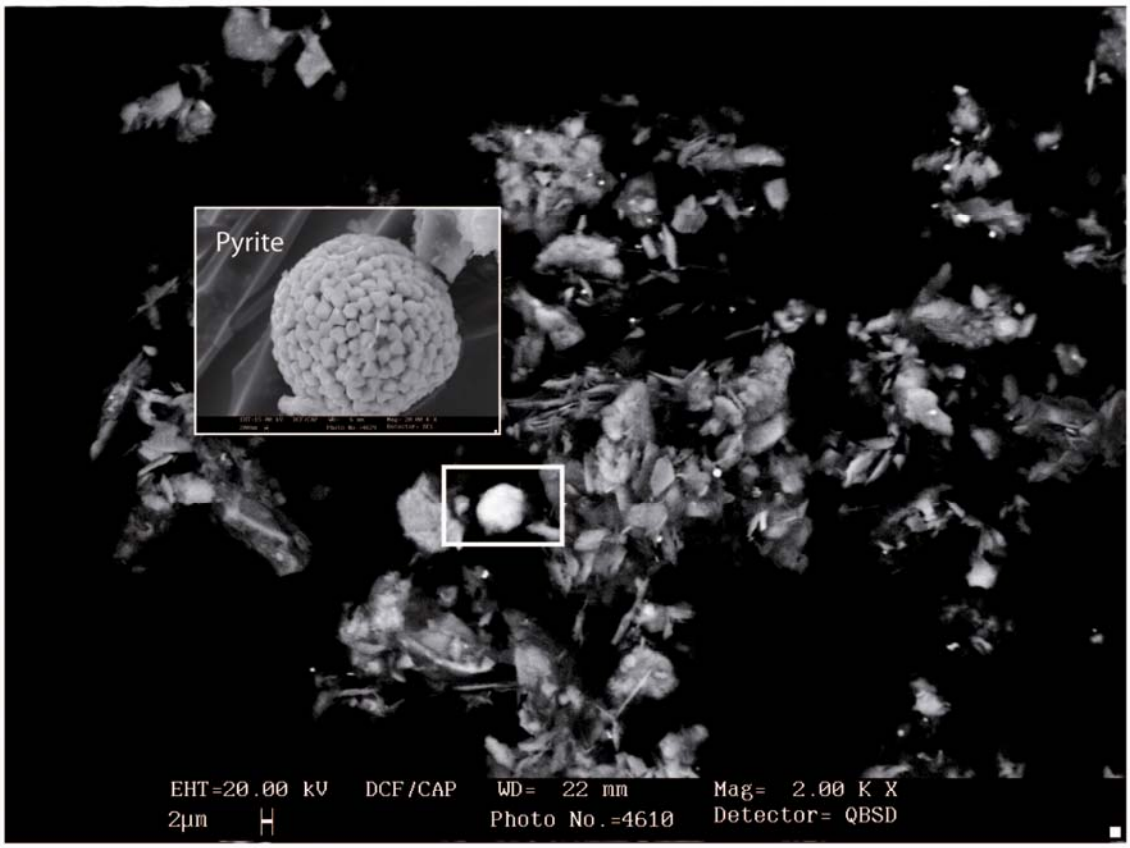
Loup B - 391,5 cm

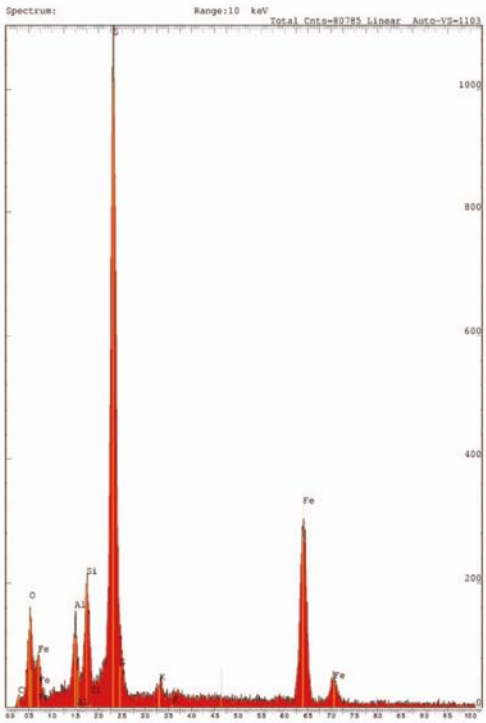


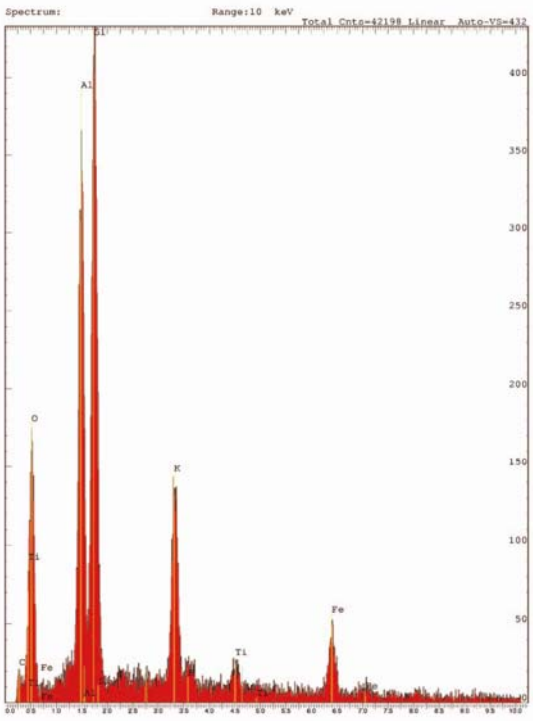



Loup B - 446,5 cm



# ANNEXE II

Résultats bruts des analyses géochimiques effectuées sur les carottes Thyl C (Chapitre 4) et Loup B (Chapitre 5).

## Séquence Thyl C - Extractions sélectives (g/100g)

| Profondeur corrigée (cm) | Méthode pyrophosphate | | | Méthode Tamm | | | Méthode Mehra et Jackson | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Alp | Fep | Sip | Alo | Feo | Sio | Ald | Fed | Sid |
| **105,5** | 0,107 | 0,0431 | 0,0616 | 0,121 | 0,115 | 0,0099 | 0,16 | 0,34 | 0,072 |
| **119,5** | 0,0883 | 0,0734 | 0,0417 | 0,0927 | 0,15 | 0,008 | 0,17 | 0,39 | 0,08 |
| **127,5** | 0,0947 | 0,0591 | 0,0279 | 0,1 | 0,135 | 0,0067 | 0,14 | 0,33 | 0,08 |
| **145,5** | 0,0943 | 0,0251 | 0 | 0,0983 | 0,101 | 0 | 0,07 | 0,11 | 0,033 |
| **159,5** | 0,099 | 0,0838 | 0,0468 | 0,105 | 0,158 | 0,01 | 0,19 | 0,44 | 0,102 |
| **165,5** | 0,134 | 0,0375 | 0 | 0,134 | 0,102 | 0,0045 | 0,3 | 0,57 | 0,164 |
| **174,5** | 0,103 | 0,0439 | 0 | 0,103 | 0,113 | 0,0043 | 0,11 | 0,27 | 0,059 |
| **183,5** | 0,0591 | 0,0119 | 0 | 0,0572 | 0,0582 | 0 | 0,05 | 0,14 | 0,028 |
| **186,5** | 0,0843 | 0,015 | 0 | 0,0851 | 0,0757 | 0 | 0,15 | 0,28 | 0,077 |
| **198,5** | 0,0691 | 0,0195 | 0 | 0,0679 | 0,0812 | 0 | 0,11 | 0,23 | 0,039 |
| **207,5** | 0,0581 | 0,018 | 0 | 0,0565 | 0,084 | 0 | 0,09 | 0,17 | 0,029 |
| **220,5** | 0,0393 | 0,012 | 0 | 0,0419 | 0,0853 | 0 | 0,04 | 0,12 | 0,013 |
| **230,5** | 0,0613 | 0,0257 | 0 | 0,0597 | 0,0938 | 0 | 0,06 | 0,21 | 0,033 |
| **240,5** | 0,0688 | 0,0253 | 0 | 0,0668 | 0,0933 | 0 | 0,1 | 0,27 | 0,048 |
| **262,5** | 0,0537 | 0,0165 | 0 | 0,0568 | 0,0942 | 0 | 0,09 | 0,19 | 0,044 |
| **276,5** | 0,124 | 0 | 0 | 0,133 | 0,0751 | 0,0048 | 0,16 | 0,42 | 0,082 |
| **279,5** | 0,145 | 0,0111 | 0,0288 | 0,159 | 0,0719 | 0,0081 | 0,27 | 0,72 | 0,149 |
| **281,5** | 0,198 | 0,0345 | 0,032 | 0,2 | 0,0961 | 0,0079 | 0,25 | 0,9 | 0,168 |
| **283,5** | 0,22 | 0,0661 | 0,0567 | 0,228 | 0,118 | 0,0119 | 0,27 | 1,53 | 0,205 |
| **286,5** | 0,143 | 0,0129 | 0,074 | 0,182 | 0,0848 | 0,0098 | 0,17 | 0,66 | 0,098 |
| **292,5** | 0,103 | 0 | 0,0908 | 0,147 | 0,0814 | 0,008 | 0,17 | 0,5 | 0,085 |
| **297,5** | 0,0911 | 0,0115 | 0,0958 | 0,132 | 0,0801 | 0,0077 | 0,14 | 0,48 | 0,078 |
| **306,5** | 0,0817 | 0,0143 | 0,0941 | 0,118 | 0,0803 | 0,0066 | 0,13 | 0,48 | 0,072 |
| **311,5** | 0,0793 | 0,0153 | 0,103 | 0,114 | 0,0834 | 0,0077 | 0,16 | 0,39 | 0,074 |
| **321,5** | 0,0585 | 0,0192 | 0,104 | 0,0958 | 0,0831 | 0,0069 | 0,18 | 0,62 | 0,095 |
| **332,5** | 0,0513 | 0,0337 | 0,105 | 0,0874 | 0,0993 | 0,0071 | 0,2 | 0,64 | 0,114 |
| **348,5** | 0,0657 | 0,0293 | 0,0976 | 0,1 | 0,0937 | 0,0101 | 0,36 | 0,94 | 0,205 |
| **364,5** | 0,0821 | 0,0393 | 0,0717 | 0,116 | 0,113 | 0,0107 | 0,53 | 1,28 | 0,316 |
| **371,5** | 0,104 | 0,0564 | 0,0488 | 0,138 | 0,143 | 0,0103 | 0,63 | 1,56 | 0,407 |
| **377,5** | 0,109 | 0,0578 | 0,0455 | 0,149 | 0,156 | 0,0111 | 0,7 | 1,74 | 0,442 |
| **381,5** | 0,109 | 0,0565 | 0,049 | 0,145 | 0,154 | 0,015 | 0,71 | 1,71 | 0,438 |
| **390,5** | 0,107 | 0,0592 | 0,0514 | 0,145 | 0,162 | 0,0122 | 0,72 | 1,74 | 0,459 |
| **398,5** | 0,101 | 0,0646 | 0,053 | 0,136 | 0,161 | 0,0098 | 0,68 | 1,58 | 0,401 |
| **406,5** | 0,096 | 0,0601 | 0,0586 | 0,134 | 0,15 | 0,0093 | 0,68 | 1,61 | 0,409 |
| **413,5** | 0,0967 | 0,0654 | 0,0588 | 0,13 | 0,154 | 0,0111 | 0,73 | 1,77 | 0,444 |
| **419,5** | 0,0973 | 0,0653 | 0,047 | 0,126 | 0,152 | 0,0083 | 0,85 | 2,05 | 0,504 |
| **438,5** | 0,0953 | 0,0701 | 0,035 | 0,13 | 0,16 | 0,0087 | 0,9 | 2,03 | 0,542 |
| **443,5** | 0,0974 | 0,0685 | 0,0383 | 0,132 | 0,16 | 0,0109 | 0,85 | 2 | 0,509 |
| **449,5** | 0,0938 | 0,0657 | 0,0498 | 0,127 | 0,155 | 0,0113 | 0,92 | 2,12 | 0,552 |
| **455,5** | 0,0937 | 0,0629 | 0,0442 | 0,131 | 0,159 | 0,0111 | 0,93 | 2,13 | 0,561 |
| **463,5** | 0,0932 | 0,0593 | 0,0381 | 0,133 | 0,155 | 0,0139 | 0,92 | 1,98 | 0,524 |
| **466,5** | 0,0933 | 0,055 | 0,0317 | 0,133 | 0,156 | 0,0097 | 0,82 | 1,9 | 0,488 |
| **474,5** | 0,0879 | 0,0554 | 0,0581 | 0,129 | 0,151 | 0,0164 | 0,65 | 1,56 | 0,38 |
| **486,5** | 0,0899 | 0,0433 | 0,0557 | 0,129 | 0,151 | 0,0115 | 0,54 | 1,41 | 0,301 |
| **496,5** | 0,0873 | 0,0388 | 0,0795 | 0,131 | 0,159 | 0,0129 | 0,5 | 1,29 | 0,283 |

**Le pouvoir extractant des réactifs est détaillé figure 2.21**

## Séquence Thyl C - Elements majeurs (%)

Limite de détection 0,01 %

| Profondeur corrigée (cm) | SiO2 | Al2O3 | Fe2O3(T) | MnO | MgO | CaO | Na2O | K2O | TiO2 | P2O5 | LOI | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **105,5** | 7,55 | 1,53 | 0,32 | 0,003 | 0,27 | 1,07 | 0,16 | 0,34 | 0,072 | 0,06 | 87,81 | 99,19 |
| **119,5** | 8,6 | 1,65 | 0,45 | 0,003 | 0,28 | 1,07 | 0,17 | 0,39 | 0,08 | 0,06 | 87,06 | 99,81 |
| **127,5** | 7,14 | 1,56 | 0,33 | 0,003 | 0,26 | 1,06 | 0,14 | 0,33 | 0,08 | 0,05 | 87,8 | 98,76 |
| **145,5** | 2,09 | 0,63 | 0,15 | 0 | 0,14 | 0,83 | 0,07 | 0,11 | 0,033 | 0,08 | 95,72 | 99,85 |
| **159,5** | 12,18 | 2,04 | 0,49 | 0,003 | 0,31 | 1,12 | 0,19 | 0,44 | 0,102 | 0,07 | 81,73 | 98,69 |
| **165,5** | 11,16 | 2,71 | 0,29 | 0 | 0,23 | 0,79 | 0,3 | 0,57 | 0,164 | 0,08 | 82,37 | 98,67 |
| **174,5** | 3,91 | 1,09 | 0,19 | 0 | 0,16 | 0,79 | 0,11 | 0,27 | 0,059 | 0,05 | 92,61 | 99,24 |
| **183,5** | 1,49 | 0,47 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,61 | 0,05 | 0,14 | 0,028 | 0,05 | 96,44 | 99,48 |
| **186,5** | 4,33 | 1,24 | 0,16 | 0 | 0,15 | 0,73 | 0,15 | 0,28 | 0,077 | 0,06 | 92,83 | 99,99 |
| **198,5** | 2,3 | 0,82 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,68 | 0,11 | 0,23 | 0,039 | 0,06 | 94,66 | 99,1 |
| **207,5** | 1,72 | 0,52 | 0,1 | 0 | 0,11 | 0,76 | 0,09 | 0,17 | 0,029 | 0,03 | 96,34 | 99,86 |
| **220,5** | 0,74 | 0,21 | 0,2 | 0 | 0,09 | 0,74 | 0,04 | 0,12 | 0,013 | 0,03 | 97,59 | 99,78 |
| **230,5** | 1,89 | 0,52 | 0,13 | 0 | 0,11 | 0,77 | 0,06 | 0,21 | 0,033 | 0,03 | 95,82 | 99,58 |
| **240,5** | 3,1 | 0,91 | 0,12 | 0 | 0,11 | 0,71 | 0,1 | 0,27 | 0,048 | 0,07 | 93,82 | 99,26 |
| **262,5** | 2,31 | 0,83 | 0,13 | 0 | 0,14 | 0,82 | 0,09 | 0,19 | 0,044 | 0,05 | 95,06 | 99,68 |
| **276,5** | 6,27 | 1,89 | 0,29 | 0,003 | 0,2 | 0,66 | 0,16 | 0,42 | 0,082 | 0,05 | 89,14 | 99,16 |
| **279,5** | 15,76 | 3,65 | 0,54 | 0,004 | 0,31 | 0,64 | 0,27 | 0,72 | 0,149 | 0,08 | 77,77 | 99,9 |
| **281,5** | 16,59 | 4,53 | 0,6 | 0,006 | 0,35 | 0,72 | 0,25 | 0,9 | 0,168 | 0,11 | 75,03 | 99,26 |
| **283,5** | 24,84 | 6,94 | 0,58 | 0,006 | 0,41 | 0,79 | 0,27 | 1,53 | 0,205 | 0,13 | 63,11 | 98,81 |
| **286,5** | 34,27 | 3,03 | 0,42 | 0,003 | 0,28 | 0,69 | 0,17 | 0,66 | 0,098 | 0,07 | 59,16 | 98,84 |
| **292,5** | 40,37 | 2,45 | 0,37 | 0,003 | 0,24 | 0,64 | 0,17 | 0,5 | 0,085 | 0,07 | 54,7 | 99,59 |
| **297,5** | 41,03 | 2,27 | 0,36 | 0,003 | 0,23 | 0,65 | 0,14 | 0,48 | 0,078 | 0,05 | 54,16 | 99,45 |
| **306,5** | 43,17 | 2,17 | 0,34 | 0,003 | 0,2 | 0,58 | 0,13 | 0,48 | 0,072 | 0,05 | 51,72 | 98,92 |
| **311,5** | 43,06 | 2,19 | 0,37 | 0,003 | 0,21 | 0,62 | 0,16 | 0,39 | 0,074 | 0,05 | 52,29 | 99,42 |
| **321,5** | 52,1 | 2,6 | 0,46 | 0,003 | 0,23 | 0,53 | 0,18 | 0,62 | 0,095 | 0,06 | 42,26 | 99,15 |
| **332,5** | 54,98 | 2,9 | 0,55 | 0,004 | 0,25 | 0,51 | 0,2 | 0,64 | 0,114 | 0,05 | 39,01 | 99,22 |
| **348,5** | 53,87 | 4,59 | 0,91 | 0,007 | 0,39 | 0,56 | 0,36 | 0,94 | 0,205 | 0,07 | 37,13 | 99,03 |
| **364,5** | 53,07 | 6,74 | 1,43 | 0,012 | 0,56 | 0,67 | 0,53 | 1,28 | 0,316 | 0,09 | 34,4 | 99,09 |
| **371,5** | 49,05 | 8,39 | 1,86 | 0,016 | 0,69 | 0,71 | 0,63 | 1,56 | 0,407 | 0,08 | 35,78 | 99,18 |
| **377,5** | 48,28 | 9,2 | 2,1 | 0,018 | 0,77 | 0,79 | 0,7 | 1,74 | 0,442 | 0,09 | 35,03 | 99,16 |
| **381,5** | 47,81 | 9,18 | 2,12 | 0,018 | 0,77 | 0,78 | 0,71 | 1,71 | 0,438 | 0,08 | 36,37 | 99,98 |
| **390,5** | 48,18 | 9,36 | 2,18 | 0,018 | 0,78 | 0,77 | 0,72 | 1,74 | 0,459 | 0,09 | 35,47 | 99,79 |
| **398,5** | 48,33 | 8,53 | 2,02 | 0,016 | 0,72 | 0,72 | 0,68 | 1,58 | 0,401 | 0,08 | 35,68 | 98,75 |
| **406,5** | 49,33 | 8,6 | 2 | 0,016 | 0,72 | 0,75 | 0,68 | 1,61 | 0,409 | 0,08 | 34,81 | 99 |
| **413,5** | 49,16 | 9,18 | 2,15 | 0,018 | 0,78 | 0,74 | 0,73 | 1,77 | 0,444 | 0,09 | 34,24 | 99,29 |
| **419,5** | 48,83 | 10,36 | 2,52 | 0,021 | 0,88 | 0,78 | 0,85 | 2,05 | 0,504 | 0,09 | 32,5 | 99,37 |
| **438,5** | 48,43 | 11 | 2,66 | 0,022 | 0,94 | 0,77 | 0,9 | 2,03 | 0,542 | 0,1 | 32,13 | 99,51 |
| **443,5** | 48,3 | 10,6 | 2,6 | 0,021 | 0,9 | 0,76 | 0,85 | 2 | 0,509 | 0,09 | 32,39 | 99,01 |
| **449,5** | 49,25 | 11,27 | 2,77 | 0,022 | 0,97 | 0,74 | 0,92 | 2,12 | 0,552 | 0,09 | 30,77 | 99,48 |
| **455,5** | 49,62 | 11,4 | 2,84 | 0,024 | 0,99 | 0,73 | 0,93 | 2,13 | 0,561 | 0,1 | 30,39 | 99,71 |
| **463,5** | 48,21 | 10,51 | 2,73 | 0,021 | 0,91 | 0,76 | 0,92 | 1,98 | 0,524 | 0,1 | 33,01 | 99,69 |
| **466,5** | 48,06 | 10,04 | 2,53 | 0,021 | 0,86 | 0,74 | 0,82 | 1,9 | 0,488 | 0,1 | 33,87 | 99,42 |
| **474,5** | 49,52 | 8,01 | 1,93 | 0,016 | 0,69 | 0,75 | 0,65 | 1,56 | 0,38 | 0,09 | 36,32 | 99,93 |
| **486,5** | 47,22 | 6,83 | 1,65 | 0,013 | 0,6 | 0,76 | 0,54 | 1,41 | 0,301 | 0,09 | 39,19 | 98,61 |
| **496,5** | 46,42 | 6,21 | 1,48 | 0,013 | 0,56 | 0,8 | 0,5 | 1,29 | 0,283 | 0,08 | 42,31 | 99,94 |
| **262,5 Rep Orig** | 2,42 | 0,86 | 0,14 | 0,003 | 0,16 | 0,85 | 0,08 | 0,17 | 0,044 | 0,06 | 95,06 | 99,85 |
| **262,5 Rep Dup** | 2,2 | 0,8 | 0,13 | < 0.001 | 0,13 | 0,79 | 0,09 | 0,21 | 0,044 | 0,05 | 95,06 | 99,52 |
| **390,5 Rep Orig** | 48,18 | 9,34 | 2,17 | 0,018 | 0,78 | 0,77 | 0,72 | 1,69 | 0,462 | 0,09 | 35,47 | 99,71 |
| **390,5 Rep Dup** | 48,19 | 9,38 | 2,19 | 0,018 | 0,78 | 0,78 | 0,72 | 1,79 | 0,455 | 0,1 | 35,47 | 99,87 |

## Séquence Thyl C - Terres Rares (ppm)

Limite de détection 0,01 ppm

| Profondeur corrigée (cm) | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Σ REE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **105,5** | 33,4 | 11,1 | 6,16 | 26,6 | 5,9 | 1,28 | 5 | 0,7 | 3,6 | 0,7 | 1,8 | 0,26 | 1,7 | 0,22 | 98,42 |
| **119,5** | 18 | 11,2 | 3,52 | 15,5 | 3,5 | 0,73 | 2,7 | 0,4 | 2 | 0,4 | 1,1 | 0,16 | 1 | 0,13 | 60,34 |
| **127,5** | 13,4 | 9,1 | 2,66 | 11,5 | 2,7 | 0,55 | 2 | 0,3 | 1,5 | 0,3 | 0,8 | 0,12 | 0,8 | 0,09 | 45,82 |
| **145,5** | 5,2 | 4,8 | 1,31 | 5,8 | 1,5 | 0,41 | 1,1 | 0,2 | 0,8 | 0,2 | 0,4 | 0,06 | 0,4 | 0,06 | 22,24 |
| **159,5** | 22,6 | 11,5 | 4,34 | 19,2 | 4,3 | 0,86 | 3,4 | 0,5 | 2,5 | 0,5 | 1,3 | 0,19 | 1,1 | 0,16 | 72,45 |
| **165,5** | 10,6 | 15,7 | 2,32 | 9,7 | 2,2 | 0,43 | 1,6 | 0,2 | 1,4 | 0,3 | 0,8 | 0,12 | 0,8 | 0,1 | 46,27 |
| **174,5** | 6,4 | 6,6 | 1,32 | 5,9 | 1,5 | 0,29 | 1 | 0,1 | 0,8 | 0,1 | 0,4 | 0,06 | 0,4 | 0,06 | 24,93 |
| **183,5** | 1,8 | 2,6 | 0,4 | 1,8 | 0,5 | 0,1 | 0,3 | 0 | 0,3 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | 8 |
| **186,5** | 4,9 | 8,3 | 1,07 | 4,4 | 1,1 | 0,22 | 0,7 | 0,1 | 0,6 | 0,1 | 0,4 | 0,06 | 0,4 | 0,05 | 22,4 |
| **198,5** | 3,3 | 5,4 | 0,74 | 3,3 | 0,8 | 0,2 | 0,6 | 0 | 0,4 | 0 | 0,3 | 0 | 0,3 | 0 | 15,34 |
| **207,5** | 2,5 | 3,3 | 0,59 | 2,7 | 0,7 | 0,17 | 0,5 | 0 | 0,3 | 0 | 0,2 | 0 | 0,2 | 0 | 11,16 |
| **220,5** | 1 | 1,3 | 0,23 | 1 | 0,3 | 0,08 | 0,2 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4,21 |
| **230,5** | 1,9 | 3 | 0,42 | 1,8 | 0,5 | 0,12 | 0,4 | 0 | 0,3 | 0 | 0,2 | 0 | 0,2 | 0 | 8,84 |
| **240,5** | 3,2 | 5,3 | 0,71 | 2,9 | 0,7 | 0,17 | 0,5 | 0 | 0,4 | 0 | 0,2 | 0 | 0,2 | 0 | 14,28 |
| **262,5** | 3,3 | 4,4 | 0,76 | 3,3 | 0,8 | 0,17 | 0,6 | 0 | 0,5 | 0 | 0,3 | 0 | 0,3 | 0 | 14,43 |
| **276,5** | 12,4 | 12,6 | 3,53 | 15,8 | 4,1 | 0,94 | 3 | 0,4 | 2,1 | 0,4 | 1 | 0,16 | 1,2 | 0,15 | 57,78 |
| **279,5** | 24,6 | 22,8 | 6,55 | 30 | 8,1 | 1,75 | 6,7 | 0,9 | 4,3 | 0,7 | 2,1 | 0,32 | 2,1 | 0,3 | 111,22 |
| **281,5** | 36,2 | 29,3 | 10,3 | 48,1 | 13,2 | 2,9 | 11,3 | 1,4 | 7 | 1,2 | 3,4 | 0,49 | 3,3 | 0,44 | 168,53 |
| **283,5** | 40 | 31,8 | 11,9 | 56,1 | 15,6 | 3,43 | 13 | 1,7 | 8 | 1,4 | 3,9 | 0,58 | 3,9 | 0,53 | 191,84 |
| **286,5** | 32 | 21,4 | 9,3 | 45,2 | 11,9 | 2,47 | 10,6 | 1,3 | 6,3 | 1,1 | 3,1 | 0,46 | 3 | 0,42 | 148,55 |
| **292,5** | 23,6 | 15,7 | 6,62 | 31,1 | 8,2 | 1,75 | 7 | 0,9 | 4,6 | 0,8 | 2,3 | 0,33 | 2,1 | 0,31 | 105,31 |
| **297,5** | 21,8 | 14 | 6,05 | 29,1 | 7,5 | 1,58 | 6,5 | 0,9 | 4,3 | 0,7 | 2,1 | 0,31 | 2 | 0,29 | 97,13 |
| **306,5** | 20,4 | 12,7 | 5,67 | 26,9 | 7,1 | 1,53 | 6,2 | 0,8 | 4 | 0,7 | 2 | 0,29 | 1,9 | 0,28 | 90,47 |
| **311,5** | 21,3 | 14 | 5,99 | 28,1 | 7,7 | 1,59 | 6,6 | 0,9 | 4,3 | 0,7 | 2,1 | 0,31 | 1,9 | 0,3 | 95,79 |
| **321,5** | 20,8 | 15,3 | 5,6 | 26,2 | 6,8 | 1,44 | 6 | 0,8 | 4,2 | 0,7 | 2,1 | 0,29 | 1,8 | 0,29 | 92,32 |
| **332,5** | 20 | 16,8 | 5,39 | 25,1 | 6,3 | 1,31 | 5,8 | 0,8 | 4,1 | 0,7 | 2,1 | 0,31 | 1,9 | 0,3 | 90,91 |
| **348,5** | 21,5 | 25,6 | 5,51 | 24,5 | 6 | 1,28 | 5,5 | 0,8 | 4,2 | 0,8 | 2,3 | 0,33 | 2,1 | 0,31 | 100,73 |
| **364,5** | 26,7 | 39,4 | 6,39 | 28,3 | 6,6 | 1,32 | 5,7 | 1 | 5,3 | 1 | 3 | 0,44 | 2,7 | 0,4 | 128,25 |
| **371,5** | 28,8 | 46,8 | 6,9 | 29,9 | 6,7 | 1,31 | 5,6 | 0,9 | 4,9 | 1 | 2,8 | 0,42 | 2,6 | 0,38 | 139,01 |
| **377,5** | 29 | 48,9 | 6,69 | 28,7 | 6,7 | 1,33 | 5,6 | 0,9 | 5,2 | 1 | 2,9 | 0,45 | 2,8 | 0,4 | 140,57 |
| **381,5** | 28,7 | 49,1 | 6,86 | 29,1 | 6,7 | 1,29 | 5,8 | 0,9 | 5 | 1 | 2,9 | 0,42 | 2,6 | 0,39 | 140,76 |
| **390,5** | 33,1 | 57,3 | 7,69 | 32,3 | 6,7 | 1,41 | 6,4 | 1 | 5,3 | 1 | 3,1 | 0,46 | 2,8 | 0,42 | 158,98 |
| **398,5** | 31,7 | 55,4 | 7,33 | 31,2 | 6,3 | 1,33 | 5,9 | 0,9 | 4,5 | 0,8 | 2,5 | 0,37 | 2,2 | 0,34 | 150,77 |
| **406,5** | 31,6 | 51,5 | 7,37 | 31,3 | 6,6 | 1,43 | 6,4 | 1 | 5,4 | 1 | 3 | 0,45 | 2,8 | 0,43 | 150,28 |
| **413,5** | 32,9 | 56 | 7,59 | 32,1 | 6,6 | 1,39 | 6,2 | 1 | 5,1 | 1 | 2,9 | 0,42 | 2,6 | 0,39 | 156,19 |
| **419,5** | 36,3 | 65,3 | 8,37 | 34,9 | 7,2 | 1,48 | 6,7 | 1 | 5,5 | 1 | 3,1 | 0,44 | 2,8 | 0,43 | 174,52 |
| **438,5** | 37,7 | 69 | 8,57 | 36,3 | 7,2 | 1,51 | 6,9 | 1,1 | 5,8 | 1,1 | 3,3 | 0,48 | 3 | 0,46 | 182,42 |
| **443,5** | 37,2 | 68,2 | 8,51 | 34,9 | 7,1 | 1,48 | 6,7 | 1 | 5,5 | 1 | 3,1 | 0,46 | 2,9 | 0,42 | 178,47 |
| **449,5** | 37,6 | 68,4 | 8,52 | 35,1 | 7,2 | 1,52 | 7 | 1,1 | 6,2 | 1,2 | 3,6 | 0,54 | 3,3 | 0,49 | 181,77 |
| **455,5** | 39,7 | 74 | 9,1 | 36,9 | 7,6 | 1,56 | 7 | 1,1 | 5,7 | 1,1 | 3,3 | 0,49 | 3 | 0,45 | 191 |
| **463,5** | 33,9 | 62,8 | 7,84 | 32 | 6,6 | 1,36 | 6,2 | 1 | 5,2 | 1 | 3 | 0,44 | 2,8 | 0,41 | 164,55 |
| **466,5** | 33,5 | 61,4 | 7,76 | 31,9 | 6,7 | 1,38 | 6,3 | 1 | 5,6 | 1,1 | 3,2 | 0,46 | 3 | 0,45 | 163,75 |
| **474,5** | 27,5 | 47,7 | 6,51 | 27,5 | 5,9 | 1,25 | 5,5 | 0,8 | 4,5 | 0,8 | 2,5 | 0,37 | 2,4 | 0,36 | 133,59 |
| **486,5** | 24,8 | 39,2 | 6 | 26,2 | 5,5 | 1,2 | 5,5 | 0,8 | 4,1 | 0,8 | 2,4 | 0,34 | 2,1 | 0,32 | 119,26 |
| **496,5** | 25,1 | 36,3 | 6,07 | 25,9 | 5,8 | 1,32 | 6,1 | 0,9 | 4,7 | 0,9 | 2,7 | 0,39 | 2,4 | 0,37 | 118,95 |
| **262,5 Rep Orig** | 3,3 | 4,4 | 0,76 | 3,3 | 0,8 | 0,17 | 0,6 | < 0.1 | 0,5 | < 0.1 | 0,3 | < 0.05 | 0,3 | < 0.04 | 14,43 |
| **262,5 Rep Dup** | Pas assez de matériel | | | | | | | | | | | | | | 0 |
| **390,5 Rep Orig** | 34,5 | 59,5 | 8,06 | 33,9 | 7 | 1,45 | 6,8 | 1 | 5,4 | 1 | 3,1 | 0,46 | 2,8 | 0,43 | 165,4 |
| **390,5 Rep Dup** | 31,8 | 55 | 7,32 | 30,7 | 6,4 | 1,37 | 6,1 | 0,9 | 5,3 | 1 | 3 | 0,45 | 2,7 | 0,41 | 152,45 |

## Séquence Loup B - Extractions sélectives (g/100g)

| | | Méthode pyrophosphate | | | Méthode Tamm | | | Méthode Mehra et Jackson | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Profondeur non corrigée (cm) | Profondeur corrigée (cm) | Alp | Fep | Sip | Alo | Feo | Sio | Ald | Fed | Sid |
| LOUP B_150-161 | 155,5 | 0,109 | 0,0701 | 0,0927 | 0,164 | 0,233 | 0,0492 | 0,149 | 0,198 | 0,353 |
| LOUP B_161-173 | 167 | 0,127 | 0,054 | 0,0537 | 0,145 | 0,0944 | 0,0179 | 0,138 | 0,104 | 0,301 |
| LOUP B_182-192 | 187 | 0,113 | 0,0639 | 0,114 | 0,151 | 0,107 | 0,0215 | 0,127 | 0,108 | 0,348 |
| LOUP B_192-202 | 197 | 0,109 | 0,055 | 0,101 | 0,156 | 0,0974 | 0,0252 | 0,13 | 0,0982 | 0,361 |
| LOUP B_214-222 | 218 | 0,0928 | 0,0554 | 0,139 | 0,143 | 0,101 | 0,0226 | 0,109 | 0,0999 | 0,414 |
| LOUP B_228-236 | 232 | 0,0722 | 0,0772 | 0,168 | 0,126 | 0,128 | 0,0237 | 0,0882 | 0,13 | 0,362 |
| LOUP B_241-250 | 245,5 | 0,0788 | 0,12 | 0,177 | 0,133 | 0,185 | 0,0296 | 0,0904 | 0,179 | 0,406 |
| LOUP B_258-266 | 262 | 0,0639 | 0,125 | 0,167 | 0,117 | 0,181 | 0,024 | 0,0801 | 0,174 | 0,423 |
| LOUP B_278-284 | 281 | 0,0541 | 0,0724 | 0,135 | 0,103 | 0,134 | 0,0175 | 0,0722 | 0,125 | 0,406 |
| LOUP B_298-306 | 302 | 0,0548 | 0,0654 | 0,152 | 0,0998 | 0,131 | 0,0204 | 0,0682 | 0,123 | 0,412 |
| LOUP B_320-328 | 324 | 0,078 | 0,0854 | 0,126 | 0,111 | 0,17 | 0,0195 | 0,0792 | 0,155 | 0,375 |
| LOUP B_340-346 | 343 | 0,0705 | 0,258 | 0,149 | 0,123 | 0,328 | 0,0185 | 0,0854 | 0,322 | 0,364 |
| LOUP B_352-358 | 355 | 0,0726 | 0,147 | 0,14 | 0,123 | 0,236 | 0,0203 | 0,0803 | 0,23 | 0,329 |
| LOUP B_366-374 | 370 | 0,0747 | 0,265 | 0,123 | 0,13 | 0,379 | 0,0241 | 0,084 | 0,356 | 0,309 |
| LOUP B_374-378,5 | 376 | 0,0941 | 0,574 | 0,104 | 0,149 | 0,765 | 0,0388 | 0,103 | 0,718 | 0,228 |
| LOUP B_379,5-381,5 | 380 | 0,0851 | 0,506 | 0,157 | 0,292 | 0,839 | 0,17 | 0,144 | 0,686 | 0,278 |
| LOUP B_382,5-383,5 | 383 | 0,073 | 0,435 | 0,127 | 0,263 | 0,735 | 0,151 | 0,138 | 0,61 | 0,266 |
| LOUP B_384,5-385,5 | 385 | 0,0387 | 0,215 | 0,117 | 0,263 | 0,474 | 0,166 | 0,111 | 0,361 | 0,257 |
| LOUP B_388,5 | 388,5 | 0,0599 | 0,0549 | 0,0873 | 0,433 | 0,404 | 0,452 | 0,153 | 0,211 | 0,2 |
| LOUP B_390,5 | 390,5 | 0,0388 | 0,0255 | 0,113 | 0,101 | 0,139 | 0,105 | 0,0439 | 0,123 | 0,17 |
| LOUP B_392,5 | 392,5 | 0,0379 | 0,0394 | 0,123 | 0,213 | 0,229 | 0,229 | 0,0646 | 0,176 | 0,198 |
| LOUP B_400,5 | 400,5 | 0,0668 | 0,124 | 0,0635 | 1,08 | 1,22 | 0,954 | 0,282 | 0,426 | 0,232 |
| LOUP B_401,5 | 401,5 | 0,0419 | 0,107 | 0,0894 | 0,672 | 0,605 | 0,585 | 0,15 | 0,273 | 0,267 |
| LOUP B_408-410 | 409 | 0,0664 | 0,112 | 0,06 | 1,16 | 1,14 | 0,916 | 0,283 | 0,399 | 0,207 |
| LOUP B_419,5 | 419,5 | 0,0642 | 0,118 | 0,0587 | 1,19 | 1,6 | 0,903 | 0,3 | 0,845 | 0,23 |
| LOUP B_427,5 | 427,5 | 0,0681 | 0,129 | 0,0591 | 1,11 | 1,99 | 0,879 | 0,313 | 1,21 | 0,233 |
| LOUP B_436,5 | 436,5 | 0,0761 | 0,133 | 0,058 | 1,1 | 1,64 | 0,842 | 0,376 | 1,11 | 0,24 |
| LOUP B_443,5 | 443,5 | 0,0603 | 0,0272 | 0,108 | 0,184 | 0,257 | 0,21 | 0,112 | 0,253 | 0,185 |
| LOUP B_446,5 | 446,5 | 0,069 | 0,187 | 0,0577 | 1,31 | 1,4 | 1,01 | 0,388 | 0,686 | 0,244 |
| LOUP B_452,5 | 452,5 | 0,0559 | 0,166 | 0,0607 | 1,14 | 1,39 | 0,926 | 0,313 | 0,699 | 0,256 |
| LOUP B_459,5 | 459,5 | 0,074 | 0,149 | 0,0573 | 1,15 | 2,38 | 0,913 | 0,364 | 1,63 | 0,24 |
| LOUP B_463,5 | 463,5 | 0,0865 | 0,139 | 0,0584 | 1,39 | 2,02 | 1,07 | 0,384 | 1,1 | 0,236 |
| LOUP B_467,5 | 467,5 | 0,0799 | 0,132 | 0,0585 | 1,22 | 1,77 | 0,955 | 0,335 | 0,97 | 0,221 |
| LOUP B_474,5 | 474,5 | 0,0865 | 0,126 | 0,0591 | 1,53 | 1,62 | 1,17 | 0,385 | 0,653 | 0,223 |

**Le pouvoir extractant des réactifs est détaillé figure 2.21**

## Séquence Loup B - Elements majeurs (%)

Limite de détection 0,01 %

| Profondeur non corrigée (cm) | Profondeur corrigée (cm) | SiO2 | Al2O3 | Fe2O3(T) | MnO | MgO | CaO | Na2O | K2O | TiO2 | P2O5 | LOI | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LOUP B_150-161 | 155,5 | 15,96 | 3,32 | 1,21 | 0,008 | 0,41 | 0,92 | 0,48 | 0,59 | 0,165 | 0,15 | 75,72 | 98,92 |
| LOUP B_161-173 | 167 | 15 | 4,16 | 1,03 | 0,01 | 0,49 | 0,98 | 0,45 | 0,5 | 0,133 | 0,12 | 75,22 | 98,08 |
| LOUP B_182-192 | 187 | 27,66 | 3,98 | 0,93 | 0,007 | 0,49 | 0,96 | 0,49 | 0,75 | 0,191 | 0,09 | 63,23 | 98,77 |
| LOUP B_192-202 | 197 | 24,28 | 5,42 | 0,96 | 0,008 | 0,51 | 1,02 | 0,54 | 0,82 | 0,199 | 0,09 | 64,64 | 98,49 |
| LOUP B_214-222 | 218 | 32,42 | 3,63 | 0,84 | 0,008 | 0,44 | 0,97 | 0,48 | 0,59 | 0,138 | 0,08 | 58,29 | 97,91 |
| LOUP B_228-236 | 232 | 35,02 | 3,26 | 0,8 | 0,008 | 0,4 | 1,07 | 0,49 | 0,67 | 0,126 | 0,07 | 56,64 | 98,56 |
| LOUP B_241-250 | 245,5 | 30,03 | 3,58 | 0,92 | 0,007 | 0,43 | 1,29 | 0,49 | 0,63 | 0,157 | 0,07 | 60,37 | 97,98 |
| LOUP B_258-266 | 262 | 32,5 | 3,11 | 0,85 | 0,007 | 0,37 | 1,41 | 0,48 | 0,71 | 0,132 | 0,06 | 60,35 | 99,98 |
| LOUP B_278-284 | 281 | 27,89 | 2,29 | 0,62 | 0,008 | 0,28 | 1,58 | 0,38 | 0,38 | 0,069 | 0,06 | 64,88 | 98,45 |
| LOUP B_298-306 | 302 | 26,76 | 2,32 | 0,6 | 0,007 | 0,27 | 1,82 | 0,42 | 0,5 | 0,084 | 0,05 | 67,27 | 100,1 |
| LOUP B_320-328 | 324 | 20,33 | 2,15 | 0,63 | 0,007 | 0,23 | 1,96 | 0,33 | 0,52 | 0,069 | 0,07 | 71,54 | 97,83 |
| LOUP B_340-346 | 343 | 25,16 | 2,77 | 1,11 | 0,011 | 0,29 | 1,84 | 0,41 | 0,72 | 0,097 | 0,07 | 67,16 | 99,63 |
| LOUP B_352-358 | 355 | 23,14 | 2,56 | 0,85 | 0,011 | 0,26 | 2,03 | 0,41 | 0,65 | 0,078 | 0,06 | 67,94 | 98 |
| LOUP B_366-374 | 370 | 21,01 | 3,31 | 1,39 | 0,011 | 0,32 | 2,19 | 0,42 | 0,63 | 0,08 | 0,07 | 68,71 | 98,16 |
| LOUP B_374-378,5 | 376 | 18,58 | 5,35 | 2,85 | 0,019 | 0,56 | 2,32 | 0,49 | 1,21 | 0,199 | 0,05 | 68,04 | 99,67 |
| LOUP B_379,5-381,5 | 380 | 43,47 | 12,25 | 4,75 | 0,033 | 1,2 | 0,91 | 0,76 | 2,85 | 0,348 | 0,06 | 32,69 | 99,34 |
| LOUP B_382,5-383,5 | 383 | 43,91 | 12,15 | 4,64 | 0,034 | 1,24 | 0,99 | 0,84 | 2,86 | 0,338 | 0,08 | 31,06 | 98,15 |
| LOUP B_384,5-385,5 | 385 | 41,19 | 14,45 | 4,78 | 0,038 | 1,47 | 1,78 | 0,97 | 3,29 | 0,48 | 0,07 | 29,45 | 97,97 |
| LOUP B_388,5 | 388,5 | 32,12 | 16,53 | 5,32 | 0,058 | 1,62 | 17,78 | 0,73 | 3,62 | 0,702 | 0,06 | 20,37 | 98,91 |
| LOUP B_390,5 | 390,5 | 14,23 | 6,06 | 2,32 | 0,029 | 0,9 | 38,12 | 0,28 | 1,39 | 0,207 | 0,02 | 35,05 | 98,62 |
| LOUP B_392,5 | 392,5 | 24,22 | 10,77 | 3,46 | 0,039 | 1,23 | 27,89 | 0,41 | 2,65 | 0,35 | 0,02 | 27,87 | 98,91 |
| LOUP B_400,5 | 400,5 | 43,26 | 21,28 | 7,45 | 0,071 | 2,12 | 7,08 | 0,92 | 4,56 | 0,829 | 0,06 | 11,19 | 98,83 |
| LOUP B_401,5 | 401,5 | 40,55 | 17,07 | 5,21 | 0,049 | 1,74 | 11,2 | 0,63 | 4,34 | 0,563 | 0,05 | 15,5 | 98,91 |
| LOUP B_408-410 | 409 | 46,16 | 19,31 | 5,89 | 0,057 | 1,97 | 11,33 | 0,7 | 4,72 | 0,638 | 0,04 | 9,36 | 100,2 |
| LOUP B_419,5 | 419,5 | 47,3 | 22,32 | 6,44 | 0,069 | 2,28 | 4,19 | 0,76 | 5,58 | 0,763 | 0,06 | 9,08 | 98,85 |
| LOUP B_427,5 | 427,5 | 47,22 | 23,07 | 7,08 | 0,072 | 2,3 | 2,5 | 0,84 | 5,76 | 0,723 | 0,06 | 8,95 | 98,57 |
| LOUP B_436,5 | 436,5 | 46,95 | 23,46 | 7,89 | 0,068 | 2,35 | 2 | 0,94 | 5,48 | 0,813 | 0,07 | 9,32 | 99,34 |
| LOUP B_443,5 | 443,5 | 17,53 | 7,6 | 2,48 | 0,037 | 1,14 | 35,66 | 0,64 | 1,96 | 0,259 | 0,04 | 31,24 | 98,59 |
| LOUP B_446,5 | 446,5 | 46,32 | 22,54 | 7,65 | 0,088 | 2,32 | 3,2 | 1,1 | 5,57 | 0,746 | 0,07 | 8,73 | 98,32 |
| LOUP B_452,5 | 452,5 | 47,02 | 23,3 | 7,74 | 0,092 | 2,44 | 2,74 | 0,92 | 5,46 | 0,773 | 0,07 | 8,29 | 98,87 |
| LOUP B_459,5 | 459,5 | 52,5 | 20,06 | 8,4 | 0,077 | 2,4 | 0,88 | 1,22 | 4,52 | 0,753 | 0,11 | 7,74 | 98,66 |
| LOUP B_463,5 | 463,5 | 53,56 | 20,53 | 8,66 | 0,078 | 2,37 | 0,85 | 1,21 | 4,76 | 0,774 | 0,12 | 6,36 | 99,28 |
| LOUP B_467,5 | 467,5 | 55,55 | 20,62 | 8 | 0,082 | 2,39 | 0,38 | 1,36 | 4,58 | 0,806 | 0,14 | 6,24 | 100,1 |
| LOUP B_474,5 | 474,5 | 57,79 | 19,54 | 7,51 | 0,079 | 2,28 | 0,37 | 1,44 | 4,14 | 0,829 | 0,15 | 6,24 | 100,4 |
| LOUP B_320-328 Rep Orig | | 20,48 | 2,14 | 0,63 | 0,007 | 0,23 | 1,96 | 0,32 | 0,53 | 0,069 | 0,07 | 71,54 | 97,97 |
| LOUP B_320-328 Rep Dup | | 20,17 | 2,16 | 0,63 | 0,008 | 0,23 | 1,97 | 0,34 | 0,51 | 0,069 | 0,07 | 71,54 | 97,69 |
| LOUP B_443,5 Rep Orig | | 17,35 | 7,7 | 2,51 | 0,037 | 1,15 | 35,64 | 0,64 | 1,99 | 0,259 | 0,04 | 31,24 | 98,56 |
| LOUP B_443,5 Rep Dup | | 17,7 | 7,51 | 2,44 | 0,037 | 1,13 | 35,68 | 0,65 | 1,94 | 0,259 | 0,04 | 31,24 | 98,62 |

## Séquence Loup B - Terres Rares (ppm)

Limite de détection 0,01 ppm

| Profondeur non corrigée (cm) | Profondeur corrigée (cm) | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Σ REE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LOUP B_150-161 | 155,5 | 7,7 | 15,1 | 1,77 | 6,6 | 1,4 | 0,34 | 1,2 | 0,2 | 1 | 0,2 | 0,6 | 0,08 | 0,5 | 0,08 | 36,77 |
| LOUP B_161-173 | 167 | 7,7 | 14,9 | 1,76 | 6,7 | 1,4 | 0,37 | 1,2 | 0,2 | 1,2 | 0,2 | 0,6 | 0,1 | 0,6 | 0,08 | 37,01 |
| LOUP B_182-192 | 187 | 10,7 | 20 | 2,49 | 9,6 | 2 | 0,5 | 1,9 | 0,3 | 1,6 | 0,3 | 0,9 | 0,13 | 0,8 | 0,11 | 51,33 |
| LOUP B_192-202 | 197 | 11,2 | 21,6 | 2,58 | 10 | 2 | 0,51 | 1,8 | 0,3 | 1,6 | 0,3 | 0,9 | 0,13 | 0,8 | 0,12 | 53,84 |
| LOUP B_214-222 | 218 | 10,2 | 18,9 | 2,35 | 9,3 | 1,9 | 0,47 | 1,8 | 0,3 | 1,5 | 0,3 | 0,8 | 0,12 | 0,7 | 0,11 | 48,75 |
| LOUP B_228-236 | 232 | 9,4 | 16,5 | 2,21 | 8,9 | 1,9 | 0,5 | 1,8 | 0,3 | 1,5 | 0,3 | 0,8 | 0,11 | 0,7 | 0,11 | 45,03 |
| LOUP B_241-250 | 245,5 | 9,5 | 16,3 | 2,23 | 9 | 2 | 0,53 | 1,9 | 0,3 | 1,5 | 0,3 | 0,8 | 0,12 | 0,8 | 0,12 | 45,4 |
| LOUP B_258-266 | 262 | 9,5 | 16,1 | 2,35 | 9,3 | 2,1 | 0,58 | 2,1 | 0,3 | 1,7 | 0,3 | 0,9 | 0,13 | 0,8 | 0,12 | 46,28 |
| LOUP B_278-284 | 281 | 7,8 | 12,4 | 1,9 | 8 | 1,9 | 0,52 | 2 | 0,3 | 1,6 | 0,3 | 0,9 | 0,12 | 0,7 | 0,11 | 38,55 |
| LOUP B_298-306 | 302 | 7,1 | 11,2 | 1,79 | 7,5 | 1,9 | 0,54 | 1,9 | 0,3 | 1,5 | 0,3 | 0,8 | 0,12 | 0,8 | 0,11 | 35,86 |
| LOUP B_320-328 | 324 | 6,2 | 10,2 | 1,58 | 6,9 | 1,8 | 0,52 | 1,8 | 0,3 | 1,4 | 0,3 | 0,7 | 0,11 | 0,7 | 0,1 | 32,61 |
| LOUP B_340-346 | 343 | 8,1 | 11,9 | 2,14 | 9,4 | 2,5 | 0,71 | 2,5 | 0,4 | 2 | 0,4 | 1 | 0,15 | 0,9 | 0,14 | 42,24 |
| LOUP B_352-358 | 355 | 7,9 | 11,9 | 2,03 | 8,7 | 2,2 | 0,65 | 2,3 | 0,4 | 1,8 | 0,3 | 1 | 0,14 | 0,9 | 0,13 | 40,35 |
| LOUP B_366-374 | 370 | 8 | 12 | 1,99 | 8,3 | 2,1 | 0,65 | 2,2 | 0,3 | 1,8 | 0,3 | 0,9 | 0,14 | 0,9 | 0,13 | 39,71 |
| LOUP B_374-378,5 | 376 | 12,2 | 20,3 | 2,92 | 11,9 | 2,8 | 0,86 | 2,9 | 0,5 | 2,4 | 0,4 | 1,3 | 0,19 | 1,2 | 0,18 | 60,05 |
| LOUP B_379,5-381,5 | 380 | 19 | 35,6 | 4,28 | 16,5 | 3,3 | 0,91 | 3,3 | 0,5 | 2,9 | 0,6 | 1,6 | 0,24 | 1,6 | 0,23 | 90,56 |
| LOUP B_382,5-383,5 | 383 | 18,7 | 34,8 | 4,23 | 16,1 | 3,4 | 0,97 | 3,4 | 0,6 | 3 | 0,6 | 1,7 | 0,25 | 1,6 | 0,23 | 89,58 |
| LOUP B_384,5-385,5 | 385 | 20,6 | 38,7 | 4,56 | 17,1 | 3,4 | 0,94 | 3,5 | 0,6 | 3,1 | 0,6 | 1,8 | 0,26 | 1,7 | 0,25 | 97,11 |
| LOUP B_388,5 | 388,5 | 27,4 | 53,7 | 5,81 | 21,8 | 4,1 | 1,07 | 4 | 0,7 | 4,2 | 0,8 | 2,5 | 0,38 | 2,5 | 0,37 | 129,33 |
| LOUP B_390,5 | 390,5 | 10,2 | 19,4 | 2,24 | 8,6 | 1,8 | 0,53 | 1,8 | 0,3 | 1,8 | 0,3 | 1 | 0,14 | 0,9 | 0,15 | 49,16 |
| LOUP B_392,5 | 392,5 | 13,5 | 26,5 | 2,89 | 11 | 2,3 | 0,59 | 2,2 | 0,4 | 2,1 | 0,4 | 1,2 | 0,19 | 1,2 | 0,17 | 64,64 |
| LOUP B_400,5 | 400,5 | 35,8 | 69,9 | 7,47 | 27,2 | 5,1 | 1,33 | 4,9 | 0,9 | 5 | 1 | 2,9 | 0,44 | 2,8 | 0,43 | 165,17 |
| LOUP B_401,5 | 401,5 | 20,9 | 41,6 | 4,54 | 17 | 3,7 | 1,04 | 3,6 | 0,6 | 3,4 | 0,7 | 1,9 | 0,28 | 1,8 | 0,28 | 101,34 |
| LOUP B_408-410 | 409 | 25,4 | 51,2 | 5,61 | 20,6 | 4,2 | 1,22 | 4,1 | 0,7 | 4,3 | 0,8 | 2,4 | 0,36 | 2,3 | 0,34 | 123,53 |
| LOUP B_419,5 | 419,5 | 27,9 | 58,4 | 6,13 | 23 | 4,6 | 1,29 | 4,5 | 0,8 | 4,4 | 0,8 | 2,3 | 0,35 | 2,3 | 0,33 | 137,1 |
| LOUP B_427,5 | 427,5 | 29,6 | 58,9 | 6,42 | 23,8 | 4,9 | 1,43 | 5,1 | 0,9 | 5,1 | 1 | 2,8 | 0,41 | 2,7 | 0,4 | 143,46 |
| LOUP B_436,5 | 436,5 | 31,5 | 62,7 | 6,83 | 25,6 | 5,4 | 1,52 | 5,2 | 0,9 | 5,2 | 1 | 3 | 0,43 | 2,8 | 0,43 | 152,51 |
| LOUP B_443,5 | 443,5 | 13,4 | 25,5 | 2,97 | 11,4 | 2,4 | 0,69 | 2,6 | 0,5 | 2,5 | 0,5 | 1,5 | 0,22 | 1,5 | 0,22 | 65,9 |
| LOUP B_446,5 | 446,5 | 28,2 | 56,8 | 6,27 | 23,4 | 4,7 | 1,28 | 4,4 | 0,8 | 4,2 | 0,8 | 2,3 | 0,34 | 2,2 | 0,33 | 136,02 |
| LOUP B_452,5 | 452,5 | 35,8 | 71,3 | 7,88 | 29,2 | 5,7 | 1,38 | 5,1 | 0,9 | 5 | 0,9 | 2,8 | 0,41 | 2,7 | 0,39 | 169,46 |
| LOUP B_459,5 | 459,5 | 38,4 | 77,2 | 8,39 | 31,4 | 6,1 | 1,47 | 5,4 | 0,9 | 5,3 | 1 | 2,9 | 0,44 | 2,9 | 0,42 | 182,22 |
| LOUP B_463,5 | 463,5 | 40,2 | 81,3 | 8,98 | 33,2 | 6,4 | 1,54 | 5,8 | 1 | 5,5 | 1,1 | 3,2 | 0,48 | 3,1 | 0,44 | 192,24 |
| LOUP B_467,5 | 467,5 | 41,4 | 84 | 9,3 | 34,6 | 6,8 | 1,61 | 6,1 | 1 | 5,6 | 1,1 | 3,2 | 0,48 | 3 | 0,44 | 198,63 |
| LOUP B_474,5 | 474,5 | 41,1 | 82,6 | 9,07 | 33,7 | 6,4 | 1,61 | 6 | 1 | 5,7 | 1,1 | 3,2 | 0,47 | 2,9 | 0,45 | 195,3 |
| LOUP B_320-328 Rep Orig | | 6,2 | 10,3 | 1,57 | 6,9 | 1,8 | 0,52 | 1,9 | 0,3 | 1,4 | 0,3 | 0,8 | 0,11 | 0,7 | 0,1 | 32,9 |
| LOUP B_320-328 Rep Dup | | 6,2 | 10,1 | 1,6 | 6,8 | 1,8 | 0,51 | 1,8 | 0,3 | 1,4 | 0,3 | 0,7 | 0,11 | 0,7 | 0,09 | 32,41 |
| LOUP B_443,5 Rep Orig | | 13,5 | 25,7 | 2,98 | 11,6 | 2,4 | 0,68 | 2,6 | 0,5 | 2,5 | 0,5 | 1,5 | 0,23 | 1,5 | 0,22 | 66,41 |
| LOUP B_443,5 Rep Dup | | 13,3 | 25,4 | 2,96 | 11,2 | 2,4 | 0,7 | 2,6 | 0,5 | 2,5 | 0,5 | 1,5 | 0,22 | 1,5 | 0,22 | 65,5 |

# ANNEXE III

Résumés de deux articles sur les paléoincendies et la paléovégétation en Maurienne, acceptés pour publication

# Spatial variability of fire history in subalpine forests: large and local scale processes act on fire-frequency and distribution during the Holocene: from natural to cultural regimes

Carcaillet C.[1,2], Ali A.A.[1,2], Blarquez O.[1,2], Genries A.[1,2,3], Mourier B.[1,4], Bremond L.[1,2]

**Accepté** pour publication dans ***Ecoscience***

1) Centre for Bio-Archeology and Ecology (UMR5059 CNRS), Université Montpellier 2, Institut de Botanique, 163 rue Broussonet, F-34090 Montpellier, France
2) Paleoenvironments and Chronoecology (PALECO EPHE), Ecole Pratique des Hautes Etudes, Institut de Botanique, 163 rue Broussonet, F-34090 Montpellier France
3) Institut des Sciences de l'Evolution (UMR5554 CNRS), Université Montpellier 2, CC061, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, cedex 05 France
4) Laboratoire CARRTEL (UMR 42), Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac, France

Author for correspondences: Christopher.carcaillet@univ-montp2.fr

## Abstract.

The present study aims to decipher the function of 15 local and large-scale processes on the fire frequency during the postglacial in a subalpine ecosystem (Alps, France). Large scale processes should produce homogeneous distribution of fire-free intervals and synchronicity of fire series, and *vice versa* for local-scale processes, *i.e*. relief, slope-aspect, human practices. Four sites (ponds and peat) were sampled at different elevations and exposures. Charcoals are used for fire-proxy, and plant macroremains for vegetation-proxy. The synchronicity is analyzed based on transformed Ripley's *K*-function. During the early-Holocene, fire-regimes is controlled by large-scale natural processes such as the climate and the vegetation pattern. First, no fire was reconstructed before 9000 cal yr BP, then infrequent fires occurred when the bio-climate subalpine belt was established. However, the local-scale processes outweighted the late-Holocene pattern of fire-intervals with more fires at lower elevation and on south-facing slopes. Although altitudes, topography and slope-aspect certainly drove between-sites differences during the early-Holocene, these differences disappeared during the late-Holocene to promote site-chronology not related to ecological features of the natural landscape, but likely linked to human practices and population density looking for pastures. Fires are certainly first controlled by climate and vegetation, but the role of societies on fuel availability and through their practices affect the fire regime.

# Une forêt subalpine à mélèze dominant dans un vallon avalancheux : 9000 ans d'histoire par l'analyse des macrorestes végétaux d'un lac de Maurienne

Olivier Blarquez [1,2], Christopher Carcaillet [1,2], Brice Mourier [1,3]

**Accepté** pour publication dans ***Travaux scientifiques du Parc national de la Vanoise***

1) Centre de Bio-Archéologie et d'Écologie (UMR 5059 CNRS), Université Montpellier 2, Institut de Botanique, 163 rue Broussonnet, 34090 Montpellier, France
2) Paléoenvironnements et chronoécologie (PALECO, EPHE), Ecole Pratique des Hautes Etudes, Institut de Botanique, 163 rue Broussonnet, 34090 Montpellier, France
3) Laboratoire CARRTEL (UMR 42 INRA), Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac, France

**Résumé**

Les recherches paléoécologiques réalisées à ce jour dans les Alpes ont failli dans la prise en compte de processus écologiques majeurs comme les avalanches. En outre, l'existence passée de mosaïques écologiques n'a jamais été démontrée. En Maurienne, les peuplements forestiers Holocène subalpins sont perçus comme invariants, avec des paysages homogènes composés uniquement de *Pinus cembra*. La place des espèces résilientes comme le mélèze (*Larix decidua*) dans ces écosystèmes holocènes demeure inconnue. Cette étude explore l'hypothèse selon laquelle ces espèces aujourd'hui expansionnistes ont comme habitat naturel des milieux perturbés comme les couloirs d'avalanches et que les paysages forestiers holocènes étaient diversifiés et constitués d'une mosaïque d'habitats. La mise en évidence de cette mosaïque passée est rendue possible par l'analyse paléoécologique fondée sur des macrorestes végétaux terrestres dans un contexte à fort régime d'avalanches. La comparaison statistique avec les données provenant d'un site témoin (non soumis aux avalanches) permet d'explorer l'impact à long terme des avalanches sur la dynamique passée des écosystèmes subalpins et sur l'existence d'une mosaïque écologique. L'analyse statistique a permis de mettre en évidence que les sites furent assez semblables en terme de composition au début de l'Holocène avec la dominance du genre *Betula*. À partir de 8500 ans avant nos jours les deux sites suivent des trajectoires écologiques différentes. Le site soumis aux avalanches est composé de communautés mixtes à mélèze (*Larix decidua*). La trajectoire du site témoin (non soumis aux avalanches) s'explique par l'abondance du pin cembro (*Pinus cembra*), et l'absence de restes de mélèze. Ces résultats indiquent que des forçages écologiques différents ont contraint la dynamique passée des deux écosystèmes. Les avalanches agissent sur le maintien d'une mosaïque paysagère subalpine, en favorisant les espèces résilientes, dont le mélèze, depuis au moins 8500 ans avant nos jours.