



**HAL**  
open science

**Potentiel de la minéralogie magnétique en tant que  
marqueur des variations environnementales enregistrées  
par les dépôts tourbeux : Application au marais de la  
Trézence (17)**

Aline Naudin

► **To cite this version:**

Aline Naudin. Potentiel de la minéralogie magnétique en tant que marqueur des variations environnementales enregistrées par les dépôts tourbeux : Application au marais de la Trézence (17). Sciences de la Terre. Université de La Rochelle, 2011. Français. NNT : 2011LAROS336 . tel-00703444

**HAL Id: tel-00703444**

**<https://theses.hal.science/tel-00703444>**

Submitted on 1 Jun 2012

**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 à l'**UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE**  
Pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**  
Discipline : Sciences de la Terre

Par  
**ALINE NAUDIN**

---

**POTENTIEL DE LA MINÉRALOGIE MAGNÉTIQUE EN TANT QUE  
MARQUEUR DES VARIATIONS ENVIRONNEMENTALES ENREGISTRÉES  
PAR LES DÉPÔTS TOURBEUX :**

**Application au marais de la Trézence (17)**

---

Devant le jury composé de :

Rapporteur : Marc Desmet, Professeur, Université François Rabelais, Tours

Rapporteur : Rémi Losno, Professeur, Université Paris 7

Examineur : Jean-Claude Mercier, Professeur, Université de La Rochelle

Examineur : Fabrice Monna, Professeur, Université de Bourgogne

Directeur de thèse : François Lévêque, HDR, Université de La Rochelle



## REMERCIEMENTS

Ce manuscrit représente bien plus que le simple résultat de plusieurs années de recherche scientifique sur un sujet donné. Il clôt toute une tranche de vie bien remplie quant à la connaissance de soi et de ses limites que cette citation de Confucius résume assez bien : « *Nulle pierre ne peut être polie sans friction, nul homme ne peut parfaire son expérience sans épreuves* ». Puisque « *dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre* » (Marie Curie), dans ce genre de circonstances, « *mieux vaut allumer une bougie que maudire les ténèbres* » (Lao Tseu). Je tiens donc à remercier en premier toutes les étincelles qui ont croisé ma route et m'ont aidé à garder cette petite flamme allumée. Au-delà des remerciements particuliers, ce manuscrit vous est dédié à toutes avec ma plus sincère reconnaissance.

D'un point de vue plus matériel, je remercie le Conseil Général de Charente-Maritime (CG17) d'avoir financé le projet scientifique ainsi qu'une allocation personnelle sous la forme d'une bourse de thèse de 3 ans. Je remercie également les membres de l'équipe DPL qui m'ont fait confiance et m'ont attribué un demi-poste d'ATER afin de finir ma thèse dans de bonnes conditions.

L'étude s'est déroulée sous la direction de François Lévêque dont les conseils scientifiques ont été primordiaux pour la réalisation de cette thèse, au sujet novateur et complexe. Son aide avisée a grandement amélioré la finalisation de ce travail et je l'en remercie très sincèrement.

Je remercie Fabrice Monna de m'avoir encadrée, guidée tout au long de ces années. Travailler à ses côtés m'a énormément appris. Avec ce manuscrit s'achève les séances de travail intensives tous les six mois, même sous la canicule dijonnaise. La « tortionnaire » de La Rochelle n'est donc plus !

Merci à Vivien Mathé et Jean-Claude Mercier pour leurs conseils, leur soutien et tout le temps qu'ils m'ont accordé malgré un emploi du temps bien chargé !

Je suis très honorée que Messieurs Rémi Losno et Marc Desmet aient accepté de juger mon travail. J'espère que ce manuscrit sera à la hauteur de leurs attentes. D'un point de vue personnel, je tiens à remercier sincèrement Rémi Losno pour sa contribution au projet ainsi que pour son écoute et ses conseils à un moment crucial qui m'ont aidé à avancer en me posant les bonnes questions.

La plupart des analyses n'auraient pas pu être réalisées sans l'équipe du CCA de La Rochelle, en particulier Carine Churlaud et Michel Robert, qui m'ont ouvert leurs locaux et éclairé le travail en laboratoire de leurs compétences et de leur bonne humeur.

En parlant de bonne humeur, comment oublier Marion qui est partie tenter sa chance en Allemagne! Ce manuscrit est la preuve que tout est possible alors bon courage! J'ai une pensée particulière pour tous mes compagnons de route doctorants, en particuliers ceux avec qui j'ai eu l'occasion de partager de nombreux bons moments dont mes collègues de bureau 114, anciens : Adrien et Clément, et nouveaux : Alexandre et Florence. Je vous souhaite le meilleur à tous, tant sur le plan personnel que professionnel!

Je remercie chaleureusement Frédérique Deloffre-Vye pour ses conseils professionnels et tellement plus encore ! Je suis très honorée d'avoir fait sa connaissance et souhaite à chaque doctorant d'avoir la chance de rencontrer une personne comme elle. J'entends bien explorer les pistes professionnelles que nous avons définies il y a quelque temps...

Enfin, un grand MERCI à ma famille et mes amis dont l'aide et le soutien m'ont été si souvent nécessaire ! Impossible de citer tout le monde mais sachez que vous êtes tous dans mon cœur et que je compte bien vous exprimer ma gratitude à tous de visu. Je tiens par contre à remercier ma mère pour tout, en particulier pour l'appui moral et matériel indéfectible qu'elle m'a apporté depuis toujours. Je suis très fière de lui exprimer ici toute ma reconnaissance et de l'associer à ce moment particulier. Certaines personnes nous ont quitté mais cette réussite académique s'est faite grâce à eux aussi et je ne les oublie pas.

J'ai eu la chance d'être épaulée par une autre personne remarquable, aussi large de cœur que taquine d'esprit. Nous verrons bien ce que l'avenir nous réserve. Good luck with your own PhD, Mr Fox !

# PLAN DU MANUSCRIT

Remerciements .....	3
Plan du manuscrit .....	5
Introduction générale.....	11
Partie I : Fondements et Objets d'étude .....	15
INTRODUCTION.....	17
CHAPITRE 1. OBJET ET SITE D'ÉTUDE.....	19
1.1 Objet d'étude : les tourbières.....	19
1.1.1. Définition .....	19
1.1.2. Tourbières et paléoenvironnements .....	20
<i>1.1.2.1. Taux d'accumulation élevé.....</i>	20
<i>1.1.2.1. Conservation de la matière organique.....</i>	21
1.2 Région et site d'étude.....	23
1.2.1. Contexte géographique .....	23
1.2.2. Contexte géologique .....	24
1.2.3. Contexte archéologique .....	28
CHAPITRE 2. PÉRIODE D'ÉTUDE : LE CLIMAT À L'Holocène, VARIATIONS ET ENREGISTREMENTS .....	35
2.1 L'Holocène, une définition .....	35
2.2 Système climatique interglaciaire actuel.....	37
2.3 Variations climatiques Holocène, échelles européenne et locale.....	41
CHAPITRE 3. TECHNIQUE D'ÉTUDE : APPORTS DU MAGNÉTISME ENVIRONNEMENTAL.....	47
3.1 Origine des variations de la signature magnétique .....	47
3.2 Processus contrôlant la minéralogie des particules magnétiques en milieu naturel.....	50
3.2.1. Processus chimiques inorganiques .....	50
3.2.2. Processus biochimiques.....	51
3.3 Terminologie .....	56
3.4 Méthodes de caractérisation des phases magnétiques .....	58
CONCLUSION .....	62

Partie II : Méthodologie et protocole .....	63
INTRODUCTION.....	65
CHAPITRE 1. ANALYSES MAGNÉTIQUES SUR TOURBE .....	67
1.1 Phase préparatoire : mise en place du protocole d'étude .....	67
1.1.1. Définition des contraintes.....	67
1.1.2. Appareillage .....	69
1.1.3 Mesures de contrôle .....	71
<i>1.1.3.1. Contrôle de l'innocuité du contenant, analyses sur boîtes vides.....</i>	<i>71</i>
• <i>Principe</i> .....	<i>71</i>
• <i>Mesure de la susceptibilité magnétique</i> .....	<i>72</i>
• <i>Contrôle du seuil d'acceptabilité par mesure d'aimantation rémanente ..</i>	<i>75</i>
<i>1.1.3.2. Influence des conditions de mesure.....</i>	<i>79</i>
• <i>Température de l'échantillon</i> .....	<i>79</i>
• <i>Viscosité magnétique</i> .....	<i>81</i>
• <i>Effet de la répétition de l'induction</i> .....	<i>83</i>
<i>1.1.3.3. Détermination de la durée de conservation du signal magnétique.....</i>	<i>84</i>
• <i>Contrôle 1 : évolution à long terme</i> .....	<i>86</i>
• <i>Contrôle 2 : à court et moyen terme</i> .....	<i>91</i>
1.2 Protocole d'étude du signal magnétique .....	102
1.2.1. Phase 1 .....	103
1.2.2. Phase 2 .....	104
CHAPITRE 2. ANALYSES PERMETTANT DE RETRACER L'HISTOIRE DU SITE D'ÉTUDE .....	105
2.1 Chronologie .....	105
2.1.1 Chronologie spatiale .....	105
2.1.2 Chronologie temporelle .....	106
<i>2.1.2.1. Datations radiocarbone.....</i>	<i>106</i>
<i>2.1.2.2. Palynologie.....</i>	<i>107</i>
2.2. Paléo-environnement .....	108
2.2.1 Méthodes non-destructives.....	108
<i>2.2.1.1. En puits</i> .....	<i>108</i>
<i>2.2.1.2. Sur carottes</i> .....	<i>108</i>
2.2.2 Méthodes destructives .....	109
<i>2.2.2.1. C/N, TOC.....</i>	<i>109</i>
<i>2.2.2.2. Géochimie.....</i>	<i>109</i>
• <i>Géochimie élémentaire.....</i>	<i>109</i>

• Géochimie isotopique.....	111
CONCLUSION .....	113
<b>Partie III : Etude de cas ; le marais de la Trézence (17) .....</b>	<b>114</b>
INTRODUCTION.....	117
CHAPITRE 1. PRÉPARATION ET CONTRÔLE DES ANALYSES .....	119
1.1 Prélèvements des carottes.....	119
1.2 Préparation des échantillons.....	122
1.2.1 Pollens.....	122
1.2.2 Géochimie.....	122
<b>1.2.2.1. Prélèvement des échantillons.....</b>	<b>122</b>
<b>1.2.2.2. Préparation des solutions.....</b>	<b>123</b>
1.2.3 Magnétisme .....	124
1.3 Contrôle .....	125
1.3.1 Maturation de la matière organique (MO).....	125
1.3.2 Contrôle qualité des analyses géochimiques.....	126
<b>1.3.2.1. Analyses élémentaires.....</b>	<b>126</b>
<b>1.3.2.2. Analyses isotopiques : isotopes du plomb.....</b>	<b>129</b>
CHAPITRE 2. RÉSULTATS .....	131
2.1 Analyses préliminaires/prospectives .....	131
2.1.1 En puits.....	131
2.1.2 Sur carotte.....	133
2.1.3 Sur échantillons .....	134
<b>2.1.3.1. Echantillons tassés.....</b>	<b>134</b>
• Teneur en eau (WC), en matière organique (MO) et en matière minérale (Mmin) .....	134
• Susceptibilité magnétique en champ faible ( $\kappa$ ).....	136
<b>2.1.3.2. Echantillons non-tassés.....</b>	<b>141</b>
2.1.4 Synthèse préliminaire.....	142
2.2 Histoire environnementale du site d'étude.....	146
2.2.1 Modèle d'âge et taux d'accumulation.....	146
2.2.2 Nature et origine des dépôts.....	149
<b>2.2.2.1. Signature élémentaire.....</b>	<b>149</b>
<b>2.2.2.2. Signature isotopique.....</b>	<b>155</b>
2.3 Analyse magnétique de la minéralogie .....	159
2.3.1 Aimantation rémanente : Phase 1 .....	159
<b>2.3.1.1. Choix des échantillons « pilotes ».....</b>	<b>159</b>
<b>2.3.1.2. Mesures.....</b>	<b>160</b>

2.3.1.3. Paramètres de base .....	160
2.3.1.4. Etude des spectres d'aimantations partielles.....	162
• Exemples de comportements typiques.....	163
• Etude de l'ensemble de la population des pilotes.....	169
• Recherche d'identification des phases magnétiques .....	178
2.3.1.5. Conclusion.....	184
2.3.2 Aimantation rémanente : Phase 2 .....	185
2.3.2.1. Méthode.....	185
2.3.2.2. Comparabilité des données magnétiques.....	186
2.3.2.3. Variations du signal magnétique.....	188
• Traitement des données.....	188
• Etude fine des variations temporelles du signal magnétique : carotte A/B.....	189
• Variations spatiales du signal magnétique : carottes A/B, C et D.....	192
CHAPITRE 3. SYNTHÈSE ET DISCUSSION.....	197
3.1 Fonctionnement général du bassin de la Trézence.....	197
3.2 Etude du lien entre variations du signal magnétique et fluctuations des conditions environnementales .....	200
3.2.1 Susceptibilité magnétique en champ faible et matière minérale.....	200
3.2.2 Minéralogie magnétique et changements environnementaux .....	201
 Conclusion générale .....	 210
 ANNEXES.....	 212
Annexe 1 : Définitions et principes de base du magnétisme environnemental.....	214
Annexe 2 : Appareillage et techniques utilisés pour les analyses géochimiques .....	228
Annexe 3 : Susceptibilité et aimantation rémanente des fonds de boîte témoins au cours des différentes étapes de test. ....	236
Annexe 4: Contrôle des pesées et Détermination du temps de séchage requis.....	238
Annexe 5 : Perte de masse entre la préparation et la mesure des échantillons destinés aux analyses magnétiques.....	240
Annexe 6 : Données brutes ARN, ARAs, ARIs et rapport ARAs/ARIs pour les trois séries de pilotes.....	242
Annexe 7 : Modélisation mathématique des courbes d'acquisition et de désaimantation de l'aimantation rémanente. ....	244
• Réalisation de standards.....	245
• Modèle mathématique .....	250
• Modélisation des courbes d'acquisition des échantillons standards.....	251

• Mélanges théoriques.....	253
• Tests sur échantillons naturels de tourbe .....	257
Liste des illustrations.....	262
Bibliographie .....	272
Résumé .....	294
Abstract.....	294



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## *Climats passés et présent, des clés pour l'avenir*

Les variations futures du climat et leurs conséquences environnementales font partie des préoccupations majeures de cette dernière décennie, tant dans le milieu de la recherche qu'au sein du grand public. L'inquiétude générale est alimentée par les difficultés actuelles à prédire l'évolution de ces variations et l'ampleur de leurs conséquences au cours des prochaines années. Ces difficultés s'expliquent par l'extrême complexité du système climatique terrestre impliquant de nombreuses interactions entre des facteurs externes tels que l'activité solaire ou la variation de l'obliquité terrestre (Hoyt and Schatten, 1997; Berger and Loutre, 2004; Duplessy *et al.*, 2005; Jouet, 2007) et les nombreux réarrangements climatiques internes (Wyputta and Grieger, 1999; Kirov and Georgieva, 2002; Fluteau, 2003; Duplessy, 2005; Georgieva *et al.*, 2007; Magny *et al.*, 2010). Démêler les tendances à long terme des petites variations à court terme inhérentes aux aléas climatiques est également une tâche des plus ardue, mais primordiale à toute discussion sur les changements climatiques (Debret *et al.*, 2009). La définition des variations à long terme des conditions climatiques terrestres implique l'étude des enregistrements passés.

Les techniques employées pour la reconstitution des paléoclimats varient suivant le matériel d'étude (minéral, organique, glaciaire, etc.) et l'échelle de temps concernée. Par exemple, l'étude de carottes de glace extraite des pôles est particulièrement adaptée aux cyclicités à très longue échelle temporelle (Servant, 2001; Langway Jr, 2008). A l'inverse, les tourbières font partie des meilleurs objets pour l'étude des variations du climat à court terme *i.e.* incluses dans la phase actuelle du Quaternaire, l'Holocène, compris entre environ 10 500 BP et l'actuel (Mayewski *et al.*, 2004). L'Holocène représente la période temporelle la mieux connue (études sédimentaires, observations en temps réel, archives, etc.) mais aussi l'une des plus variables au niveau climatique. Les tourbières sont présentes partout sur le globe et couvrent environ 3% de sa surface totale (Weiss *et al.*, 2002a). Leur temps d'enregistrement dépend de leur durée de fonctionnement mais couvre généralement plusieurs milliers d'années, voire exceptionnellement presque tout l'Holocène (Shotyk *et al.*, 2001). La détermination des espèces fauniques et végétales qui s'y sont succédées (étude de pollens, de fragments coquillers, etc.) donne une indication directe sur les différents épisodes climatiques que la tourbière a traversé (Davis *et al.*, 2003; Mighall *et al.*, 2006; van der Linden *et al.*,

2008). Dans la littérature, ces observations directes sont généralement complétées par l'étude de paramètres quantitatifs (proxys) qui révèle les conditions environnementales et les dynamiques sédimentaires en cours pendant les phases de dépôts, mais aussi l'évolution chimique des dépôts une fois mis en place au sein de la tourbière (Barber *et al.*, 2000; Monna *et al.*, 2000b; Martínez Cortizas *et al.*, 2002b; Shotyk *et al.*, 2002; Weiss *et al.*, 2002b; Leroux, 2004; Roos-Barraclough *et al.*, 2004; Blundell and Barber, 2005; Farmer *et al.*, 2006; Kylander *et al.*, 2007; Van der Putten *et al.*, 2008; Gogo and Pearce, 2009; Kaislahti Tillman *et al.*, 2010). Du fait de son caractère largement minoritaire dans la tourbe, la matière minérale ne fait l'objet d'analyses spécifiques qu'assez rarement (Steinmann and Shotyk, 1997; Wüst *et al.*, 2002; López-Buendía *et al.*, 2007). L'étude de ses propriétés magnétiques dans les tourbières a commencé dans les années 1980/1990 à travers le recours à quelques paramètres de base (Richardson, 1986; Williams, 1992) et la communauté scientifique semble s'y intéresser de nouveau depuis ces dernières années (Hutchinson and Armitage, 2009; Mighall *et al.*, 2009). En effet, l'étude des minéraux magnétiques est appliqué avec succès à des fins de reconstitutions paléoenvironnementales sur des sédiments marins plus ou moins consolidés (Robinson *et al.*, 1995; Vlag *et al.*, 2004) et continentaux (Huang and O'Connell, 2000; Emiroglu *et al.*, 2004). Parmi les objets étudiés, les lœss constituent certainement l'exemple le plus remarquable. Ce dépôts éoliens ont été étudiés à des fins paléoenvironnementales des années 1980 à nos jours ; tout d'abord en Chine (Kukla, 1987; Kukla and An, 1989; Spassov *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2007) puis plus récemment en Alaska et dans le reste du monde (Maher, 1998; Liu *et al.*, 1999; Maher *et al.*, 2003; Tang *et al.*, 2003; Buggle *et al.*, 2009). L'ouvrage de B. Maher et R. Thompson (Maher and Thompson, 1999) ainsi que celui de M.E. Evans et F. Heller (Evans and Heller, 2003) offrent un tour d'horizon complet des principes du magnétisme environnemental et de ses applications anciennes et récentes.

### *Approche scientifique et objectifs*

La recherche de nouvelles techniques à haute résolution s'avère particulièrement judicieuse dans un contexte global inquiet quant à l'avenir du système Terre. Malgré quelques études récentes (Hutchinson and Armitage, 2009; Mighall *et al.*, 2009), il n'existe, à notre connaissance, aucun travail de fond visant à étudier en détail les propriétés magnétiques de la phase minérale contenue dans la tourbe, matériaux à fort taux d'accumulation et donc à haute résolution temporelle. Notre étude se propose de combler en partie cette lacune à travers l'application des techniques d'étude du signal magnétique déjà utilisées d'autres matériaux les

plus appropriées aux dépôts organiques meubles, couplées à l'utilisation de traceurs environnementaux et/ou chronologiques reconnus (géochimie élémentaire et isotopique, datations radiocarbone, rapport C/N, etc.) Il sera ensuite possible de déterminer si les variations de la matière minérale magnétique traduisent d'une manière ou d'une autre les changements environnementaux enregistrés dans une tourbière. Auquel cas, les paramètres magnétiques pourraient être ensuite utilisés comme des traceurs paléoenvironnementaux à part entière pour ces milieux.

Cette approche nécessite la prise en compte de nombreuses contraintes dont celles liées à l'utilisation des appareils de mesures conçus pour des matériaux indurés alors que la tourbe est de nature **meuble**. Ces dépôts particuliers sont également considérés comme instables car sujets à de nombreux processus et sensibles à toute variation de conditions physico-chimiques. La **durée de vie du signal magnétique** initial entre le prélèvement des carottes et la mesure des échantillons devra donc également être déterminée. A ces deux contraintes s'ajoute celle de la **faible intensité du signal magnétique** lui-même, ce qui pourrait être un frein à la bonne qualité des mesures.

#### *Cadre de la Thèse*

L'étude, financée par le Conseil Général de Charente-Maritime (CG17) s'intègre dans un projet de recherche plus vaste englobant l'ensemble des marais charentais *i.e.* le Projet MarW, dirigé par François Lévêque (HDR, Université de La Rochelle). Cette thèse s'est donc tout naturellement déroulée sous l'encadrement de ce dernier, au sein de l'équipe Dynamique et Physique du Littoral (DPL) appartenant à l'UMR-CNRS 6250 LIENSs de l'Université de La Rochelle (17).

#### *Site d'étude*

La zone géographique de la Charente-Maritime présente un grand nombre de zones humides à la fois sur le trait de côte et plus à l'intérieur des terres. Une synthèse des variations environnementales enregistrées sur les zones humides le long de la façade atlantique aux abords de l'estuaire de la Gironde a d'ailleurs été réalisée en 2001 (Clavé, 2001). Notre étude concernant les variations environnementales liées aux changements climatiques continentaux, le site choisit devait être suffisamment éloigné des côtes pour ne pas avoir subi l'influence marine directe au cours des différentes phases de transgression tout en étant situé à proximité des marais littoraux de Charente-Maritime pour garantir l'approche locale de l'étude. Le marais de la Trézence présente tout les avantages requis et a fait récemment l'objet de fouilles

archéologiques (Bolle A. et al., 2005) et de campagnes de prospection géophysique (Camus, 2005; Camus, 2008). Ces phases de prospection ont permis de démontrer que deux marais distants de 30km présentent des fluctuations du signal quasi identiques, mis à part une intensité plus forte dans le marais de la Trézence. Ceci laisse supposer une cohérence géographique des variations du signal magnétique. Le marais de la Trézence apparaissait également comme un meilleur site d'étude car garantissant un rapport signal/bruit plus élevé.

### *Organisation du manuscrit*

Le manuscrit est organisé en trois parties :

**Partie I** : Cette partie est consacrée aux rappels nécessaires à la compréhension générale du sujet et du vocabulaire spécifique employé dans tout le manuscrit. Elle traite d'abord de l'objet d'étude et des avantages de l'utilisation des dépôts tourbeux comme archives paléo-environnementales, puis replace le site d'étude choisis (marais de la Trézence) dans son contexte. La période d'étude et sa variabilité climatique à l'échelle du continent concerné sont ensuite décrites. Enfin, les processus liés à la formation des différentes espèces minérales magnétiques ainsi que les techniques adaptées à leur étude dans les tourbes sont décrits.

**Partie II** : La seconde partie traite d'abord du choix du protocole d'étude de la minéralogie magnétique à travers les résultats des différentes phases de tests nécessaires afin de répondre aux contraintes d'application. Les autres analyses envisagées sont abordées dans un deuxième temps à travers leur utilisation générale et leurs limites.

**Partie III** : La dernière partie est consacrée à l'application du protocole d'étude défini précédemment sur le marais de la Trézence. Le mode de préparation des différents types d'échantillons, ainsi que le contrôle des analyses sont d'abord rappelés. Les résultats sont ensuite présentés en plusieurs étapes, suivant le mode d'analyse et le type d'informations recueillies. Enfin, la synthèse de tous les résultats est présentée sous la forme d'un chapitre séparé.

Certains résultats, non nécessaire à la compréhension générale de l'étude sont présentés en annexe.

# PARTIE I : FONDEMENTS ET OBJETS

## D'ÉTUDE



## Introduction

Les variations climatiques au cours de l'Holocène en milieu continental sont potentiellement les plus pertinentes pour la modélisation des variations du climat à court terme. Au final, une connaissance plus fine des changements climatiques et de leurs conséquences directes permettrait de mieux définir leur impact potentiel dans un avenir proche sur les populations vivant sur les continents.

Malgré un développement certain des études sur le sujet depuis quelques décennies à travers l'étude des sédiments lacustres et dépôts tourbeux, ces variations climatiques continentales récentes sont encore relativement mal connues. En comparaison, il existe plus de données sur les variations à long terme déterminées par l'étude de carottes de glace notamment. Ces variations commencent à être bien cernées mais les lieux de prélèvement des carottes sont limités aux pôles, ce qui ne permet pas une vision de ces variations à l'échelle du globe. L'étude des sédiments marins peut sembler une bonne alternative mais leur temps de réponse est trop long pour traduire les évolutions récentes du climat. De plus, ils ne peuvent refléter le milieu continental.

Dans cette partie, seront abordés les fondements et objets de cette étude *i.e.* la période d'étude (l'Holocène), l'objet d'étude (les tourbières) et les principes de base de la minéralogie magnétique à travers l'origine de ses variations, les processus en œuvre en milieu naturel à forte concentration en MO et enfin les techniques d'études du magnétisme des roches applicables sur les tourbes.



## CHAPITRE 1. OBJET ET SITE D'ÉTUDE

### 1.1 Objet d'étude : les tourbières

#### 1.1.1. Définition

Le terme de « tourbière » est relativement ambiguë et peut s'appliquer à approximativement toute zone humide<sup>1</sup> dont la sédimentation est dominée par l'accumulation de matière organique non décomposée et saturée en eau sur une épaisseur de quelques décimètres ou plus : la tourbe. Ces zones, s'inscrivant dans un continuum entre eau libre et milieu terrestre, présentent rarement des limites nettes et sont soumises à des fluctuations saisonnières.

Les tourbières fonctionnent comme des pièges à matière organique où les débris végétaux se déposent et s'accumulent plus ou moins vite. La matière tourbeuse est composée au minimum de 20 à 30 %, et jusqu'à 97 %, de matière organique (MO) mal dégradée (Manneville et al., 1999). Cette dégradation plus ou moins partielle est due aux conditions anaérobies développées par la permanence d'eau stagnante, donc appauvrie en oxygène. La décomposition de la matière organique étant réalisée par divers micro-organismes aérobies (tributaires de l'oxygène), un faible taux d'oxygénation entraîne le ralentissement voire l'arrêt de l'activité de ces micro-organismes, d'où la conservation de la MO.

La non-minéralisation de la MO piège et préserve tous les éléments contenus dans les plantes dont le carbone (C) et l'azote (N) mais aussi les polluants et les marqueurs de sources comme le plomb (Pb). Trois types de tourbe sont distingués selon la nature des végétaux qui les constituent, leur texture, etc (Tableau 1).

Type de tourbe	Végétaux constitutifs	texture	densité	Proportion de carbone	Teneur en eau	pH	Proportion de cendres
blonde	sphaignes	fibrique	0,048	58,3%	95%	3,8	4%
brune	Ericacées Arbres divers	Mésique à fibrique	0,091	54,6%	88%	5,6	4%
noire	Cypéracées ou roseaux	Mésique à sparique	0,118	55,4%	87%	5	18,5%

<sup>1</sup> « On entend par zone humide les terrains, exploités ou non, habituellement inondés ou gorgés d'eau douce, salée ou saumâtre de façon permanente ou temporaire ; la végétation, quand elle existe, y est dominée par les plantes hygrophiles pendant au moins une partie de l'année » [article L. 211-1 du code de l'environnement].

**Tableau 1 : Critères et valeurs de distinction des trois types de tourbe. (Manneville et al., 1999)**

De part sa nature, la tourbe est sensible aux changements de régime hydraulique. Un assèchement drastique lui fait perdre définitivement ses capacités d'absorption et les parties asséchées en été tendent à former des réceptacles à eau libre dès l'automne (Leroux, 2004).

### 1.1.2. Tourbières et paléoenvironnements

Les tourbières ou milieux humides assimilés représentent près de 3% de la surface continentale totale (Weiss *et al.*, 2002a) mais sont principalement répartis dans l'hémisphère Nord. Du fait de leur sensibilité aux changements environnementaux, les tourbières sont des enregistreurs particulièrement abondants et pertinents pour la reconstruction des climats passés. Jacques Boucher de Perthes fut sans doute le premier à avoir perçu cet intérêt dans un ouvrage publié en 1847 : « *L'étude des tourbières, non plus que celle des bancs diluviens, n'a pas été poussée aussi loin qu'elle devrait l'être... On peut distinguer encore dans la tourbe, surtout au moment de son extraction, une partie des végétaux qui la compose. La flore des espèces subterrannées, ou la nomenclature des plantes de la tourbe, décrite couche par couche, en remontant jusqu'à la surface et en indiquant la succession des espèces dans une même localité pendant une longue série de siècles, pourraient montrer quelles ont été les variations du sol et du climat.* » (Boucher de Perthes, 1847). Malgré le scepticisme de C. Darwin lui-même (Schnapp, 1993), l'idée suit son chemin jusqu'à faire des tourbières, en particulier ombrotrophes, l'un des supports principaux de la recherche en paléoenvironnements depuis les trente dernières années (Bindler, 2006), pour un certain nombre de raisons dont nous allons développer les principales.

#### 1.1.2.1. Taux d'accumulation élevé

La plupart des tourbières françaises et européennes actuelles se sont formées après la dernière glaciation (~12 000 ans BP) et leur taux moyen d'accumulation est compris entre 0,2 et 1 mm par an (IFEN, 2002). Ce taux d'accumulation peut être beaucoup plus élevé si des conditions optimales à la croissance des plantes et à leur préservation sont réunies. Le temps d'enregistrement d'une tourbière dépend de son temps de fonctionnement et couvre généralement quelques milliers d'années. Certains sites exceptionnels peuvent même couvrir l'ensemble de l'Holocène (de 10 000 ans BP à l'actuel) voire au-delà, comme c'est le cas pour l'étang de la Gruère dans le Jura suisse qui présente un enregistrement de 12 370 années radiocarbone sur une épaisseur d'environ 6,5 m (Shotyk *et al.*, 2001). L'épaisseur des dépôts

organiques végétaux disponibles dans les tourbières est de loin supérieure à celle des dépôts minéralogiques lacustres (varves de lac, vasières, etc.) ou marins (Andrews et al., 2003). La résolution temporelle élevée des dépôts tourbeux favorise donc une étude à plus haute résolution temporelle des variations environnementales enregistrées au cours du temps.

### *1.1.2.1. Conservation de la matière organique*

La tourbification préserve les débris végétaux de la minéralisation. Il est donc possible de suivre les phases d'accumulation de la tourbe et de retrouver les éléments chimiques assimilés par les plantes ainsi que les particules atmosphériques piégées par elles au cours de leur vie ou au moment de leur ensevelissement. La conservation de nombreux types de traceurs environnementaux fait toute la particularité des tourbières et rend possible l'étude conjointe de différents paramètres (hydrologie, végétation, etc.). Les traceurs environnementaux principaux sont de type :

- Sédimentologique : l'étude stratigraphique d'une carotte de tourbe permet la reconstruction des phases de dépôt et de mise en place de la tourbière.
- Chimique : la composition élémentaire de la MO d'une tourbière dépend de la nature des plantes qui la compose mais aussi des particularités chimiques de ses sources d'apports. Les changements de ces facteurs sont enregistrés au cœur des plantes, ce qui permet leur utilisation à des fins de reconstitutions environnementales. La géochimie élémentaire est largement utilisée pour l'étude de tourbières de toute nature (Weiss *et al.*, 2002a; Orru and Orru, 2006; Kylander *et al.*, 2007; Zaccone *et al.*, 2008). La signature isotopique des tourbes et ses variations présentent également un grand intérêt, en particulier pour la recherche de paléo-pollutions atmosphériques généralement réalisées à travers l'étude des isotopes du plomb (Dunlap et al., 1999). Ce type d'analyse s'adresse particulièrement aux tourbières bombées (Martínez Cortizas *et al.*, 2002a; Forel *et al.*, 2010) mais peut aussi être appliqué avec succès aux bas marais (Monna *et al.*, 2004).
- Végétal : concerne tous les restes ou débris de la microflore (pollen et spores) et de la macroflore. Le type de plantes varie suivant le fonctionnement principal de la tourbière et ses changements. Il indique aussi le passage catotelm/acrotelm pour les tourbières bombées. Les pollens sont de bons traceurs des changements de la végétation au cours du temps, de même que les spores. Ces derniers peuvent également être utilisés pour la reconstruction des variations de l'hygrométrie de surface (Bog Surface Wetness = BSW) enregistrées dans les tourbières bombées (Yeloff *et al.*, 2007). Ce paramètre est

généralement déterminé par la position relative d'un taxon par rapport au niveau d'eau moyen (Barber *et al.*, 2000).

- Animal : regroupe l'ensemble de la macrofaune et de la microfaune. Les amibes à thèques (organismes unicellulaires benthiques) ou thécamoebiens sont particulièrement utilisés dans les tourbières hautes comme marqueurs des variations de la nappe phréatique et de celles de l'hygrométrie de surface ou BSW (Loisel and Garneau, 2010).

La BSW est considérée comme révélatrice des conditions hydrologiques et de ses variations. Une étude de D. J. Charman (Charman *et al.*, 2004) a démontré le lien entre BSW et précipitations estivales sur des échelles de temps courtes à moyennes. La température estivale semble avoir plus d'impact sur des périodes plus longues en milieu continental (Barber and Langdon, 2007). L'étude de ce paramètre seul, de part son caractère parfois subjectif, ne peut prétendre à une reconstitution exacte des évolutions hydrologiques au cours du temps (Barber *et al.*, 2000). Il en va de même pour l'ensemble des traceurs, quel que soit leur type. L'étude conjointe de différents traceurs, révélateurs des mêmes paramètres environnementaux et/ou complémentaires pour d'autres, permet de vérifier la cohérence relative des variations de chacun et de s'assurer de la fiabilité des données obtenues indépendamment. Une approche par analyse multi-traceurs est donc de mise et se retrouve dans la grande majorité des études actuelles (Steinmann and Shotyk, 1997; Weiss *et al.*, 1999; Barber *et al.*, 2000; Blundell and Barber, 2005; Bos *et al.*, 2005; Aubert *et al.*, 2006; Domisch *et al.*, 2006; Mighall *et al.*, 2006; Barber and Langdon, 2007; Kylander *et al.*, 2007; van der Linden *et al.*, 2008; Van der Putten *et al.*, 2008; Hutchinson and Armitage, 2009).

Le fait que les tourbières préservent un grand nombre de traceurs de tout type est un avantage certain par rapport à d'autres environnements de dépôt. Un choix large des moyens et techniques d'étude des variations environnementales au sein d'un site favorise une fiabilité accrue de la reconstruction des changements climatiques locaux ainsi que celle de la comparaison avec les changements enregistrés dans d'autres lieux de prélèvements. Leur bonne répartition à la surface du globe, en particulier dans l'hémisphère nord, fait des tourbières actuelles d'excellents enregistreurs et sujets d'étude pour la reconstruction des variations environnementales pendant leur temps de fonctionnement, *i.e.* pendant tout ou une partie de la période Holocène. En ce qui concerne cette étude, le lieu de prélèvement choisi devra être suffisamment isolé des influences maritimes afin de témoigner des variations climatiques continentales sur la façade atlantique au cours de l'Holocène.

## 1.2 Région et site d'étude

### 1.2.1. Contexte géographique

La région d'étude est située au centre de la façade atlantique française (Figure 1). La position de la Charente-Maritime, située à la limite entre les zones de réduction (au Sud) et d'augmentation (au Nord) de la pluviosité d'après le modèle ARPEGE-climat, la rend particulièrement révélatrice des variations entre épisodes climatiques à tendances humides (NAO-) et sèches (NAO+) induits par la North Atlantic Oscillation. Il existe de nombreuses zones humides dans la région dont le marais de Rochefort et le marais de Brouage, respectivement au Nord et au Sud de l'estuaire de la Charente. Le site choisi est celui du **marais de la Trézence** (17), situé dans le bassin de la Boutonne, à quelques kilomètres à l'Est de Tonnay-Boutonne.

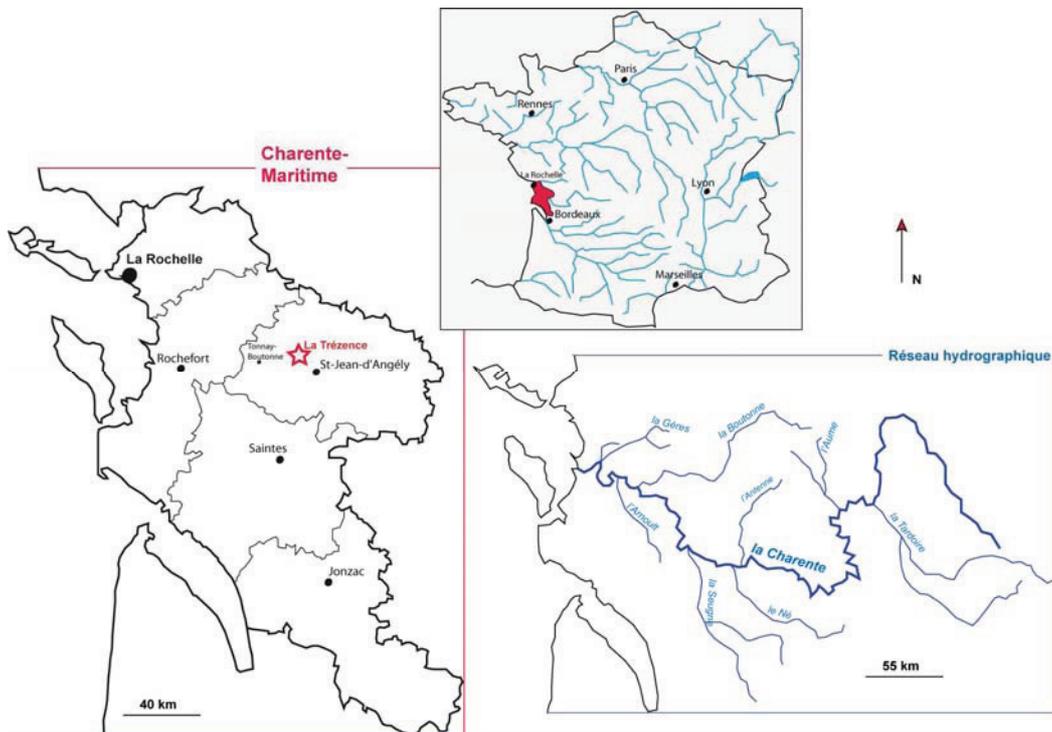
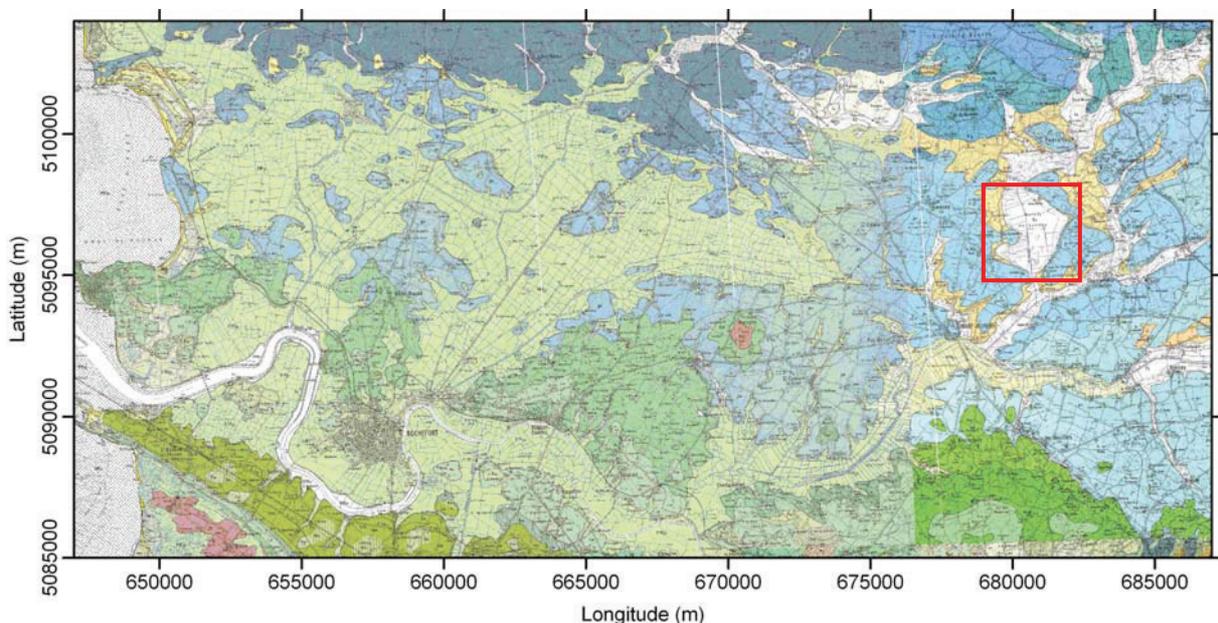


Figure 1 : Localisation de la Charente-Maritime, de ses villes principales, de son réseau hydrographique et du site d'étude : le marais de La Trézence (étoile rouge).

Sa localisation largement en retrait du trait de côte permet de s'affranchir au maximum des influences marines et donc d'observer un signal plus probablement induit par les conditions continentales. Le marais de la Trézence se situe en amont du réseau de drainage de la Charente et de son affluent *i.e.* la Boutonne et ne subit donc pas leur influence directe.

### 1.2.2. Contexte géologique

Le marais de La Trézence fait partie du même bassin versant que la Boutonne, au sens hydrogéologique du terme. La Boutonne est d'abord principalement alimentée par les cours d'eau de sa rive droite ayant drainé une partie du Dôme de Melle principalement constitué par des affleurements du Lias et du Dogger. La Boutonne change brutalement de cours (direction Nord-Est/Sud-Ouest) à Brioux-sur-Boutonne jusqu'au sud de Dampierre (BRGM/RP-54569-FR version3). La partie aval est caractérisée par des affleurements d'âge Jurassique et Crétacé recouverts par endroits par des dépôts quaternaires de natures diverses : sables, argiles ou tourbes comme le marais de la Trézence (Figure 2).



**Figure 2 : Carte géologique du bassin de la Charente et de la Boutonne, d'après les cartes géologiques du BRGM au 1/50000<sup>ème</sup> n° 658 et 659. Coordonnées UTM30 WGS84.**

Le bassin de la Boutonne fait partie de la zone correspondant au rebond septentrional du bassin aquitain. Les affleurements y sont majoritairement de nature marno-calcaire et d'âge Jurassique à Crétacé, à quelques exceptions près. Cette zone entre Massif armoricain et bassin aquitain est structurée par des failles de direction Sud-Armoricaine qui effondrent le socle vers le Sud-Ouest. Le bassin est encadré par deux grandes failles Nord-Ouest/Sud-Est (Dôme de Melle). L'origine de ces structures est complexe et remonte en partie au Cambrien inférieur, il y a environ 570 millions d'années, moment où la Rhodinia se morcelle. Le phénomène d'extension s'inverse ensuite au Dévonien supérieur (~370 Ma), les océans se ferment et les continents finissent par n'en former qu'un seul : la Pangée. A cette époque, la région d'étude correspondait à une vaste zone de suture, sujette à une forte orogénèse qui

réactive un système de failles orientées Nord-Ouest/Sud-Est ou Nord 120° héritées de l'orogénèse hercynienne (~420 Ma). C'est ce même système qui structure toujours le bassin à l'heure actuelle.

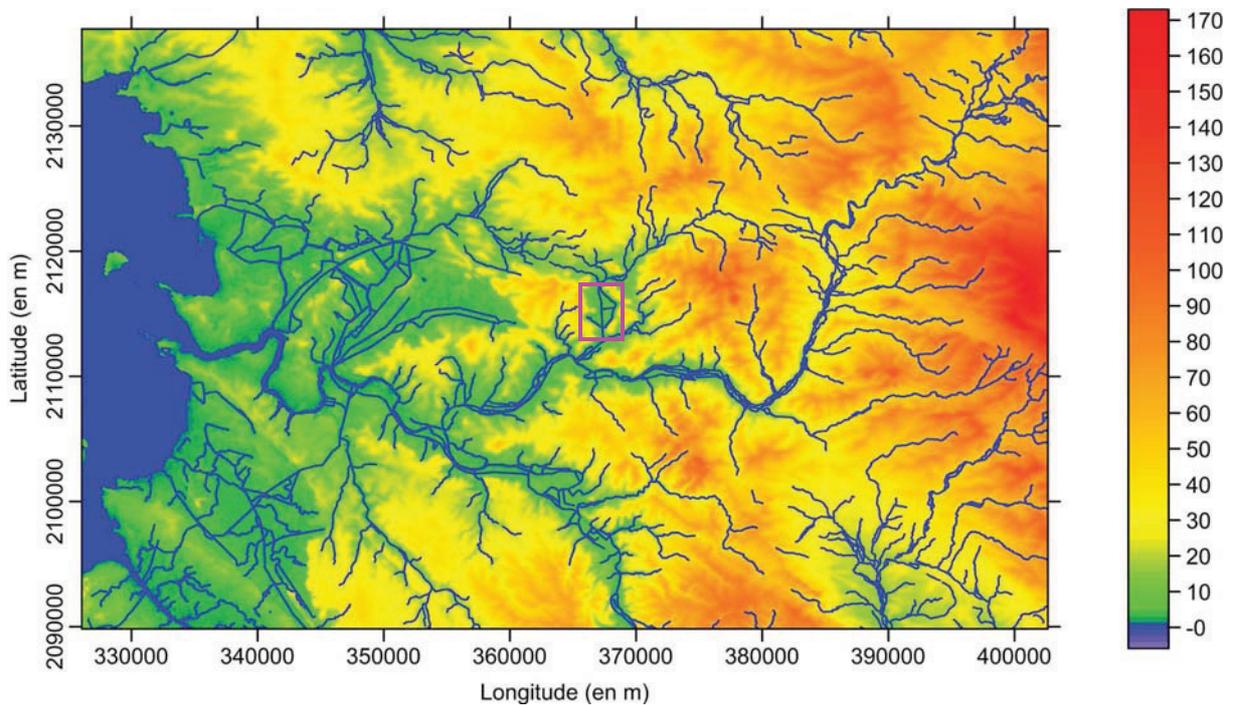
De nombreux mouvements tectoniques ont marqué la suite de l'histoire géologique de la région, en particulier l'ouverture du golfe de Gascogne (Crétacé inférieur) et la remontée de la péninsule ibérique sous la poussée de la plaque africaine au Paléocène. Ce dernier événement conduit au plissement de la région à travers la mise en place de structures anticlinales/synclinales parallèles au principal réseau de failles. Les dépôts du Crétacé supérieur et du Cénozoïque, quasiment inexistant à l'heure actuelle, ont été érodés à partir de cette époque.

Parmi toutes les alternances transgression/régression qui se sont succédées sur des millions d'années, nous nous concentrerons sur la période la plus récente *i.e.* le Quaternaire (à partir d'environ 1,7 Ma) en particulier à partir de la dernière grande phase glaciaire européenne: le Würm. Cette période glaciaire débute il y a environ 80 000 ans BP et sa fin marque le début de l'Holocène aux alentours de 10 000 BP. Il est communément admis qu'au moment de l'optimum glaciaire (~ 20 000 BP) le niveau marin moyen sur la façade atlantique était d'au moins 100 mètres plus bas que l'actuel (Lambeck, 1997) d'où une érosion intense des reliefs alors en zone littorale par le cours des rivières qui se creusent et prennent grosso modo leur tracé actuel.

La remontée du niveau marin suite à la fin du Würm s'effectue très rapidement (Lambeck *et al.*, 2002; Lambeck, 2004) et est supposé atteindre son paroxysme aux environs de 3 000 BP dans notre région d'étude (Gabet, 1971). Cet épisode est plus connu sous le nom de « transgression flandrienne » (Allen, 2000). L'inondation des golfes conduit au comblement progressif de l'espace disponible par apports argileux d'origine fluviomarine (Bourgueil, 1995), phénomène qui est à l'origine de la mise en place du bri qui compose la base de la plupart des zones humides littorales (marais de Rochefort, marais de Brouage, etc.). Le processus de comblement a été si rapide que la ligne de côte a paradoxalement reculé pendant cette dernière période de remontée globale du niveau marin.

Le marais de la Trézence était situé au-delà du domaine maritime lors du paroxysme de la transgression flandrienne et son altitude minimale (fond de canaux) de 4 m [B. Bourgueil dans

(Bolle A. et al., 2005)] le mettait hors d'atteinte des variations maximales du niveau moyen de la mer (Figure 3). En effet, l'épaisseur des dépôts de colmatage est au maximum de 3,5 m.



**Figure 3: Carte géoréférencée du bassin de la Boutonne (système Lambert II étendu-NTF) (Camus, 2005)**  
**Le site du marais de La Trézence est encadré en rose.**  
**Les altitudes sont exprimées en mètre.**  
**Les nuances bleu-vertes correspondent aux profondeurs comprises entre 0 et 3 mètres.**

Désormais placé en fond de vallée, ce marais s'est formé dans une dépression qui semble avoir été induite par un phénomène de décrochement (pull-apart) (Camus, 2005). En effet, une faille est mentionnée sur la carte du BRGM (Figure 4). Les bordures Nord-Est et Sud-Ouest du marais sont marquées par des pentes importantes. Sur la limite Nord-Est, celle-ci s'atténue vers le Nord-Ouest, le relief généré par le miroir de faille suspectée devenant de plus en plus atténué au cours du temps.

Ainsi, selon la géomorphologie de l'endroit et le relevé géologique lui-même, une autre faille de même orientation (hercynienne) doit exister un peu plus au Nord de la première, ce qui expliquerait la forme particulière du site. Malheureusement, il est très difficile de savoir précisément quand cette structure se serait mise en place et en action puisqu'elle demeure enfouie sous des dépôts quaternaires. Son orientation plaiderait en faveur d'une origine hercynienne de la faille, bien que le rejeu soit sans aucun doute beaucoup plus récent.

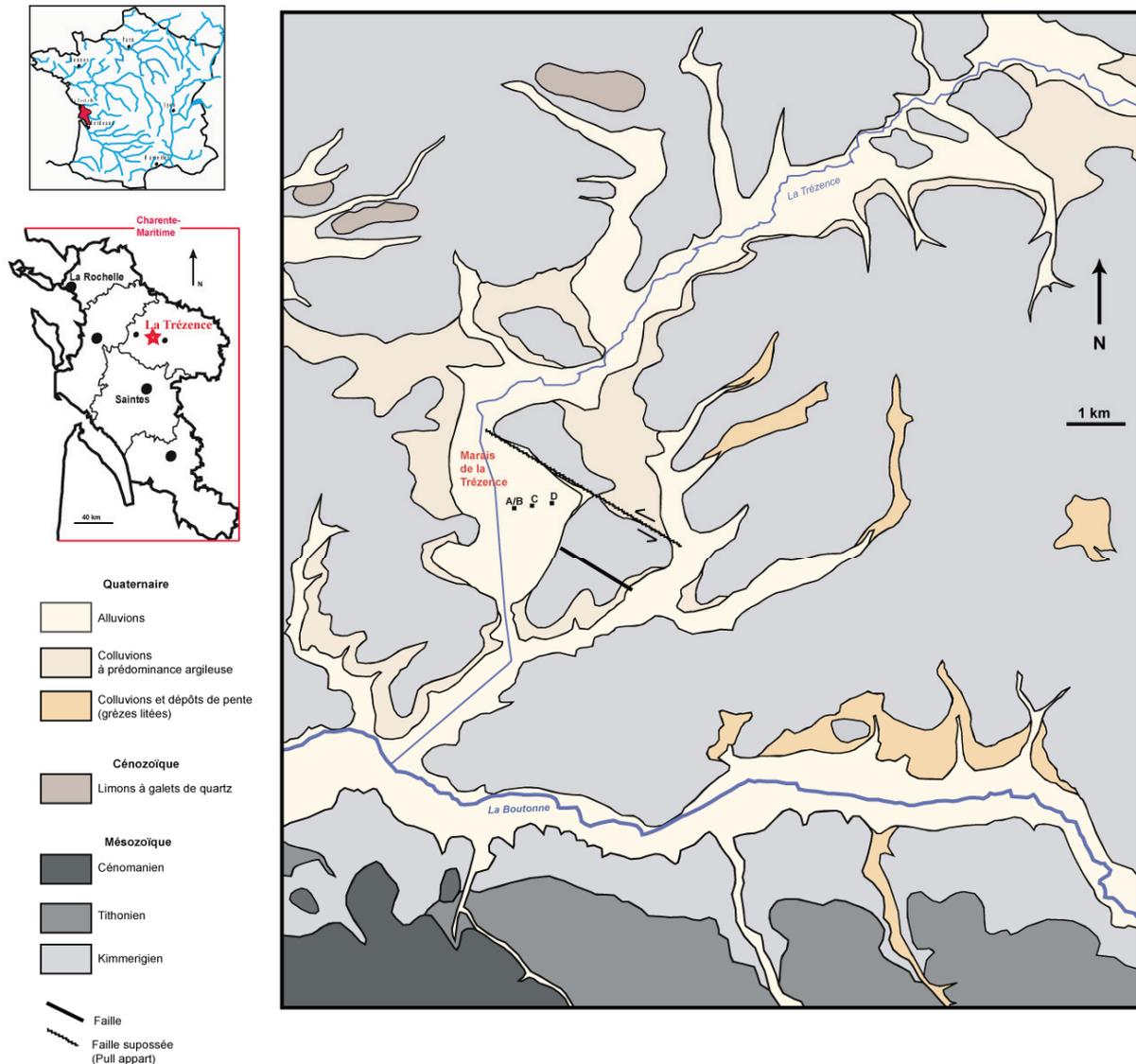


Figure 4 : Carte géologique du bassin de la Boutonne et de la Trézence, d'après la carte géologique au 1/50000<sup>ème</sup> n° 659 du BRGM (St-Jean-D'Angély).

L'analyse géomorphologique à partir du MNT a mis en lumière les variations des cours de la Boutonne au cours des âges (Camus, 2005).

Le trajet actuel de la Trézence coupant le marais du même nom, semblerait réutiliser un paléochenal de la Boutonne après captage de cette dernière par la Charente probablement au tout début du Quaternaire, durant le Pléistocène.

Le marais de la Trézence peut être assimilé à un bas marais de vallée. Il est actuellement utilisé comme retenue d'eau et comme zone agricole divisée en différentes parcelles majoritairement dévolues à la culture du maïs. Les périodes naturelles de basses eaux (étiage) en été et de hautes eaux en hiver sont probablement légèrement modifiées à l'heure actuelle à cause des activités humaines.

### 1.2.3. Contexte archéologique

La morphologie singulière du bassin du marais de la Trézence, particulièrement étroite au niveau de son exutoire, a donné lieu à un projet de barrage en vue d'assurer une meilleure retenue d'eau. Bien que le projet ait été abandonné, une étude archéologique préliminaire de sauvegarde a été réalisée par l'INRAP pendant l'hiver 2004 (Bolle *et al.*, 2005) et donne quelques indications sur l'histoire de l'occupation du site et de ses environs proches.

Malgré des conditions de fouilles très difficiles ne permettant pas l'étude fine et détaillée des structures mises à jour, le diagnostic archéologique réalisé par l'INRAP permet de reconstituer assez fidèlement les grandes phases d'occupation anthropique au sein du marais de la Trézence et de ses environs proches. La figure 5 présente une vue détaillée du découpage cadastral actuel ainsi que la toponymie des nombreux lieux-dits qui émaillent le site d'étude et dont certains seront cités par la suite.

Les premières traces de présence humaine sur le marais ont été trouvées au **Grand Vivroux** (commune d'Annezay) et à **Antraize** (commune de Tonnay-Boutonne) et remontent à une période entre le Néolithique Final et l'âge du Bronze ancien (Figure 6)<sup>2</sup>. Les tessons caractéristiques de céramiques à fond plat mis à jour au Grand Vivroux assurent que le site est postérieur au Néolithique moyen mais la mauvaise préservation générale des céramiques ne permet pas une meilleure précision.

Le mobilier lithique, où les silex présentent des caractéristiques communes avec les nodules de silex du Sénonien affleurant dans la vallée de la Charente, fait pencher pour une production locale. Le site d'Antraize présente deux couches d'occupation superposées, toutes deux appartenant au Néolithique Final.

Les velléités de barrage pourraient remonter à cette époque. Le site se prête particulièrement bien à ce type de construction, même avec les techniques rudimentaires accessibles au Néolithique et la probabilité que la morphologie du bassin se soit modifiée notablement en quelques milliers d'années est très faible. La vérification de cette hypothèse nécessiterait l'étude des matériaux constituant les abords du verrou.

---

<sup>2</sup> La chronologie calendaire des intervalles correspondants aux périodes anciennes proposée dans la figure 39 est présentée à titre indicatif, les dates pouvant grandement varier suivant les zones considérées.



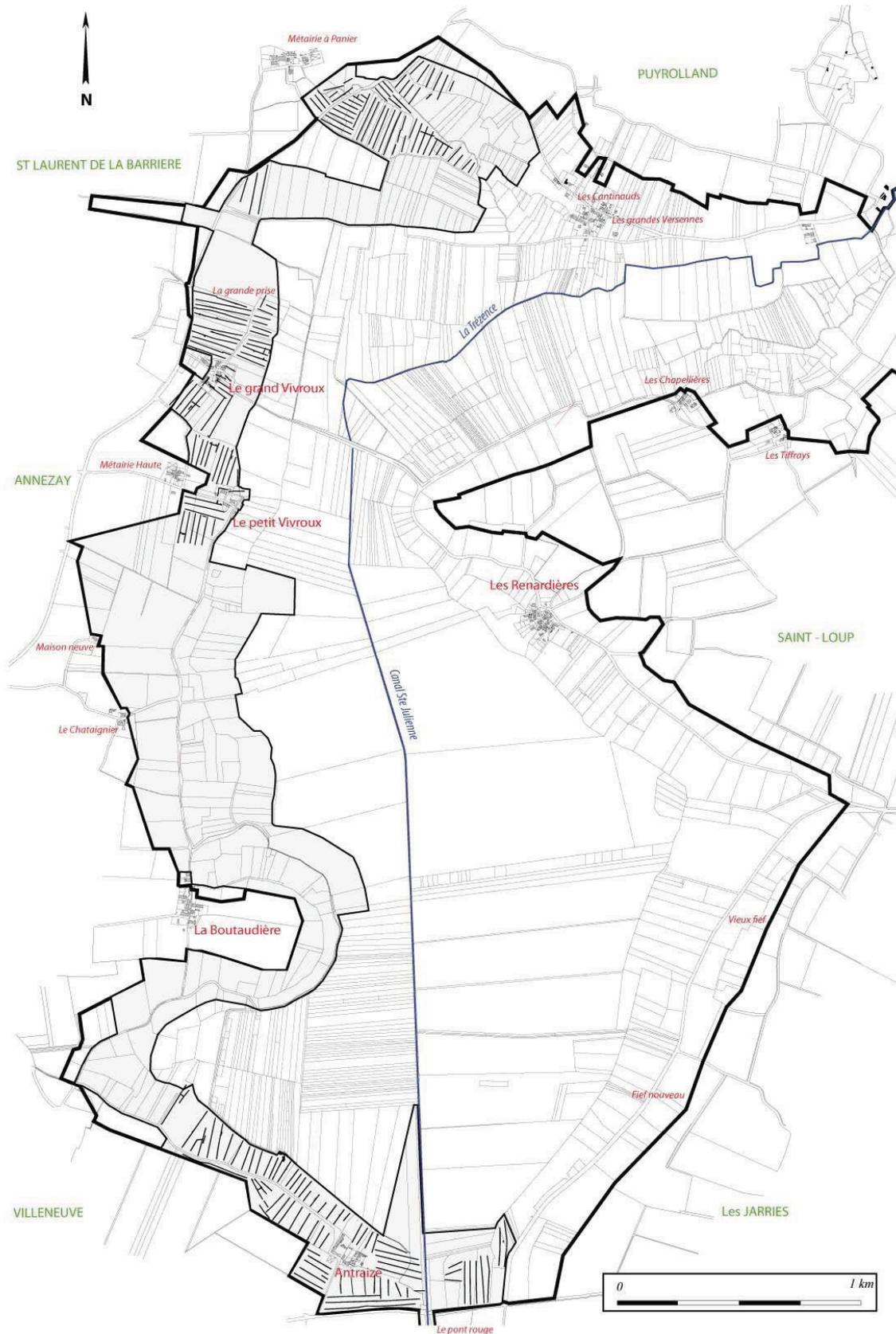


Figure 5 : Parcellaire cadastral et toponymie du marais de la Trézence et de son embouchure, modifié d'après (Bolle A. *et al.*, 2005)

Les lieux-dits sont indiqués en rouge, les communes auxquelles sont rattachées les parcelles sont en vert.

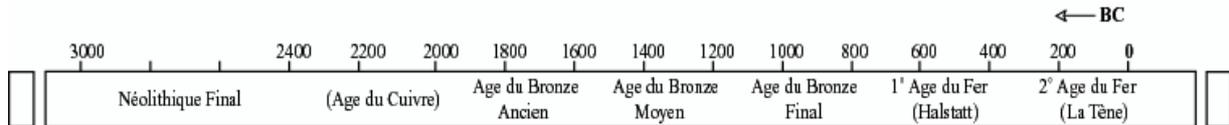


Figure 6 : Chronologie du Néolithique à la fin de l'âge du Fer en Europe Occidentale, D'après J-P Millotte, 1988

Deux sites fouillés au **Petit Vivroux** ont mis en lumière des habitats respectivement de l'âge du Bronze ancien (l'un des rares représentants de cette période au Nord du bassin aquitain) et de la Tène finale. Un autre site de l'âge du Fer, plus important et mieux conservé a été découvert à **la Grande Prise**. Les vestiges sont nombreux et variés tant en terme de bâti (fosses, trous de poteau, foyers, traces d'enclos), qu'en terme de mobilier, en particulier céramique. L'étude des fragments permet de distinguer des origines différentes, les pièces pouvant être soit indigène (céramique grossière, demi-fine et fine), soit importée comme en témoigne les tessons de céramique peinte et d'amphore italique. La période d'occupation du site semble commencer entre le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>d</sup> âge du Fer avec un optimum aux alentours du III<sup>ème</sup> siècle avant notre ère pour finir vers la deuxième moitié du II<sup>ème</sup> siècle.

L'ensemble de la zone semble avoir été complètement désertée à partir de la fin de la Tène jusqu'au Moyen-âge.

Un vaste habitat du haut Moyen-âge trouvé à proximité du **Grand Vivroux** marque la fin du hiatus. Le site présente des restes de bâti de nature diverse : fonds de cabane, murs, solins de pierre, poteaux associées à des traces de foyers, de fosses etc. Le mobilier montre des vestiges d'occupation précoce (IV<sup>ème</sup> ou V<sup>ème</sup> AD) mais la période principale s'étend entre le VIII<sup>ème</sup> et le X<sup>ème</sup> siècle de notre ère. Trois sépultures d'enfants orientées Est-Ouest (tête à l'Ouest) ont également été retrouvées, sans mobilier permettant de les dater précisément. Dans le même secteur, un site plus tardif a été mis à jour à **la Grande Prise** montrant une occupation entre le VIII<sup>ème</sup> et le XII<sup>ème</sup> siècle. Il est possible que ce site soit une extension tardive du précédent, au Grand Vivroux. Des vestiges du Haut Moyen-âge ont également été découverts à **Antraize** ainsi qu'un petit site du XI-XII<sup>ème</sup> siècle à **la métairie haute** et un autre du XIII-XIV<sup>ème</sup> siècle aux environs des **Cantinauds** (commune de Puyrolland). La réalisation du canal Saint-Julienne qui traverse et draine le marais date à peu près de la même période (XII<sup>ème</sup> siècle).

Le **Grand Vivroux** était le siège d'une seigneurie à l'époque moderne. L'occupation est attestée dès le XIV-XV<sup>ème</sup> siècle et les ruines des bâtiments du XVII<sup>ème</sup> siècle, en particulier du corps de logis, ont perduré jusqu'en 2002, date de leur destruction décidée par le Conseil

Général de Charente-Maritime (Bolle *et al.*, 2005). Cette seigneurie était particulièrement florissante à la fin de l'Ancien Régime, notamment grâce à la grande variété de ses sources de revenus. Les terres et dépendances comprenaient des moulins sur les hauteurs, des zones de maraîchage, des vignes, des vergers et des bois sur les versants du marais, le marais lui-même sans compter une garenne et un accès direct au canal Sainte-Julienne permettant la pêche. Le détail des terres rattachées à la seigneurie du Grand Vivroux est bien documenté dans l'allotement de 1794 réalisé suite à l'expropriation des propriétaires et en vu de la vente des terres par l'Etat. Le cadastre de 1829 donne une bonne idée de l'évolution de la seigneurie par la suite ainsi que de l'organisation des bâtiments.

Une autre seigneurie est attestée à **Antraize** à la fin du XVI<sup>ème</sup> siècle. Celle-ci est mentionnée sous le terme de métairie sur la carte de Cassini<sup>3</sup> (Figure 7). L'existence d'un moulin à eau au niveau du **pont rouge** à cette époque est possible mais non avérée.



Figure 7 : Extrait du feuillet n°101 de la carte de Cassini, réalisée entre 1750 et 1790 (Bibliothèque Nationale de France). Le marais de la Trézence est encadré en rouge.

De nombreuses cartes anciennes existent, peu sont suffisamment précises pour repérer un site aussi circonscrit géographiquement que celui du marais de la Trézence. Retracer son histoire la plus récente par ce biais est donc limité. Toutefois, et malgré toutes les précautions nécessaires dues au risque d'erreur important sur ce type de support, certaines cartes anciennes peuvent apporter quelques indications favorisant la réflexion, comme la carte de Liébaux (Figure 8). Le cours de la Gères et de la Devise semblent fantaisistes puisque ni l'une

<sup>3</sup> Les cartes dites « de Cassini » regroupent les cartes réalisées par deux ingénieurs cartographes du XVIII<sup>ème</sup> siècle : César-François Cassini (1714-1784) et son fils Jean-Dominique Cassini (1748-1845)

ni l'autre ne jettent dans la mer directement de nos jours, la Devisse étant actuellement un affluent de la Trézence. Outre une erreur de l'auteur, ce changement dans le réseau hydrographique pourrait être expliqué par une intervention anthropique.



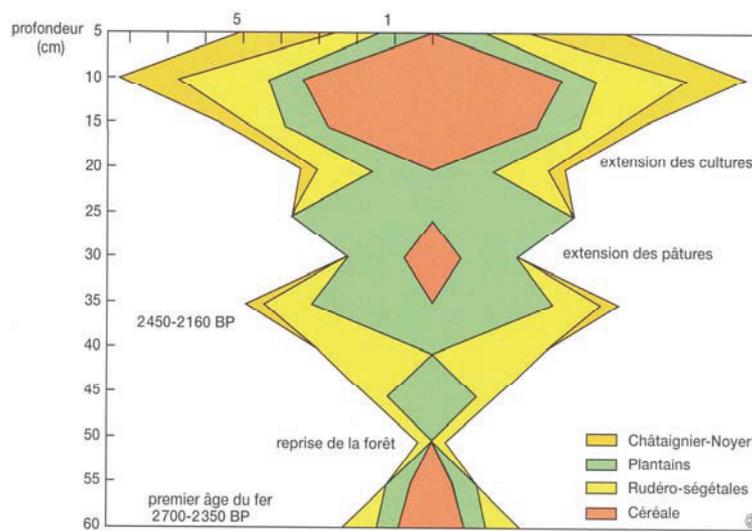
Figure 8 : Extrait d'une carte du milieu du XVIIème siècle réalisée par Liébaux (Médiathèque Michel Crépeau de La Rochelle).

Suite à l'ensemble des découvertes réalisées sur le bassin et ses environs proches, le marais de la Trézence apparaît comme un site d'occupation pérenne du Néolithique final jusqu'à nos jours, malgré le hiatus sur la période Gallo-romaine. La variété des vestiges témoigne d'une dynamique locale importante.

L'utilisation des terres pour l'agriculture et la modification de l'écoulement naturel de la Trézence (canal Sainte-Julienne) a sans doute débuté très tôt, peut-être dès la première phase d'occupation. Il est fort possible que ces activités anthropiques aient eu un impact sur l'enregistrement environnemental de la tourbière située au centre du marais : modification de l'amplitude d'étiage, déforestation entraînant une baisse des pollens arbustifs, etc. Une étude palynologique succincte réalisée par l'INRAP a démontré la prédominance des pollens de Chênes, suivit par les Hêtres et les Frênes, au Néolithique Final. La suite de l'étude pollinique n'a pas été réalisée mais il est plus que probable que les matières premières de construction et de combustion utilisées sur les sites découverts dans le marais sont très majoritairement d'origine locale, au moins jusqu'au Moyen-âge. On pourrait donc s'attendre à une baisse du pourcentage relatif des pollens forestiers et une augmentation de celui des plantes cultivées.

Des traces d'agriculture précoce (Mésolithique) ayant été retrouvées au sud de la Loire (Visset *et al.*, 2002), ce phénomène pourrait avoir eu lieu très tôt dans l'histoire du site.

La figure 9 montre l'évolution de proportions relatives des pollens de différents groupes de végétaux enregistrés dans une tourbière du limousin. Ces groupes ou espèces sont révélateurs d'une chronologie<sup>4</sup> et de conditions forestières en climat doux (Châtaignier et Noyer) mais aussi et surtout d'espaces dégagés de type prairie (plantains) et de zones cultivées (céréales). Les fluctuations relatives démontrent clairement que la végétation est parfaitement maîtrisée par l'Homme au moins depuis l'âge du Bronze.



**Figure 9 : Anthropisation des paysages reconstitué à travers l'étude des pollens enregistrés dans la tourbière des genêts située dans le Limousin (Manneville *et al.*, 1999)**

La suite de l'anthropisation du paysage varie selon les sites, mais cet exemple donne une idée générale de l'impact des activités humaines sur la végétation depuis les débuts d'une agriculture maîtrisée, soit potentiellement dès le Mésolithique dans notre région d'étude

<sup>4</sup> L'apparition d'espèces comme le Châtaignier, le Noyer et le Charme est généralement considérée comme un bon marqueur de l'entrée dans la période Romaine.

## CHAPITRE 2. PÉRIODE D'ÉTUDE : LE CLIMAT À L'Holocène, VARIATIONS ET ENREGISTREMENTS

### 2.1 L'Holocène, une définition

Le terme « Holocène », créé par H. Gervais en 1867 à partir du grec ancien ὅλος = entier et κάινος = récent (Foucault and Raoult, 2003) , désigne la période la plus récente du Quaternaire commençant à partir de la fin de la dernière période glaciaire du Pléistocène supérieur (Würm) jusqu'à nos jours (Figure 10).

La transition entre phase glaciaire et phase interglaciaire est considérée comme achevée entre 11 500 et 10 000 années calibrées BP (a.cal.BP), suivant les auteurs (Foucault and Raoult, 2003; Mayewski *et al.*, 2004; Bos *et al.*, 2005; Magny *et al.*, 2007; Smith *et al.*, 2010).

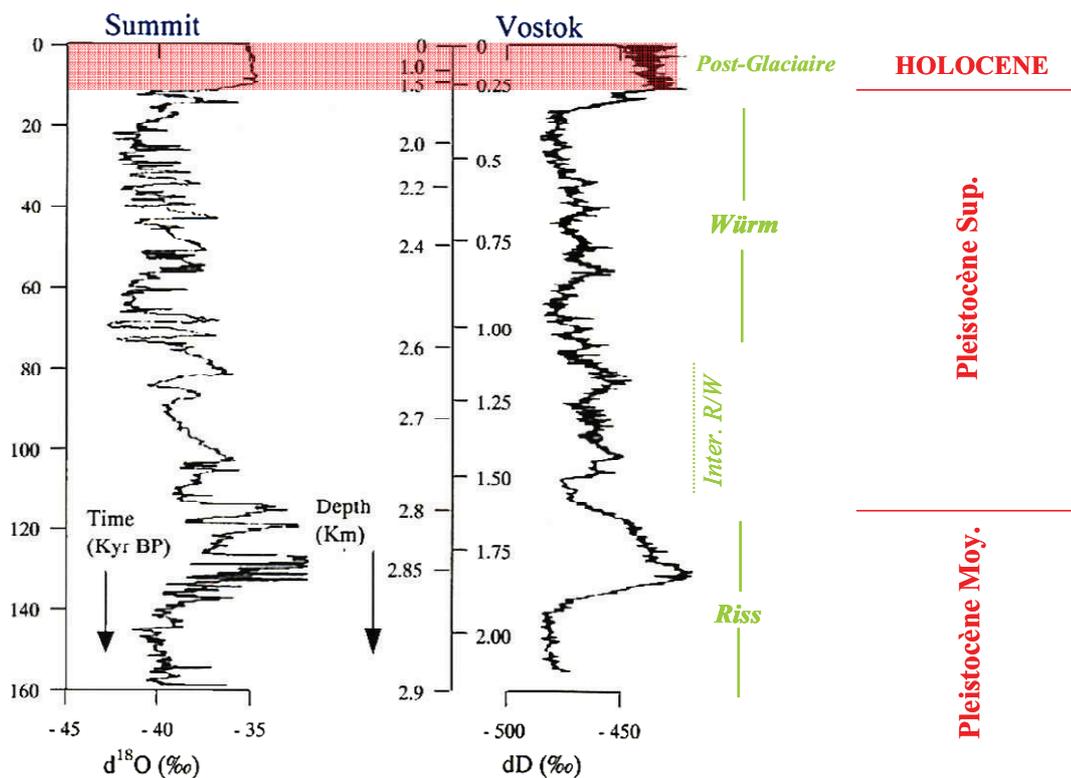


Figure 10 : Comparaison de l'enregistrement climatique du dernier cycle climatique en Antarctique (Vostok, 1987) et au Groenland (Summit, GRIP 1993) [extrait de la Lettre n°1 du Programme International Géosphère Biosphère-Programme Mondial de Recherches sur le Climat (PIGB-PMRC)], associée aux périodes climatiques (vert) et géologiques (rouge) correspondantes.

Les alternances entre phases glaciaires et phases interglaciaires sont liées aux variations pseudo-périodiques des paramètres externes (cyclicité orbitale, activité solaire, etc.) qui entraînent le déséquilibre régulier des sous-ensembles internes du système climatique terrestre. La combinaison de l'ensemble des facteurs entraîne des changements climatiques sur des échelles de temps très variables.

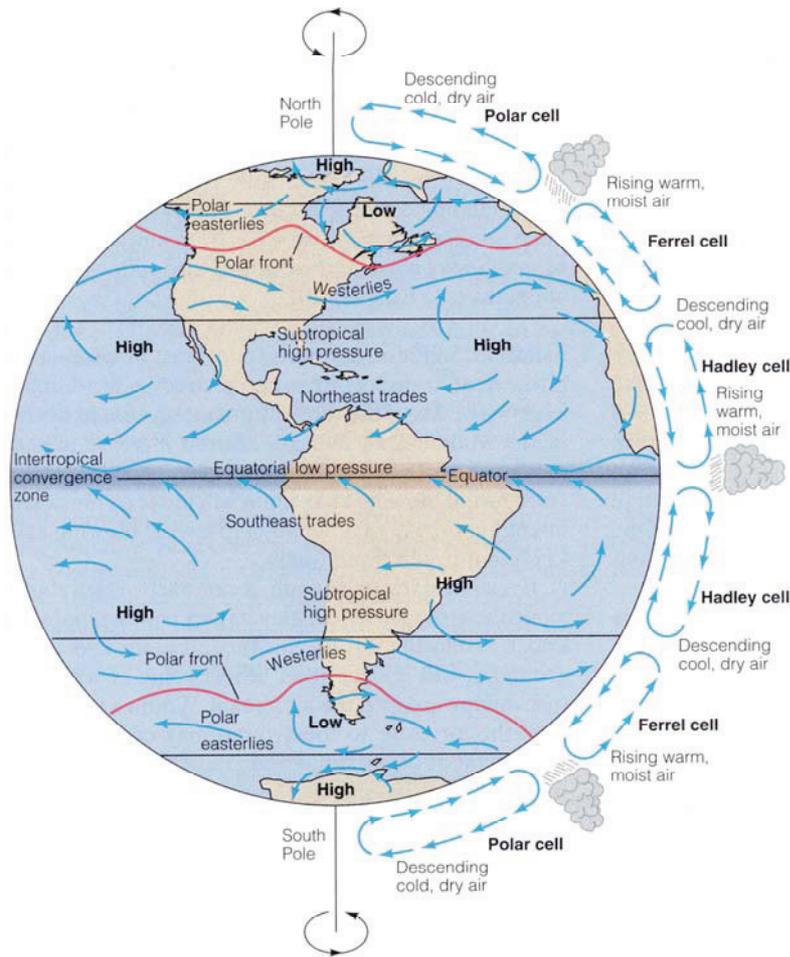
L'excentricité semble jouer un rôle primordial sur le climat du Quaternaire (Duplessy *et al.*, 2005) d'où des variations majeures ayant une période de l'ordre de 100 000 ans. Les variations observées sur la période Holocène suivent des échelles temporelles bien moindres *i.e.* de l'ordre du millénaire ou de plusieurs siècles/décennies (Wanner *et al.*, 2008) et conduisent à la mise en place progressive du système climatique interglaciaire actuel.

## 2.2 Système climatique interglaciaire actuel

*La détermination exhaustive et l'explication des différents paramètres permettant de définir le système climatique dans son ensemble est une tâche immense et hors du propos de ce travail de thèse. Nous n'aborderons donc ici que les processus généraux des compartiments majeurs du système climatique terrestre i.e. l'atmosphère et la partie océanique de l'hydrosphère.*

L'**atmosphère** est la composante principale du système climatique terrestre en raison de la grande variabilité de ses propriétés physiques dans le temps et l'espace. Elle est généralement divisée en quatre parties suivant un gradient vertical de température : troposphère, stratosphère, mésosphère, thermosphère. Les deux premières parties représentent la grande majorité de la masse atmosphérique et sont les seules à jouer un rôle important dans les processus climatiques. Les masses d'air sont mises en mouvement par l'énergie solaire qu'elles absorbent. Les différences d'énergie induisent des déséquilibres entre les masses qui se déplacent et s'organisent en un système visant à garantir l'équilibre général en déplaçant l'énergie des masses froides vers les masses chaudes et inversement (Figure 11). L'insolation et le gradient thermique étant plus importants à l'équateur, le schéma général se divise en deux systèmes symétriques, l'un Nord, l'autre Sud, partant de l'équateur (basses pressions) jusqu'aux deux pôles abritant les masses d'air froides (hautes pressions). La différence de densité entre les masses d'air dépend de la disposition et du mélange entre air chaud et froid. Ces paramètres conditionnent l'élévation des masses d'air ainsi que la nébulosité. Le système atmosphérique est hautement réactif à toute modification. L'emplacement et la taille des cellules ainsi que la force et la circulation des vents varient en fonction de la topographie (Walker, 1986) mais surtout des saisons et, a fortiori, du système climatique (Wyputta and Grieger, 1999).

Ce système de balancier atmosphérique a des conséquences particulières dans la zone atlantique de l'hémisphère Nord. L'oscillation de l'atlantique Nord (=North Atlantic Oscillation = NAO) née du déséquilibre entre l'anticyclone des Açores et la dépression islandaise et est définie par la différence du niveau de la mer normalisé (pression) entre ces deux points i.e. Reykjavík/ Gibraltar ou Ponte Delgada (Georgieva *et al.*, 2007). Tout le système étant basé sur un principe d'équilibre, la NAO possède son pendant dans l'hémisphère sud i.e. l'ENSO (=El Niño-Southern Oscillation) (McGregor *et al.*, 2010).



**Figure 11: Représentation très simplifiée du mode de circulation atmosphérique terrestre actuel.**

(Skinner and Porter, 1999)

La NAO fonctionne selon un mode binaire positif/négatif (Figure 12) :

- mode positif (NAO+) : les pressions sont très basses en Islande et très hautes aux Açores. Le déséquilibre entraîne la formation de forts vents d'Ouest, de l'océan atlantique vers le continent européen. Le climat continental est alors sous influence océanique, plus doux et plus sec.
- mode négatif (NAO-) : Les deux systèmes de pression sont affaiblis. Les vents d'Ouest ne sont plus assez forts pour influencer sur le climat européen, qui subit un climat continental plus rude et plus humide (Yiou and Masson-Delmotte, 2005)

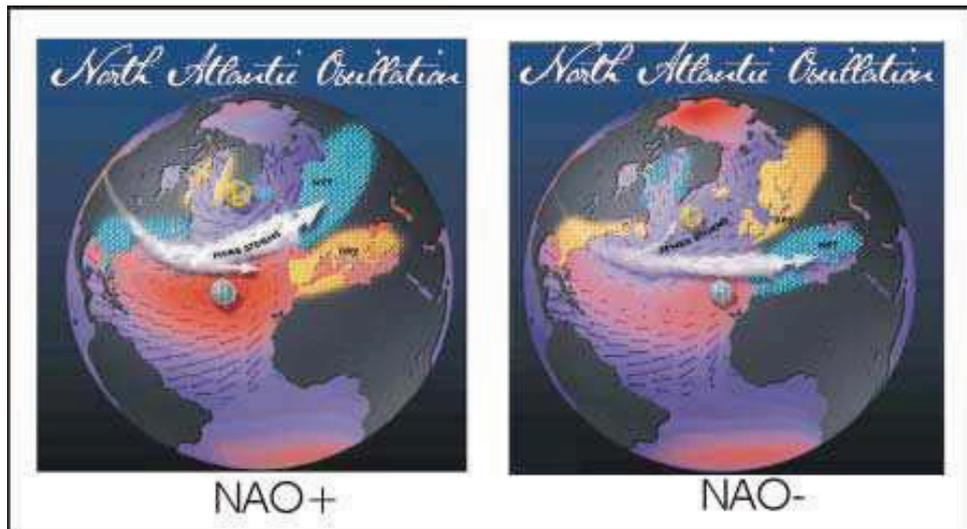


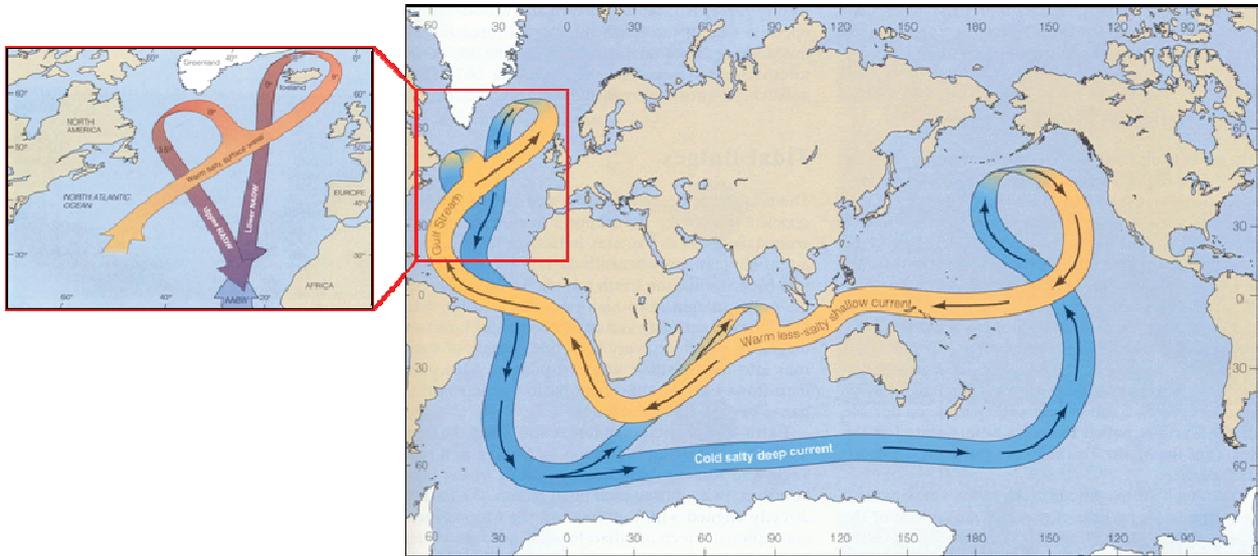
Figure 12 : Représentation des deux modes de fonctionnement de l'Oscillation Nord Atlantique (Visbeck et al., 1998)

Le mode de NAO préférentiel varie suivant les périodes. Par exemple, peu de NAO+ ont été observées pendant les années 1960, contrairement aux années 90 où les NAO- étaient largement minoritaires (Hurrell and Deser, 2010). Or la variabilité de la NAO a des effets très importants sur le climat continental hivernal de l'hémisphère Nord notamment sur les précipitations et le nombre d'orages mais aussi la température des eaux de surface (SST) et l'englacement de la mer en Amérique du Nord. Les variations d'intensité de ce phénomène semblent directement liées aux variations de l'activité solaire (Kirov and Georgieva, 2002).

L'**océan** joue également un rôle important dans les processus de réajustements climatiques. Du point de vue thermodynamique, océan et atmosphère forment un système couplé induisant des fluctuations périodiques des courants et des vents. Le temps de réponse océanique est cependant beaucoup plus long que celui de l'atmosphère. Le décalage entre variation visible et facteur déclencheur est donc plus important dans le comportement océanique.

La répartition des continents immergés joue un rôle fondamental sur la circulation des courants océaniques. L'isolement du continent Antarctique au pôle Sud permet la mise en place d'un courant circumpolaire froid, maintenant le continent sous les glaces. Le système de circulation océanique global (Figure 13) fonctionne à peu près comme le système atmosphérique. Un transfert de chaleur s'effectue des basses vers les hautes latitudes : les eaux équatoriales chaudes et peu denses circulent rapidement en surface vers les zones polaires où elles deviennent plus denses que les eaux sous-jacentes sous l'effet du refroidissement et d'une forte évaporation entraînant une hausse de la salinité. Le processus

global de circulation thermohaline (Figure 13 gauche) est communément comparé à un phénomène de tapis roulant.



**Figure 13 : Schéma simplifié du mode de circulation des courants océaniques froids et chauds à l'échelle globale (droite) et à l'échelle de l'Atlantique Nord (gauche). (Skinner and Porter, 1999)**

La remontée des eaux profondes se fait par mélange turbulent grâce aux marées mais aussi à cause des variations de relief du fond océanique. Ce phénomène donne naissance au Gulf Stream dans l'Atlantique Nord. Ce courant chaud issu du golfe du Mexique remonte à une vitesse d'environ  $2 \text{ m.s}^{-1}$  en surface le long de la Floride puis bifurque vers l'Europe, repoussé des côtes américaines par le courant froid du Labrador descendant des pôles (Figure 13 droite). Le Gulf Stream est un agent important du climat tempéré européen tout comme le courant du Labrador est en partie responsable du climat rigoureux nord-américain, donnant des différences de température très importantes à latitude égale.

Les autres compartiments du système climatique terrestre (lithosphère, cryosphère, biosphère) ont un impact plus ou moins direct sur les deux compartiments principaux. Par exemple, la lithosphère a une grande influence sur la composition des océans (apports terrigènes) et sur celle de l'atmosphère, en particulier lors de grandes phases éruptives. Le soufre volcanique émis, en s'oxydant en acide sulfurique dans l'atmosphère, altère les échanges radiatifs de la planète en absorbant le rayonnement solaire, induisant une baisse de température globale moyenne plus ou moins significative (Sadler and Grattan, 1999).

## 2.3 Variations climatiques Holocène, échelles européenne et locale

Pour reconstituer les changements environnementaux à l'échelle locale, il est d'abord nécessaire de replacer ceux-ci dans un contexte plus large tant au niveau géographique que temporel. Nous nous intéresserons donc également à l'ensemble des variations climatiques enregistrées pendant l'Holocène à l'échelle du continent européen.

Malgré des variations parfois conséquentes suivant les zones étudiées, nous resterons fidèles au système établi même si des travaux récents comme ceux de P.A. Mayewski distinguent six grandes périodes marquées par un changement climatique brusque communes à toute l'Europe *i.e.* : 9000-8000, 6000-5000, 4200-3800, 3500-2500, 1200-1000 et 600-150 BP (Mayewski et al., 2004).

La chronologie et la terminologie des stades selon la chronologie officielle (Manneville *et al.*, 1999; Berglund, 2003) sont illustrées conjointement aux périodes historiques à la figure 14.

Années BP	Chronozones		Civilisations	
3 000	Subatlantique	INTERSTADE HOLOCENE	Epoque moderne	
			Moyen Âge	
	Subboréal		Gallo-romain	
			Âge du Fer	
5 000	Atlantique			Âge du Bronze
				Néolithique
8 000	Boréal			Mésolithique
	Préboréal			
10 000	Dryas récent		TARDIGLACIAIRE	Paléolithique
11 000	Ållerød			
	Dryas moyen			
12 700	Bølling			
	Dryas ancien			
15 000	PLENIGLACIAIRE	GLACIAIRE		
20 000	Maximum glaciaire			

**Figure 14 : Chronozones géologiques et périodes historiques correspondantes.**

**Echelle de temps non respectée. Les lignes pointillées indiquent une grande variabilité des limites de périodes.**

**Modifié d'après (Manneville *et al.*, 1999)**

*Stade Préboréal : 10000-9000 a. cal. BP*

Ce stade succède à la période glaciaire du Würm et commence à la fin de la déglaciation, c'est-à-dire aux environs de 10000 BP en Europe *i.e.* lorsque la majorité de l'Atlantique Nord est libérée des glaces. Le réchauffement généralisé dans l'Atlantique Nord, dû à l'augmentation de l'insolation, induit de grands changements dans la biosphère. Les animaux adaptés au grand froid comme le mammoth disparaissent sous l'effet de l'augmentation de la température moyenne de surface induisant la raréfaction de leur habitat.

*Stade Boréal : 9000-8000 a. cal. BP*

Un événement froid apparaît à 8200 BP (Moros *et al.*, 2004) et entraîne une intensification de la circulation atmosphérique dans l'Atlantique Nord, en Sibérie et au pôle. L'action de ces vents froids a des conséquences différentes selon les zones du globe : avancé des glaciers en Amérique du Nord, recul de ceux-ci dans les Alpes (Mayewski *et al.*, 2004). Cette période plus rigoureuse affecte très moyennement le réchauffement général et, à partir de 8000 BP, les températures saisonnières en Europe centrale atteignent leurs valeurs actuelles à un 1°C près (Davis *et al.*, 2003). Ce moment marque le début du stade Atlantique.

*Stade Atlantique : 8000-5000 a. cal. BP :*

Le stade Atlantique est considéré comme l'épisode le plus chaud de la période interglaciaire à cause de sa température moyenne supérieure de +2°C à l'actuel (Clavé, 2001). La mer continue sa transgression amorcée au stade Boréal, ce qui fait reculer le trait de côte et ennoie des sites comme la grotte Cosquer, aujourd'hui à 37 m de fond (Lambeck and Bard, 2000). Les forêts supplantent les toundras au Nord de l'Europe (Berghlund *et al.*, 2008) et les forêts décidues, auparavant cantonnées au Sud, s'étendent au Nord et à l'Est où elle supplante les forêts boréales. La fin de la déglaciation est acquise entre 7000 BP et 5000BP partout en Europe (Ruddiman and Duplessy, 1985) sous l'action d'un forçage climatique sans doute d'origine océano-atmosphérique (Debret *et al.*, 2009).

L'Optimum climatique est généralement atteint à 6000 BP mais semble plus flagrant dans l'Ouest que dans l'Est de l'Europe (Davis *et al.*, 2003). Au Sud de la Loire, l'agriculture fait ses tout premiers pas à la fin de cette période (Visset *et al.*, 2002) et des traces d'occupation humaine sont avérées en Vendée (Joly and Visset, 2005).

*Stade Subboréal : 5000-3000 a. cal. BP :*

Le stade Subboréal correspond généralement assez bien avec la période préhistorique du Néolithique (Niinemets and Saarse, 2009). Les oscillations climatiques en Europe semblent avoir été plus nombreuses à cette période que pendant les précédentes comme en témoigne un certain nombre d'études sur la façade atlantique (Pontee *et al.*, 1998; Allen, 2000; Clavé *et al.*, 2001; Velde *et al.*, 2003). La proportion de chênes montre un certain déclin en Gironde (Pontee *et al.*, 1998) et les premiers pollen de seigle apparaissent (Manneville *et al.*, 1999). Les modifications de la végétation sont sans doute liées à une baisse de la température moyenne mais aussi au début de la déforestation et de l'agriculture. Les régions côtières présentent en effet un grand intérêt de part la richesse des ressources facilement accessibles et l'augmentation de la population humaine à partir de cette époque en font des sites d'habitat privilégiés (Smith *et al.*, 2010).

Dans la région proche du site d'étude la transgression flandrienne atteint son paroxysme vers 3000 BP (Gabet, 1971), ce qui marque la fin du subboréal.

*Transition Subboréal/Subatlantique : 3000-2000 a. cal. BP*

Sans être un stade à proprement parler, l'Europe du Nord-Ouest connaît une période de transition, marquée par le passage d'un climat continental (sec et à haute amplitude thermique) à un climat généralement océanique plus frais et plus humide (Wanner *et al.*, 2008). L'augmentation de l'humidité en Europe de l'Ouest permet l'apparition d'essences comme le Charme dans la région. Ce léger refroidissement climatique, marqué par une baisse des températures en Aquitaine (Clavé, 2001), pourrait être mis en relation avec une phase de libération d'icebergs dans l'Atlantique Nord daté aux environs de 2800 BP (Moros *et al.*, 2004). Cette période de transition se traduit dans la région d'étude par un retrait progressif du niveau marin. Des vestiges de l'âge du bronze retrouvés dans le bris montrent que le niveau des marées de vive eau n'atteignait pas l'altitude 0 du N.G. actuel (Gabet, 1966). En France, le passage entre les stades subboréal et subatlantique est généralement considéré comme acquis à 2700 BP (Manneville *et al.*, 1999).

*Stade Subatlantique : 2000 a. cal. BP à l'actuel*

Ce dernier stade est certainement le plus complexe. D'abord par les différentes phases climatiques qu'il abrite, mais surtout à cause du développement de plus en plus important de l'anthropisation, avec toutes les conséquences environnementales qu'elle engendre.

Le Subatlantique commence avec la **période Gallo-romaine** (~0 à 400 AD). Cette période historique correspond à un épisode chaud, montrant des températures proches de l'actuel voire plus chaudes. Le niveau de la mer augmente petit à petit et atteint un niveau comparable à l'actuel (Lambeck *et al.*, 2004). Cette transgression fait partie du stade ultime de la transgression flandrienne, décrit sous le nom de « Dunkerquien » par R.W. Fairbridge (Fairbridge, 1961). Ce stade est divisé en trois épisodes *i.e.* Dunkerquien I, Dunkerquien II ou transgression post-romaine (maximum à -0,5m à la fin du VI<sup>ème</sup> siècle, puis régression à -1m) et Dunkerquien III ou transgression post-carolingienne (maximum à +0,5 m fin du XII<sup>ème</sup> siècle puis régression à -1,5 m au XV<sup>ème</sup>).

L'épisode climatique suivant est plus froid que le précédent et marque la première partie de la **période médiévale**, *i.e.* d'environ 400 à 900 AD. La seconde partie du Moyen Âge (900-1400AD) correspond en effet à une période d'optimum climatique (Optimum climatique médiéval) grâce à un climat globalement plus clément *i.e.* plus sec et plus chaud. Les colonies vikings au Groenland témoignent de la relative douceur climatique de cette période, comparativement à l'actuelle. Au niveau des tourbières, la tourbe déposée pendant cet épisode est plus décomposée que celle déposée pendant le petit âge de glace (Roos-Barraclough *et al.*, 2004). Une phase de croissance des glaciers entre 1050 et 1150 AD, coïncidant avec le minimum de Oort de l'activité solaire, dans les Alpes et presque partout ailleurs dans le monde (Wanner *et al.*, 2008) montre cependant que cet épisode climatique considéré comme chaud sur le long terme englobe aussi de courtes périodes plus fraîches.

À l'approche de l'époque moderne, le climat général en Europe et dans les Charentes<sup>5</sup> se rafraîchi. On parle de « Petit âge de glace », terme qui couvre la période comprise entre 1400 et 1855 AD environ. Les raisons de la mise en place de cet épisode froid est assez mal connu du fait du manque de données mais peut être imputé à la variabilité solaire (Mauquoy *et al.*, 2002), à une activité volcanique plus intense (Wanner *et al.*, 2008) ou à une modification du mode de circulation océanique voire aux trois associés (Yiou and Masson-Delmotte, 2005). Les niveaux lacustres dans le Jura baissent entre 1300 et 1400 AD puis croissent à partir de ~1394 jusqu'à 1500 AD (Schettler *et al.*, 2007). La croissance glaciaire alpine atteint son optimum entre le XVII<sup>ème</sup> et le XIX<sup>ème</sup> siècle avec des pics vers 1350, 1670 et 1850 AD, puis décline à partir des 150 dernières années avec une forte accélération à partir des années 2000 (Wanner *et al.*, 2008). Le petit âge de glace est souvent caractérisé dans les tourbières par des dépôts de tourbe peu décomposée grâce aux conditions fraîches et humides de cette époque (Roos-Barraclough *et al.*,

---

<sup>5</sup> Pour plus de détail sur les phénomènes climatiques locaux retrouvés dans les archives à partir de cette période, voir le livre de J-L Audé (Audé, 2006).

2004) qui permettent également de repérer facilement cet épisode dans certaines tourbières (Barber *et al.*, 2000) ou sédiments (Ivanova *et al.*, 2007) tant elles diffèrent des conditions de la période précédente et de la suivante.

Le marais de la Trézence étant cultivé actuellement, il est peu probable que les modifications environnementales très récentes (aussi bien sur l'échelle des temps géologique et qu'à l'échelle humaine) y soient enregistrées. Nous passerons donc volontairement sous silence les changements climatiques qui semblent se profiler depuis ces dernières années.



## CHAPITRE 3. TECHNIQUE D'ÉTUDE : APPORTS DU MAGNÉTISME ENVIRONNEMENTAL

*Les principes de base du magnétisme des roches et les différentes techniques permettant son étude sont brièvement expliqués dans l'Annexe 1.*

La caractérisation de la matière minérale des dépôts naturels à travers ses propriétés magnétiques est basée sur l'étude des quelques minéraux magnétiques présents naturellement à la surface du globe. Leurs concentrations sont généralement faibles comparées à celles des autres minéraux qui composent la phase minérale. Cependant, la qualité des techniques actuelles permet leur détection et leur détermination même à l'état de traces. La nature, les caractéristiques physiques (taille de grains, forme structurale, etc.) et les proportions relatives de ses minéraux particuliers sont autant de paramètres utilisés pour retracer les processus environnementaux à l'origine des dépôts et de leurs variations

### 3.1 Origine des variations de la signature magnétique

Les minéraux magnétiques naturels les plus importants à la surface de notre planète présentent tous une composition chimique à base de fer (Fe), que ce soit sous la forme d'oxydes (magnétite, hématite, maghémite), d'oxyhydroxides (goethite), de sulfures (pyrrhotite, greigite). Le fer étant un des éléments les plus abondant sur Terre (4<sup>ème</sup>), les minéraux magnétiques sont présents naturellement sur quasiment toute la surface du globe. Les processus chimiques de la transformation de l'élément Fe en minéral magnétique dépendent de nombreux facteurs, tels que : l'activité biologique, la température, les autres éléments présents, les conditions Eh/pH dans le milieu de formation, etc. La partie minérale magnétique dans un échantillon naturel peut être héritée ou néoformée. Son étude peut donner des indications sur notamment :

1- les processus d'érosion, de transport (fluvial, éolien, glaciaire, etc.) et de dépôts des particules, liés au type de climat et d'environnement ;

2- les conditions redox et acide/base du milieu de dépôt qui contrôlent la solubilité et la précipitation des éléments ainsi que l'altération des minéraux au cours du dépôt ou après, elles aussi liées aux conditions environnementales ;

3- le champ magnétique terrestre : dans le cas d'études paléomagnétiques qui concernent une aimantation rémanente naturelle (ARN) acquise notamment par une aimantation rémanente détritique (ARD).

Pour résumer, le signal magnétique provient :

- soit des minéraux magnétiques déjà présents dans la roche mère et transportés jusqu'au lieu du prélèvement par voie aérienne, fluviale ou marine ;
- soit de minéraux magnétiques néoformés ou transformés in situ par voie biologique ou chimique du fait de la très haute réactivité du fer ;
- soit des deux.

Au final, il est souvent difficile de déterminer quelle proportion d'un minéral magnétique donné est héritée ou authigène. Néanmoins le lien fort entre la signature magnétique finale et son histoire donne de précieuses indications qui permettent de reconstituer les circonstances de sa mise en place. À ce titre, l'utilisation de paramètres magnétiques à des fins de reconstructions environnementales s'est considérablement développée depuis les 30 dernières années notamment en Chine puis en Alaska (Liu *et al.*, 1999; Tang *et al.*, 2003; Buggle *et al.*, 2009). Les champs d'applications sont multiples mais concernent principalement certains domaines/objets d'étude : sédiments marins (Barthès *et al.*, 1999), loess (Tang *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2007; Buggle *et al.*, 2009) ; sols (Maher, 1998), Pollution anthropique (Flanders, 1994), Archéologie (Zanella *et al.*, 2000; Williams-Thorpe *et al.*, 2003), Biomagnétisme (Moskowitz *et al.*, 1988; Penninga *et al.*, 1995; Pan *et al.*, 2005) pour ne citer que quelques travaux parmi les plus récents.

Il existe différentes méthodes de mesure du signal magnétique (*cf.* Annexe 1), mais certaines sont plus pertinentes que d'autres pour l'étude d'échantillons principalement composés de matière organique i.e. de matériel de type tourbeux. Suivant le type de tourbe, la proportion de matière organique (MO) peut atteindre plus de 95%. Les variations de proportions entre MO et matière minérale (MM) donne des indications sur les variations de conditions de dépôts liés à des changements environnementaux (Steinmann and Shotyk, 1997; Wüst *et al.*, 2002).

La partie réversible de l'aimantation (généralement étudiée à travers la susceptibilité magnétique) est dominée par la matière minérale du fait de la nature diamagnétique de l'eau et de la matière organique par rapport aux particules minérales para- ou ferro-magnétiques. Les minéraux magnétiques de type ferromagnétique dominent le signal magnétique sur la partie réversible de

l'aimantation même à l'état de traces et sont les seules à être détectées sur la partie rémanente de l'aimantation.

Le lien entre variations du signal magnétique et changements environnementaux est connu et étudié depuis de nombreuses années dans certains loess (Kukla, 1987; Kukla and An, 1989; Gallet *et al.*, 1998; Maher, 1998) et dans les lacs (Geiss *et al.*, 2003; Egli, 2004a). L'existence de ce lien dans les tourbières a été présentée par N. Richardson dès 1986 (Richardson, 1986) mais une étude de Williams et collaborateurs (Williams, 1992) a démontré la dégradation des minéraux magnétiques (en particulier la magnétite) dans les tourbières ombrotrophes. Ceci, couplé à un signal magnétique faible du fait de la faible proportion de matière minérale dans les tourbes (López-Buendía *et al.*, 2007), explique sans doute le désintérêt de la communauté scientifique pour ce marqueur jusqu'à ces dernières années pendant lesquelles quelques études dans ce domaine ont été réalisées (Hutchinson and Armitage, 2009; Mighall *et al.*, 2009).

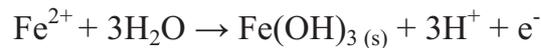
## 3.2 Processus contrôlant la minéralogie des particules magnétiques en milieu naturel

Les processus contrôlant la nature et la taille de grains des particules magnétiques dans les sols sont de type détritique (minéraux hérités) et chimique (minéraux authigènes). Les processus thermiques n'ont quasiment jamais lieu à l'état naturel, sauf cas exceptionnels tels que la foudre, les feux de forêt (voire anthropiques). Les particules héritées sont d'origine géologique et/ou météorique. Une fois déposées, elles peuvent être altérées, transformées par les mêmes processus chimiques responsables de la formation de minéraux authigènes.

On distingue deux types de processus chimiques, suivant s'ils ont lieu avec ou sans intervention biologique.

### 3.2.1. Processus chimiques inorganiques

En milieu oxygène et à pH supérieur à 5, le fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) s'oxyde et se transforme en fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) hautement insoluble :



Le processus inverse peut avoir lieu en milieu anoxique, ce qui crée un cycle oxydation/réduction à la lisière entre zone oxygène et anoxique qui existe dans tout milieu lacustre, marin mais aussi tourbeux présentant une tranche d'eau anoxique en fond de bassin, de manière permanente ou saisonnière.

L'action du battement de nappe saisonnier dans certains sols, entraînant des changements pédologiques en raison des variations de température, pH, teneur en MO et en fer disponible, peut favoriser l'oxydation de solutions de  $\text{Fe}^{2+}$  par altération des minéraux hérités et permettre la formation de ferrihydrite ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) une fois la concentration critique atteinte. Cette formation est rendue plus facile en présence de MO. Le fer ferrique peut aussi se dissoudre sans changer d'état en conditions acides ( $\text{pH} < 4$ ) (Evans and Heller, 2003). Du fait de sa faible solubilité, les oxydes et hydroxydes de  $\text{Fe}^{3+}$  sont relativement stables dans les sols.

Cependant, de la magnétite peut se former par la déshydratation d'hydroxydes de fer ou par la réduction d'hématite à faible taille de grain, entre autre. Ce minéral semble également se former sans intervention biologique *in situ*, dans les sols à pH quasi neutre, en grains très fins *i.e.* SP/SD (Maher and Taylor, 1988).

### 3.2.2. Processus biochimiques

*Fe et S étant d'une importance majeure pour la formation de minéraux magnétiques, nous nous concentrerons sur ces deux éléments.*

De manière générale, les processus biologique sont d'une importance capitale pour les sols, en particulier pour la réalisation de l'humification, des processus d'altération, de stockage des nutriments et du carbone (Egli *et al.*, 2008). Les substances humiques telles que les acides humiques et fulviques sont des agents de liaison très efficaces entre les ions métalliques à travers la force électrostatique et des réaction de complexation, la surface des minéraux par réactions d'adsorption et les molécules organiques grâce à des liaisons hydrophobes et des liaisons hydrogènes (Brigante *et al.*, 2009) .

Du fait de sa grande réactivité, le fer est impliqué dans de très nombreux processus biologiques, en particulier bactériens, où Fe est entre autre utilisé au cœur des cellules dans les transferts enzymatiques d'électrons comme catalyseur (Evans and Heller, 2003). L'élément S fait également parti des plus utilisés par les organismes. Les bactéries sont présentes sur toute la surface de la planète, dans tous les milieux ou presque et réalisent à elles seules la plupart des processus de biominéralisation de manière plus ou moins directe. Il existe deux modes de biominéralisation (Konhauser, 1998) :

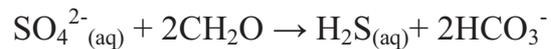
*A- Par développement d'une structure organique intra ou extracellulaire intégrant certains ions.*

Cette forme de minéralisation bio-contrôlée permet aux organismes de précipiter des minéraux physiologiquement essentiels pour eux et de les garder à l'abri des conditions extérieures en intracellulaire (bactéries magnétotactiques) ou en extracellulaire (dissimilatory iron-reducing bacteria DIRB) (Fredrickson *et al.*, 1998; Glasauer *et al.*, 2003). Ceci permet à certaines bactéries de synthétiser des minéraux malgré des conditions extérieures qui leur seraient thermodynamiquement défavorables.

C'est le cas des bactéries magnétotactiques qui produisent dans leurs magnétosomes afin de s'orienter dans le champ magnétique terrestre, des particules de magnétites ultrafines SD, voire SP (Moskowitz *et al.*, 1988; Dong *et al.*, 2000; Weiss *et al.*, 2004) ou de greigite, suivant si l'environnement est plutôt riche en fer ou en soufre (Frankel *et al.*, 1998). Les bactéries magnétotactiques semblent pouvoir s'accommoder de conditions oxiqes comme anoxiques en milieu marin et lacustre (Evans and Heller, 2003) mais leur population est assez limitée dans les sols actuels. Du fait de leur intérêt en magnétisme environnemental, de nombreuses études ont été consacrées à ces bactéries (Moskowitz *et al.*, 1988; Penninga *et al.*, 1995; Frankel *et al.*,

1998; Weiss *et al.*, 2004; Pan *et al.*, 2005; Fischer *et al.*, 2008) mais leur contribution au signal magnétique des sols semble être négligeable (Dearing *et al.*, 2001).

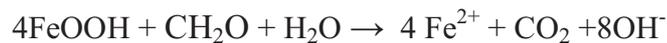
Les bactéries sulfato-réductrices (SRB) sont, elles, strictement anaérobies et sont présentes dans tous les milieux pauvres en oxygène et riches en matière organique, quelles que soient les conditions de pH, température et salinité (Goldhaber, 2005). Ces bactéries utilisent les ions sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans leur processus de respiration :



*Dans cette équation,  $\text{CH}_2\text{O}$  représente une forme générique de la matière organique.*

Cette réaction est la plus importante dans le cycle du soufre et apporte une quantité importante de  $\text{H}_2\text{S}$  dans la phase aqueuse entourant les bactéries.

Le fer peut également être réduit par l'activité bactérienne. Ces organismes utilisent la ferrihydrite et d'autres oxydes et hydroxydes de fer comme accepteurs d'électrons, ce qui libère des ions  $\text{Fe}^{2+}$  :



Ce processus, se rapprochant d'un mécanisme de fermentation, est considéré comme essentiel à la présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans les sols. Présence qui peut aller jusqu'à l'excès si l'activité organique est intense. En cas d'excès en  $\text{Fe}^{2+}$ , les réactions de déshydratation et de réduction partielle de la ferrihydrite sont possibles et donnent lieu à la formation de magnétite ou d'hématite ou de goethite (Schwertmann *et al.*, 1999; Hansel *et al.*, 2003). La magnétite peut s'oxyder secondairement en maghémite si les conditions le permettent, contrairement à l'hématite, plus stable.

La figure 15 résume le processus général : l'altération de la roche mère libère des particules de fer qui se retrouvent préférentiellement sous la forme de fer ferreux suite à l'action des processus chimiques bactériens et inorganiques, dépendants des conditions environnementales (précipitations, niveau de nappe, température). L'enrichissement en  $\text{Fe}^{2+}$  conduit à la formation de ferrihydrite (réaction favorisée par la présence de MO). Enfin, altération de la ferrihydrite et formation de magnétite, elle-même pouvant se transformer en maghémite par oxydation.

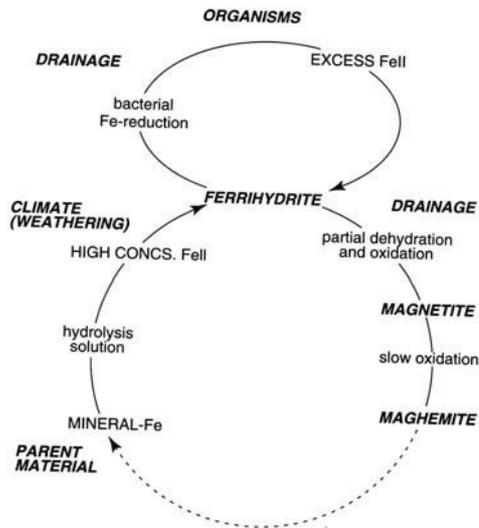


Figure 15 : Formation secondaire de minéraux ferrimagnétiques dans les sols tempérés. (Evans and Heller, 2003)

Les phases du fer sont en lettres capitales, les processus majeurs en minuscules et les facteurs en italique.

L'altération possible des minéraux ferromagnétiques secondaires est figurée par les pointillés.

B- Par minéralisation biologiquement induite *i.e.* les minéraux formés sont le résultat secondaire de l'interaction entre les  $\mu$ -organismes et leur environnement.

En reprenant le cas des SRB, des ions sulfates sont prélevés et  $H_2S$  est excrété par les SRB. Or, si les ions sulfates sont très stables en milieu naturel, ce n'est pas le cas d' $H_2S$  qui pourra alors contribuer à la formation de sulfure de fer *i.e.* de pyrite ( $FeS_2$ ). La figure 16 résume le processus général de pyritisation (Rowan and Roberts, 2006). Une étude de López-Buendía a montré que le soufre utilisé pour la formation de pyrite dans les tourbières est majoritairement voir exclusivement d'origine biologique (López-Buendía et al., 2007). Ceci explique pourquoi la formation de pyrite, en particulier de forme framboïdale, est considérée comme révélatrice de la dégradation de la MO dans des microenvironnements riches en Fe dissous (Dellwig et al., 2001).

L'oxydation de la pyrite peut ensuite conduire à la formation de sulfates secondaires (gypse, jarosite, etc.) et d'oxydes et hydroxydes de fer (hématite, goethite, etc.). En ce qui concerne les autres sulfures de fer, de la greigite ( $Fe_3S_4$ ) et de la pyrrhotite ( $Fe_7S_8$ ) authigéniques peuvent exister à pH approchant 7-8 et si l'apport de soufre est relativement limité (Maher and Thompson, 1999).

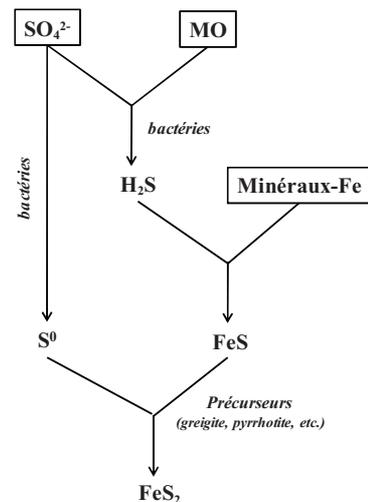
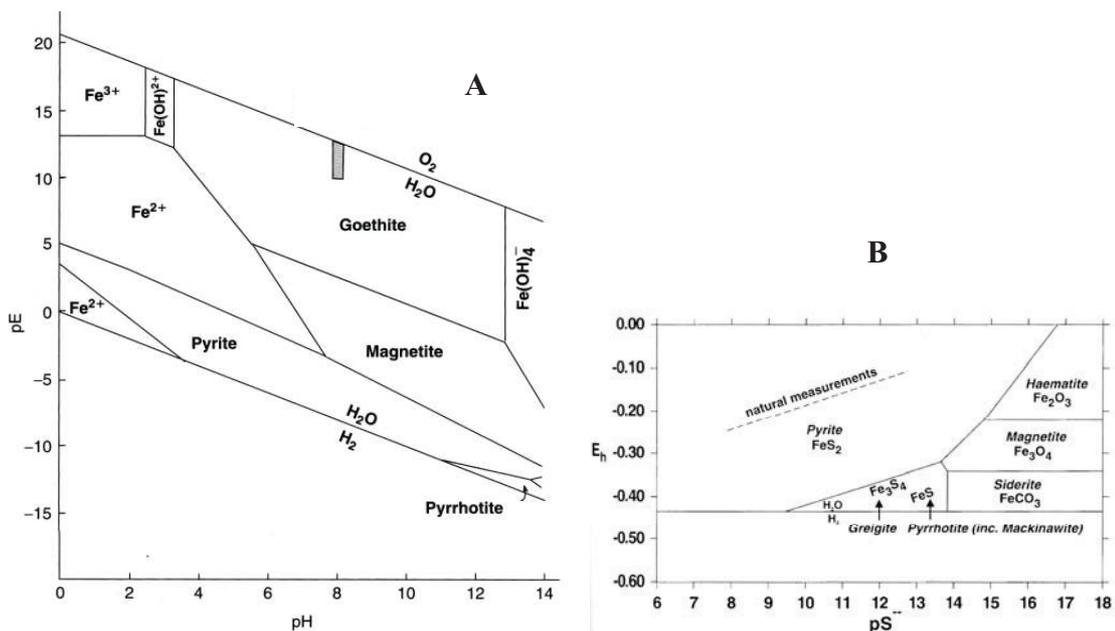


Figure 16 : Schéma récapitulatif des processus de pyritisation

Cet exemple n'en est qu'un parmi des milliers d'autres tant l'importance de l'activité bactérienne dans les processus pédologiques est fondamentale. Il est souvent difficile de séparer les différents paramètres, les processus (biologiques ou non) interagissant entre eux de manière très complexe et quasi simultanée en conditions naturelles.

Pour conclure, il paraît évident que la conservation des minéraux détritiques hérités ainsi que les propriétés chimiques et physiques des minéraux authigènes dépendent des espèces ioniques disponibles et des conditions redox du milieu. Les réactions d'oxydation et de fermentation des constituants organiques dépendent de l'Eh et du pH mais les contrôlent aussi par rétroaction, jouant aussi un rôle majeur sur les phénomènes de précipitation et dissolution. Les domaines de stabilité des espèces minérales en milieu aqueux proche des conditions marines moyennes en fonction du potentiel redox, du pH et de la concentration en ions sulfates sont représentés sur la figure 17. Les conditions en mer et dans les tourbières sont différentes mais il nous a été impossible de trouver une étude similaire correspondant aux conditions spécifiques des tourbières. Nous ne présentons donc ces diagrammes qu'à titre indicatif.



**Figure 17 : Diagramme de phase A : (pE)Eh-pH du système Fe-S-H<sub>2</sub>O montrant le changement hydroxyde-oxyle entre goethite et magnétite et les domaines de stabilité de la goethite, de la magnétite, de la pyrrhotite et de la pyrite à pO<sub>2</sub>=0,2atm et T=25°C (Evans and Heller, 2003) ;**  
**Diagramme de phase B : Domaines de stabilité des sulfures de fer en solution aqueuse anaérobie à pCO<sub>2</sub> = 10<sup>-2,6</sup> atm et pH~ 7,5 (proche des conditions marines moyennes) pS<sup>-</sup> représente la concentration en ions sulfates et Eh le potentiel redox (Maher and Thompson, 1999)**

Aux alentours du pH neutre et pour des valeurs d'Eh proches de zéro, la magnétite apparaît comme le minéral authigéniques le plus susceptible de se former. Goethite et magnétite peuvent

indifféremment apparaitre à pH légèrement basique et en conditions légèrement oxydantes *i.e.* à Eh aux environs de 5-6 (Figure 17 A). En milieu anoxique (donc réducteur), la nature des minéraux et leur stabilité dépendent plus particulièrement de la disponibilité en ions sulfates (Figure 17 B) bien que le pH semble jouer un rôle important sur la formation de pyrite à partir de précurseurs (pyrrhotite, greigite) et sur sa forme cristalline (Morse and Wang, 1997).

Les domaines de stabilité étroits des sulfures de fer de type greigite ou pyrrhotite (sous le terme générique FeS sur la Figure 17 B) démontrent leur relative instabilité par rapport à la pyrite et aux oxydes de fer comme la magnétite et l'hématite. Ceci explique en partie la grande abondance de ces dernières espèces minérales en milieu naturel. Les conditions physico-chimiques ne sont en effet jamais parfaitement homogènes, sauf en laboratoire. L'hétérogénéité du milieu à petite et grande échelle joue donc un rôle primordial sur la nature minéralogique des espèces magnétiques présentes.

### 3.3 Terminologie

Dans l'Annexe 1 sont décrits les fondements des propriétés magnétiques des matériaux et des différents types d'aimantation. Il est cependant important de définir un certain nombre de termes qui seront utilisés tout au long de ce manuscrit.

L'étude des propriétés magnétiques des minéraux/matériaux se base sur les caractéristiques de leur réponse à différents types de champs magnétiques. Quelle que soit leur nature magnétique (diamagnétique, paramagnétique, ferrimagnétique, etc.), tous les corps réagissent à une **aimantation induite**. La **susceptibilité magnétique** caractérise cette aimantation induite dans un corps situé à l'intérieur d'un champ. Il existe des techniques d'étude de la susceptibilité magnétique en champ fort et en champ faible. Le terme de « susceptibilité magnétique » utilisé dans ce manuscrit correspondra à la susceptibilité magnétique en champ faible, exprimée en fonction du volume ( $\kappa$ ).

Seuls les corps de type ferromagnétique *s.l.* peuvent présenter une aimantation résiduelle une fois hors du champ magnétique. On parle alors d'**aimantation rémanente**. Il existe différentes méthodes analytiques permettant de caractériser la nature du/des corps présents en fonction de leur capacité à acquérir une aimantation rémanente (cf. Annexe 1). Chacune perturbe plus ou moins définitivement l'organisation interne du corps étudié. Un corps atteint artificiellement la **saturation magnétique** lorsque tous les moments magnétiques présents en sont sein sont orientés dans le même sens *i.e.* celui du champ magnétique appliqué en présence du champ ou orientés selon l'axe de facile aimantation lorsque le corps est hors du champ.

Suivant leur nature, les particules nécessitent l'application d'un champ d'intensité plus ou moins forte pour atteindre l'état de saturation. Le terme **coercivité** est généralement employé en minéralogie magnétique pour décrire la capacité de résistance d'un corps au champ induit. Plus l'intensité du champ nécessaire pour atteindre l'état de saturation est forte, plus le corps est considéré comme coercitif. La coercivité varie en fonction de la taille des particules, *i.e.* la **taille de grains**. Plus la taille de grains est élevée, plus le nombre de domaine de Weiss (zone où tous les moments magnétiques élémentaires sont orientés dans le même sens) augmente. Les corps sont divisés en quatre catégories suivant le nombre de domaines et la taille de grains (ici croissante) : **superparamagnétique, monodomaine, pseudomonodomaine, polydomaine**.

Dans le cas d'un grain polydomaine, chaque domaine est séparé des autres par les parois de Bloch que le champ magnétique déplace au fur et à mesure que le corps atteint la saturation.

Le **temps de relaxation** du corps correspond au temps nécessaire pour que ses moments magnétiques élémentaires changent d'état dans les conditions de champ magnétique et de température du milieu où il se trouve. Par exemple, si un corps est soumis à un champ magnétique, l'aimantation alors acquise par l'accroissement de l'ordre magnétique s'estompera au cours du temps après disparition de ce champ en fonction des temps de relaxation des particules magnétique. Celles ayant un temps de relaxation plus faible que le temps d'observation prendront alors une direction différente. Le temps de relaxation peut donc aussi être considéré comme le temps nécessaire pour que le corps mesuré perde  $1/e$  ( $\sim 37\%$ ) de son aimantation rémanente initiale ( $M_s$ ). Ce temps dépend de l'état des domaines, tout comme la **capacité d'aimantation** du corps.

### 3.4 Méthodes de caractérisation des phases magnétiques

Les minéraux magnétiques naturels présentent des différences en termes de capacité d'aimantation, champ coercitif, température d'ordre, etc. Les couplages de traitements mettant en exergue ces différences de comportement permettent de réaliser une spéciation des phases magnétiques présentes.

Du point de vue technique, la haute sensibilité du matériau requiert des méthodes d'analyses limitant au maximum les risques de modification du signal originel pendant les mesures. Le recours aux analyses du signal magnétique par traitement thermique (ATR<sup>6</sup>) est à bannir à cause des risques de combustion de la matière organique ajoutée au fait que certains minéraux peuvent se transformer, même à basse température. Pour la même raison l'usage d'une étuve est impossible, il nous faudra donc travailler sur échantillons humides. Le comportement très proche de la pyrite et de la matière organique en fonction des conditions Eh-pH (López-Buendía et al., 2007) ne nous permettra pas d'analyses par traitement chimique (ARC<sup>6</sup>) non plus.

Le protocole d'étude le plus adapté à des échantillons de tourbe devra donc se composer d'analyses basées sur des aimantations induites (susceptibilité magnétique) et des aimantations rémanentes réalisées à température ambiante *i.e.* isothermales (ARI) et/ou anhystérétique (ARA). Une aimantation induite (susceptibilité magnétique) touche tout ce qui réagit à un champ, ce qui inclut l'eau et la matière organique (MO) dans un ordre de grandeur assez faible mais suffisant pour faire que ce paramètre ne soit qu'indicatif quant à la dilution du signal magnétique (porté par la masse minérale) par la teneur en eau et en MO. Une aimantation rémanente ne concerne que les minéraux ferromagnétiques *s.l.* Les mesures d'aimantations rémanentes permettent donc de s'affranchir de l'influence de l'eau et de la MO tout en donnant des indications sur la nature minéralogique des minéraux magnétiques présents. Au final, la sélection de paramètres pertinents doit permettre de dresser la signature magnétique de chaque échantillon.

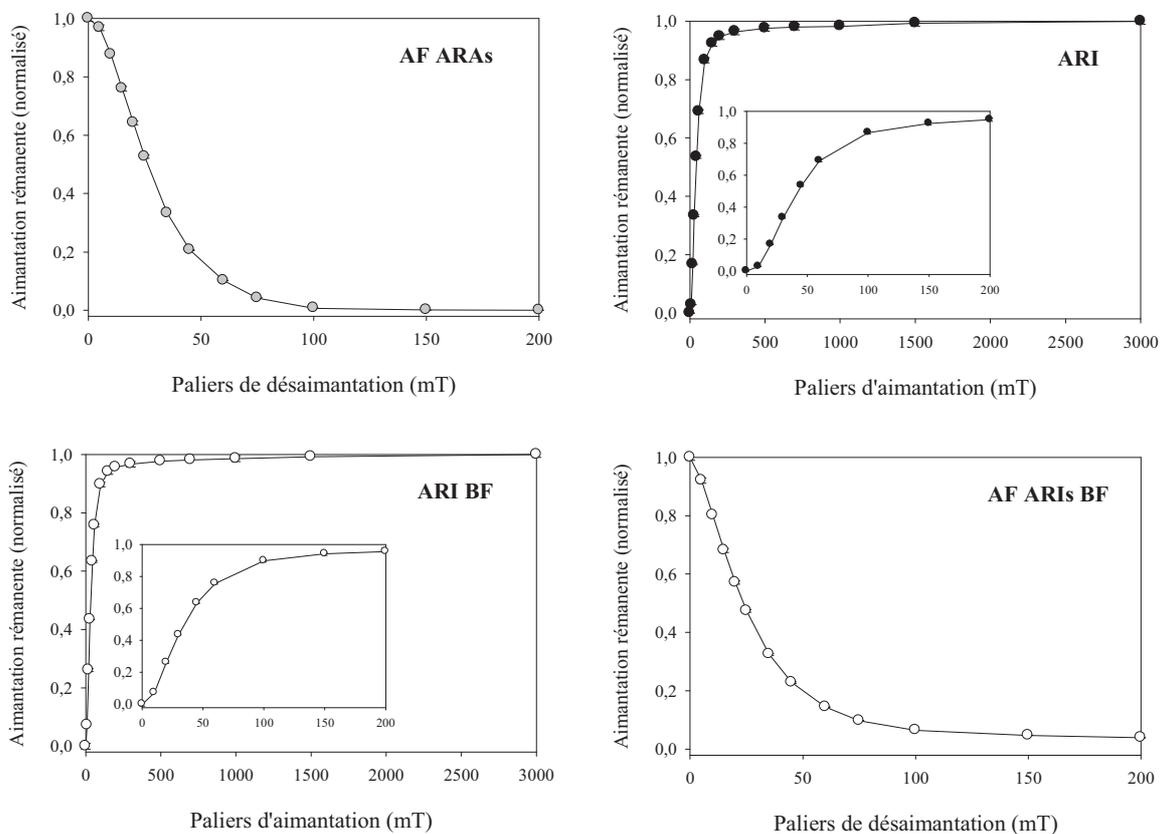
L'ARA est un procédé qui affecte principalement les minéraux à faible coercivité alors que l'ARI agit sur l'ensemble des minéraux, de faible comme de très forte coercivité. L'ARI permet donc de détecter la présence de minéraux fortement coercitifs et de donner une idée de leur nature, en fonction de l'intensité du champ nécessaire pour atteindre la saturation.

---

<sup>6</sup> Voir définition Annexe 2.

Toutefois, les minéraux faiblement coercitifs (type ferrimagnétique) tendent à dominer le signal même si présents en très faible nombre par rapport aux minéraux plus coercitifs (type anti-ferromagnétique) grâce à leur plus forte capacité d'aimantation. Il est donc difficile d'estimer précisément la nature et la proportion de chaque espèce minéralogique magnétique.

L'acquisition successive et progressive de cycles d'aimantation et de désaimantation rémanente conduit à l'obtention de « spectres d'aimantation/désaimantation » (Figure 18). La normalisation entre 0 et 1 des phases de mesures permet un accès visuel direct à la proportion d'acquisition de l'état de saturation et facilite la comparaison de la forme des courbes quelle que soit l'intensité des aimantations à saturation, ce qui facilite l'observation des variations minéralogique à l'échelle d'une carotte entière.

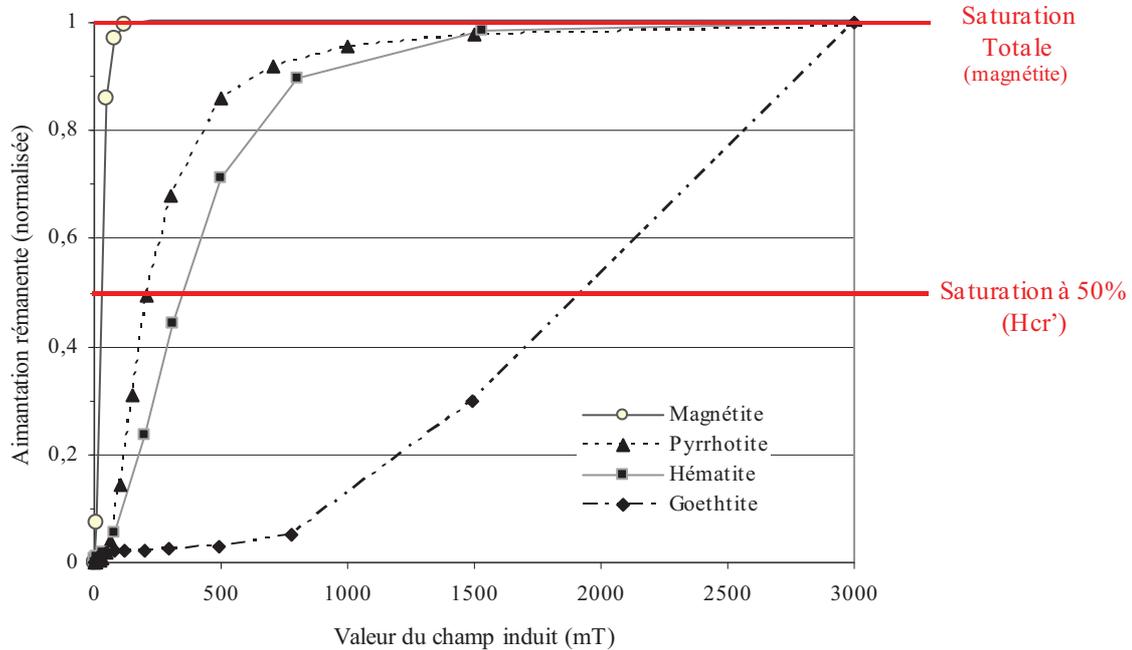


**Figure 18 : Représentation graphique de la désaimantation d'ARAs, l'acquisition d'ARIs et d'ARIs BF suivie de leur désaimantation AF sur un échantillon naturel de tourbe (A1).**

**Les données brutes (A/m) sont normalisées à la valeur d'aimantation à saturation correspondante.**

Les points d'inflexions du spectre donnent des informations sur la nature du mélange de minéraux magnétiques dans un échantillon. La figure 19 permet de comparer les spectres d'acquisition des minéraux de coercivité variable (magnétite, pyrrhotite, hématite et goéthite) :

les valeurs de paliers d'aimantation correspondant à l'état de saturation ou à 50 % de celui-ci ( $H_{cr}'$ ) servent de point de comparaison et permet de distinguer les minéraux suivant leur coercivité.



**Figure 19 : Spectres d'aimantation par acquisition progressive d'une ARI pour des échantillons de magnétite, de pyrrhotite, d'hématite et de goéthite.**

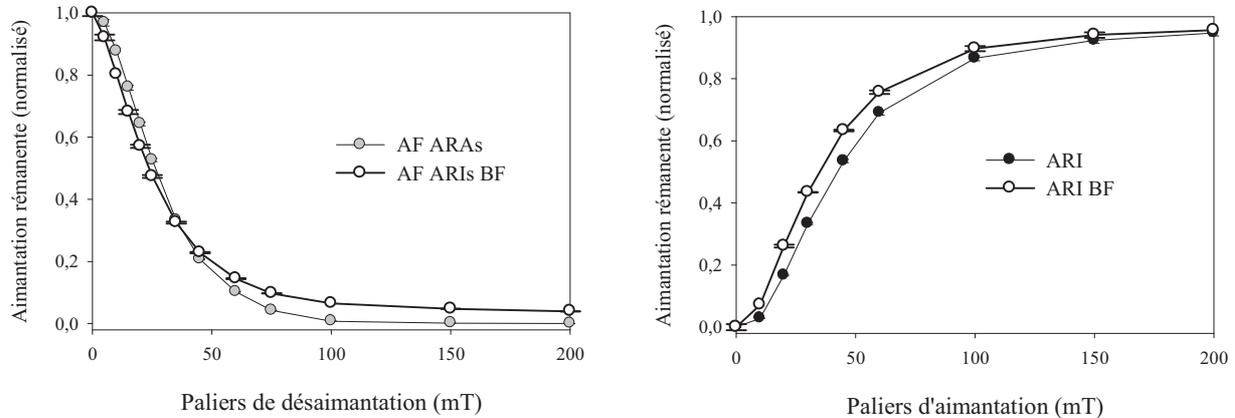
**Lorsque l'état de saturation totale n'est pas acquis, la valeur de champ induisant une aimantation correspondant à 50 % de l'état de saturation (ou de la valeur maximale mesurée), sert de point de comparaison.**

Les désaimantations AF ainsi que les acquisitions d'ARIs de la figure 18 peuvent paraître identiques au premier abord. Leur comparaison (Figure 20) montre néanmoins des différences notables. L'aimantation rémanente atteint les 50 % de saturation juste après le palier à 45 mT pour l'ARI BF, alors que ce stade n'est atteint qu'à 60 mT pour l'ARI. L'aimantation est donc acquise plus rapidement lors de la deuxième phase d'ARI, ce qui est lié au phénomène d'hystérésis<sup>7</sup>.

A l'état naturel, les moments magnétiques des particules magnétiques sont relativement désordonnés. Un champ fort les pousse à orienter leurs moments magnétiques selon leur axe de facile aimantation le plus proche du sens du champ appliqué. Suivant la nature de l'aimantation,

<sup>7</sup> Voir Annexe 1 : Définitions et principes de base du magnétisme environnemental

son effet sera plus ou moins irréversible et favorisera une seconde aimantation (ou désaimantation) plus efficace et plus rapide.



**Figure 20 : Comparaison entre les données normalisées acquises jusqu'à 200mT pendant les deux phases de désaimantation AF et d'aimantation sur un échantillon naturel de tourbe (A1).**

Ceci explique la progression plus rapide de l'acquisition de l'ARIs BF. La différence de comportement entre les désaimantations de l'ARAs et celle de l'ARIs BF provient principalement du fait que les populations de particules magnétiques affectées par les aimantations initiales ne sont pas les mêmes. L'aimantation par ARI étant plus forte que par ARA, son action touche une plus large proportion de minéraux magnétiques et oriente donc plus efficacement les particules magnétiques. Dans ce cas, la désaimantation de l'ARIs BF est donc favorisée et plus rapide dès les premiers paliers.

Le « résidu » résistant à la désaimantation représente la partie minérale la plus coercitive i.e. atteinte par les paliers d'aimantation les plus forts de l'ARI (irréversible) mais pas par l'ARA. Cette valeur résiduelle est un bon marqueur de la proportion de minéraux fortement résistants à l'aimantation dans un échantillon.

## Conclusion

Cette première partie a permis de cerner le contexte général du sujet et du site d'étude. Malgré le potentiel des techniques d'études du signal magnétique, celles-ci demeurent très peu utilisées dans les travaux de reconstruction paléo-environnementales réalisés dans les tourbières, possiblement à cause des problèmes supposés de dissolution du signal magnétique dans ce type de milieu (Williams, 1992).

La variabilité climatique de l'Holocène est forte mais présente l'avantage d'être bien documentée. Il s'agit sans aucun doute la période la mieux connue à l'heure actuelle, ce qui explique en partie la complexité des oscillations observées et leurs fluctuations rapides par rapport aux autres périodes temporelles, moins bien connues.

Les tourbières s'imposent comme l'objet d'étude le plus adapté à l'étude des variations climatiques récentes en milieu continental de par leur taux d'accumulation élevé et le haut degré de conservation de la matière organique qu'elles contiennent.

La difficulté du sujet tient principalement aux techniques d'études envisagées. L'application du magnétisme des roches à l'étude de dépôts tourbeux s'avère complexe et ardu. Le signal magnétique d'un échantillon naturel est le résultat de nombreux phénomènes auxquels s'ajoutent les processus liés à la minéralisation de la matière organique. Afin de mettre en place un protocole efficace de mesure du signal magnétique des tourbes, il est nécessaire de prendre en compte la nature particulière du matériau d'étude ainsi que les nombreuses contraintes qui en découlent.

## **PARTIE II : Méthodologie et protocole**



## Introduction

Cette deuxième partie est consacrée au choix du protocole d'étude en commençant par les moyens et limites de l'application des analyses du signal magnétique des roches sur des échantillons de tourbe. Dans cette optique, différents tests ont été mise en place afin de contrôler l'influence des différents facteurs pouvant amoindrir la qualité des données tant au niveau technique (répétabilité, viscosité magnétique, pollution par le contenant) que de la durée de vie du signal magnétique.

Dans un deuxième temps seront abordées les principes et limites des techniques d'étude chronologiques, spatiales et environnementales semblant les plus adaptées afin de déterminer le type de tourbière, son mode de fonctionnement au cours du temps et les changements environnementaux enregistrés sur le site d'étude.



## CHAPITRE 1. ANALYSES MAGNÉTIQUES SUR TOURBE

### 1.1 Phase préparatoire : mise en place du protocole d'étude

#### 1.1.1. Définition des contraintes

La source du problème tient à la nature même du matériau de base. Un échantillon de tourbe est composé principalement de MO plus ou moins dégradée mais aussi d'eau et de matière minérale. Ces trois matériaux ont des caractéristiques physiques et magnétiques très dissemblables et leurs proportions relatives peuvent fortement varier d'un échantillon à l'autre. Etudier les variations du signal magnétique au sein d'une tourbière peut donc poser de nombreux problèmes tant techniques qu'analytiques.

La masse minérale représente une proportion plus ou moins faible de la masse totale d'un échantillon de tourbe (López-Buendía *et al.*, 2007). Cette phase étant la seule susceptible de porter une information magnétique, le signal magnétique est dilué donc de faible intensité. Ainsi, dans certains cas, le signal pourrait être assez faible pour que l'intensité soit proche de la limite de détection instrumentale. Alors, l'erreur relative sur la mesure serait accrue. Il est ainsi primordial de travailler dans des conditions expérimentales favorisant une bonne stabilité de l'appareil ainsi que la répétabilité des mesures. Les conditions extérieures (hygrométrie, température, temps orageux, etc.) qui généralement ne représentent qu'une faible part de l'erreur totale pourraient avoir une influence non négligeable sur des mesures de faible intensité, par le bruit instrumental introduit. Les appareils de mesures utilisés doivent donc être suffisamment sensibles pour mesurer correctement les caractéristiques du signal et ses variations *i.e.* pour avoir un rapport signal/bruit acceptable. Le contrôle de la stabilité des appareils, c'est-à-dire de leur marge d'erreur induite par le niveau de bruit et de sa variabilité potentielle en fonction de paramètres extérieurs s'impose comme une première contrainte.

De plus, non seulement la tourbe présente généralement un signal magnétique faible (ARN<sup>8</sup> de l'ordre de  $10^{-5}$  A.m<sup>-1</sup>) mais elle est de nature meuble. Ce qui pose problème à la fois pour la réalisation des mesures et pour leur qualité. L'utilisation d'un contenant adapté aux

---

<sup>8</sup> Voir définition Annexe 2

instruments de mesures peut se révéler une source d'erreur supplémentaire si son signal est du même ordre de grandeur que celui de la tourbe qu'il contient. Vérifier à vide la « neutralité magnétique » du matériau duquel le contenant est fait s'impose, préalablement à toutes mesures sur échantillon. L'estimation de la marge d'erreur des mesures doit donc inclure une vérification de la pollution magnétique apportée par le contenant en champ faible comme en champ fort.

Pour augmenter l'intensité du signal et ainsi limiter les erreurs de mesures relatives, les échantillons de tourbes devront être tassés afin d'augmenter la masse de matière minérale. Tasser les échantillons induit la perte d'une partie de l'eau interstitielle. L'eau ayant un comportement diamagnétique, sa contribution à l'aimantation rémanente est nulle donc la diminution de sa part relative n'entraînera pas de biais. Par contre, le tassement affectera partiellement les mesures de susceptibilité magnétique.

De plus, la matière organique est supposée peu stable, principalement à cause de phénomènes d'oxydation une fois la carotte de tourbe sortie de son environnement naturel (supposé à l'équilibre) et mise en contact avec l'air ambiant. La présence d'oxygène a non seulement un effet sur l'état de conservation de la matière organique (reprise voire accélération de la décomposition) mais sans doute aussi sur la nature et les proportions relatives des minéraux magnétiques présents au sein de la matière minérale. Il existe peu de données sur la nature minéralogique, la taille de grain et la conservation des minéraux magnétiques naturels dans la tourbe ou tout dépôt similaire. Cependant, l'influence de la température et des conditions de pH sur la nature des ions Fe en solution et l'activité biologique n'est plus à démontrer (Goyal *et al.*, 2003; Weiss *et al.*, 2004; Dunlop *et al.*, 2007). Les échantillons devront être conservé le plus à l'abri de l'air possible et en chambre froide à environ +4°C (point euthétique de l'eau) afin de prévenir au maximum les processus de dégradation tout en empêchant l'eau interstitielle de prendre une forme solide.

L'évolution temporelle du signal magnétique entre le prélèvement des carottes et la mesure des échantillons est cependant une source d'erreur potentielle non négligeable. La vérification de la bonne conservation du signal magnétique est l'une des contraintes majeures, préalable à toute interprétation.

### 1.1.2. Appareillage

Les mêmes appareils ont été utilisés tout au long de cette étude. Les caractéristiques explicitées dans cette partie seront donc valables pour tout le manuscrit. La qualité d'isolation du laboratoire a cependant varié entre la phase préparatoire du protocole et la réalisation de la plupart des mesures sur échantillons. Toute la phase de test a été réalisée dans un laboratoire mal isolé à la fois des champs magnétiques extérieurs émis par les appareils électriques environnants (perturbations CEM [CEM = champs électromagnétiques]) et des conditions extérieures (hygrométrie, température, etc.). A partir de décembre 2008, l'ensemble des appareils a été transféré dans un laboratoire spécifique en sous-sol au sein du bâtiment ILE (Université de La Rochelle) garantissant ainsi une bien meilleure isolation thermique et protection des perturbations CEM.

La **susceptibilité magnétique** en champ faible ( $\kappa$ ), correspond à la réponse magnétique d'un corps soumis à un champ externe faible i.e. de l'ordre du champ terrestre. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un *kappabridge* **KLY-4S** d'AGICO® en mode manuel, à l'aide du programme SUMMON. Cet appareil est très sensible aux variations thermiques mais aussi aux particules et signaux magnétiques environnants. Le seuil de répétabilité des mesures établi par le constructeur est de  $0,2 \cdot 10^{-6}$  SI pour un échantillon de  $10 \text{ cm}^3$  de volume. Cette valeur correspond au bruit de fond de l'appareil dans des conditions optimales d'utilisation i.e. pour une variation des champs magnétiques environnants sub-nuls et une température constante. Les conditions réelles en laboratoire peuvent être très différentes, ce qui implique un contrôle strict des variations de l'appareil de mesure.

Le protocole utilisé réalise trois mesures de l'échantillon par cycle. Il est possible de multiplier les cycles afin d'affiner la mesure finale. Pour cette étude, la valeur de susceptibilité magnétique finale correspond à la valeur médiane de 2 à 4 cycles de 3 mesures. L'écart type moyen des valeurs est de l'ordre de  $0,16 \cdot 10^{-6}$  SI.

Le principe de l'Aimantation Rémanente Isotherme (ARI) est expliqué dans l'Annexe 2. L'aimantation se fait par impulsions d'un champ magnétique d'intensité croissante, généralement jusqu'à 1 T (Tesla) (Walden et al., 1999). La plupart des minéraux magnétiques sont en effet saturés à cette valeur, mais pas les minéraux les plus coercitifs comme la goethite, laquelle n'est généralement pas saturée à 5 T (Tableau 11, Annexe 2). Un champ maximal à 3 T permet de saturer tous les minéraux et d'observer l'amorce de saturation de la

goethite si des particules sont présentes. Les impulsions de champ ont été induites grâce à un ***pulse magnetizer* MMPM 10** de Magnetic Measurements® qui présente l'avantage de permettre l'induction d'un champ jusqu'à 3 T et d'indiquer la valeur d'intensité du champ induit à l'intérieur de l'appareil. Ceci permet d'étalonner l'appareil et de contrôler la valeur du champ et sa répétabilité d'un échantillon à l'autre. Il est cependant impossible de vérifier la fiabilité de la valeur indiquée, qui pourrait légèrement varier du fait de l'influence des conditions extérieures sur la bobine induisant le champ.

Pour la réalisation d'une Aimantation Rémanente Anhystérétique (ARA), l'échantillon est placé simultanément dans un champ alternatif croissant (pic maximum de 200 mT) et dans un champ stationnaire de 0,2 mT induit par un **D-2000 A.F. demagnetizer** de DTech®. L'ARAs est un processus réversible par désaimantation AF (Alternating Field). La désaimantation n'est pas totale après une ARIs, les minéraux fortement coercitifs ne sont pas atteints par l'AF. Les désaimantations AF ont été réalisées avec le même **D-2000 A.F. demagnetizer** de DTech®.

Les **mesures d'aimantation rémanente** ont été réalisées à l'aide d'un **JR-6 Speed Spinner Magnetometer** d'AGICO®. L'appareil a été calibré à chaque utilisation grâce à un étalon de référence. L'erreur apportée par le porte-échantillon a également été corrigée par une mesure effectuée entre chaque échantillon voire plus régulièrement dans le cas des échantillons à faible signal magnétique. Au final, l'appareil possède un seuil de répétabilité de l'ordre de  $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ A.m}^{-1}$  pour un volume de  $8 \text{ cm}^3$ .

### 1.1.3 Mesures de contrôle

#### *1.1.3.1. Contrôle de l'innocuité du contenant, analyses sur boîtes vides*

- *Principe*

Les mesures à vide doivent être réalisées sur une population suffisamment importante pour que les tests soient représentatifs. La matière plastique dans laquelle sont réalisées les boîtes est un polycarbonate. Ce matériau est donc diamagnétique. Toutefois, le signal magnétique du contenant est variable du fait de la présence d'impuretés ferreuses à l'état de traces : soit présentes initialement dans la matière première ; soit issues de corps étrangers et intégrées ou collées à sa surface. Ceci est un risque courant, notamment dans le cas des boîtes plastiques qui sont généralement moulées sur plaques métalliques.

Le contrôle de l'ordre de grandeur des aimantations acquises par le matériau soumis à des variations de champs magnétiques peut être réalisé grâce à une série de tests en champs magnétiques faibles à forts. L'aimantation par champs magnétiques forts pulsés (type ARI) permet d'atteindre un champ de plusieurs Teslas, saturant les aimantations des traces métalliques. Un champ aussi intense affecte tous les minéraux magnétiques même les plus coercitifs, la plupart étant saturés avant 3 Teslas (sauf la Goethite). Cette technique d'acquisition d'aimantation est la plus pertinente pour tester l'acquisition progressive d'une aimantation à saturation, ce qui permettra de comparer l'ordre de grandeur de la valeur moyenne de l'ARIs des contenants testés avec celui d'échantillons de tourbe.

Malheureusement, un échantillon de tourbe ne peut pas être mesuré seul *i.e.* sans son contenant et les tests utilisant des champs forts ont l'inconvénient de n'être pas totalement réversible voire irréversible si des particules ferromagnétiques sont présentes. Les contenants testés en champ fort et présentant une aimantation significative ne peuvent donc pas être utilisés par la suite pour les mesures sur échantillons.

Il faudrait donc un moyen simple et réversible pour isoler les contenants défectueux rapidement et à grande échelle sans passer par une aimantation forte. La mesure de la susceptibilité magnétique correspond à ces critères. Ce paramètre peut être facilement mesuré sur chaque contenant avant tout test d'aimantation rémanente. Suivant leurs comportements, il est alors aisé de déterminer si les contenants à capacité d'aimantation rémanente significative

présentent également une valeur de susceptibilité magnétique très élevée. Il faut aussi s'assurer que l'inverse est vrai *i.e.* à susceptibilité magnétique faible, aimantation rémanente faible. Si la susceptibilité magnétique s'avère un critère suffisamment discriminant, le risque de pollution du signal de l'échantillon par le contenant pourra être limité grâce à l'utilisation des supports les plus neutres. Les tests de variabilité en champ faible à fort donneront des indications sur la marge d'erreur induite à chaque étape. Cette erreur peut être minorée ou majorée selon l'intensité du signal par rapport à la limite de détection des appareils utilisés.

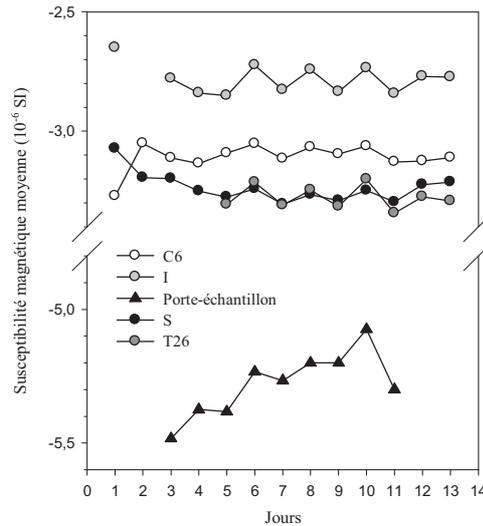
- ***Mesure de la susceptibilité magnétique***

La susceptibilité magnétique  $\kappa$  (adimensionnel) permet d'estimer la concentration de minéraux magnétiques présents dans un échantillon donné. Cette concentration étant généralement très faible dans les tourbes (Maher and Thompson, 1999), il est impératif de déterminer la susceptibilité de la boîte (fond et couvercle) destinée à contenir chaque échantillon afin de pouvoir ensuite corriger la mesure finale de celle de la boîte afin de déterminer la valeur de l'échantillon.

Chaque fond et chaque couvercle a donc été pesé puis leur susceptibilité magnétique ( $\kappa$ ) a été mesurée séparément. Cependant, les conditions en laboratoire ne garantissaient pas les meilleures conditions de mesures. En effet, cette phase de test a été réalisée entre fin 2006 et mi-2007 dans un laboratoire du bâtiment Marie Curie de l'Université de La Rochelle peu adapté aux besoins spécifiques permettant une qualité de mesure optimale de la susceptibilité magnétique.

Il était donc nécessaire de quantifier l'amplitude de variabilité des mesures au sein du laboratoire sur plusieurs jours. Pour cela, 4 à 5 spécimens de fonds et de couvercles vides ainsi que le porte-échantillon ont subis 1 à 3 cycles de mesures par séries de mesures (~3 séries par jour) (Figure 21).

Il apparaît clairement que la répétabilité des mesures en laboratoire est aussi bonne que celle annoncée par le constructeur, soit une erreur d'environ  $0,2 \cdot 10^{-6}$  SI pour un volume de  $10 \text{ cm}^3$ . Les boîtes utilisées présentent un volume externe de  $8 \text{ cm}^3$  et un volume interne de  $6,56 \text{ cm}^3$ . L'erreur instrumentale est donc comprise entre  $0,25 \cdot 10^{-6}$  SI et  $0,3 \cdot 10^{-6}$  SI, suivant le volume nominal considéré.



**Figure 21: Variation des mesures des fonds de boîtes témoins (Volume considéré = volume externe = 8 cm<sup>3</sup>)**

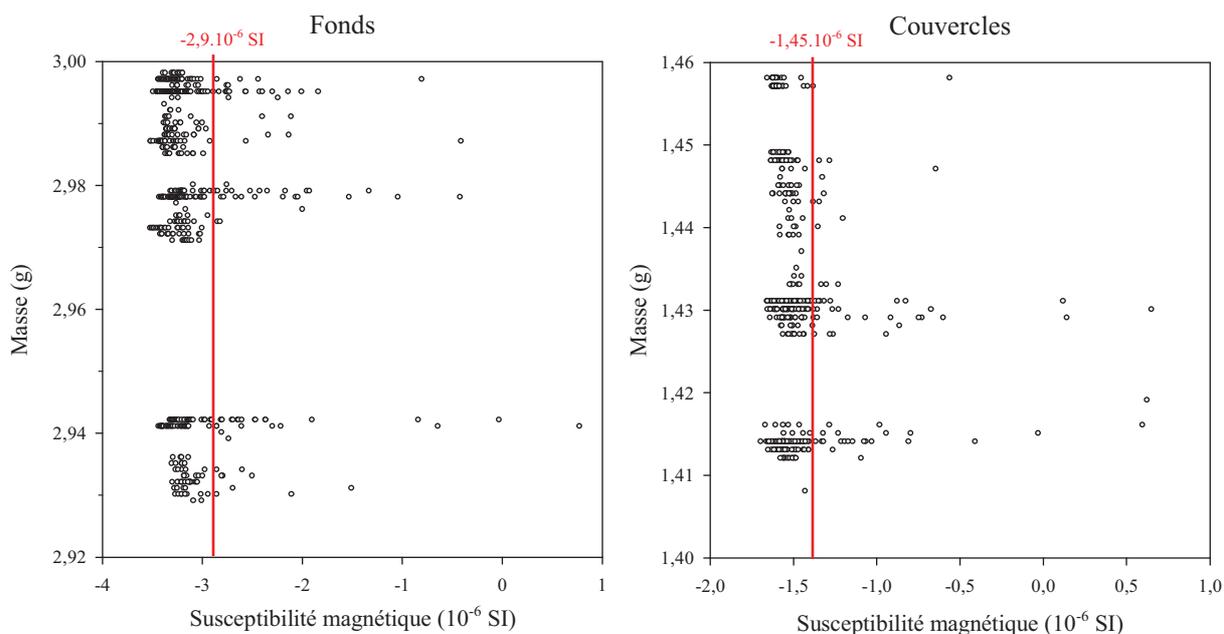
L'écart entre les valeurs extrêmes de chaque témoin est compris entre  $0,141 \cdot 10^{-6}$  et  $0,233 \cdot 10^{-6}$  SI (Tableau 2). L'intervalle de confiance, varie entre  $0,115 \cdot 10^{-6}$  et  $0,086 \cdot 10^{-6}$  SI et l'écart type ne dépasse jamais 0,064. Les variations inter-journalières évoluent de la même manière pour tous les témoins. Cette instabilité systématique est sans doute le résultat d'un facteur extérieur tel que la variation thermique au sein du laboratoire liée aux conditions climatiques particulièrement humides pendant l'hiver 2006-2007.

	S	C6	I	T26
Moyenne *	-3,239	-3,109	-2,781	-3,276
Max. *	-3,073	-3,051	-2,650	-3,201
Min. *	-3,305	-3,271	-2,851	-3,343
Ecart max-min.*	0,233	0,220	0,201	0,141
Ecart type	0.063	0.059	0.064	0.051
Intervalle de confiance (95%)	±0,100	±0,086	±0,115	±0,099

\*Données en  $10^{-6}$  SI ; volume considéré = 8cm<sup>3</sup>

**Tableau 2: Traitement statistique de la variabilité**

Une fois la stabilité de l'appareil vérifiée, la susceptibilité magnétique et le poids de chacun des fonds (582) et des couvercles (535) des boîtes nécessaires à l'échantillonnage ont donc été mesurés. La masse permet de distinguer des groupes plus ou moins homogènes (Figure 22), ce qui atteste que les boites ont été fabriquées à l'aide de plusieurs moules.



**Figure 22: Répartition des fonds et couvercles en fonction de leur poids (g) et de leur susceptibilité magnétique ( $\cdot 10^{-6}$  SI) pour un volume total de  $8 \text{ cm}^3$ .**

**Les seuils d'acceptabilité sont figurés en rouge.**

La susceptibilité magnétique montre une distribution relativement homogène malgré quelques valeurs élevées dénotant une pollution. Puisque les tourbes ont un signal faible, proche du seuil de détection instrumental, il est donc primordial d'éliminer les boîtes potentiellement polluées qui seraient une source d'erreur importante. Pour cela un seuil de susceptibilité magnétique maximal des boîtes peut être défini. Les boîtes les plus lourdes présentant une susceptibilité moyenne plus faible (le plexiglass étant diamagnétique), des seuils de rejet en fonction de la masse se distinguent, i.e. une moyenne de  $\sim -2,90$  pour les fonds et de  $\sim -1,45$  pour les couvercles. Le nombre de fonds et de couvercles dépassant ces seuils représente environ 10,5 % de la population totale mesurée, proportion sans doute variable suivant le lot de fabrication.

Cependant, avant d'écarter tous les fonds et couvercles des boîtes ayant les valeurs de susceptibles magnétiquement les plus élevées, il faut vérifier qu'une forte susceptibilité magnétique est bien révélatrice d'une pollution magnétique préjudiciable à la bonne mesure du signal de rémanence de la tourbe. Il est aussi important de vérifier que les boîtes de faible susceptibilité magnétique sont bien exemptes de pollution observable en rémanence.

- *Contrôle du seuil d'acceptabilité par mesure d'aimantation rémanente*

Fonds et couvercles ont donc été testés et soumis à un protocole s'approchant de celui envisagé à terme pour les échantillons de tourbe. Une population de 34 fonds de boîte représentatifs de la gamme de variation de susceptibilité magnétique de l'ensemble de la population a été sélectionnée et soumis à des tests successifs de leur aimantation rémanente. Dans un premier temps, il était important de travailler sur une population homogène et potentiellement issue du même moule. Une série de fonds de boîte de même masse a donc été testée (20 spécimens), puis l'expérience a été étendue à certains fonds appartenant au reste de la population i.e. de masse variable.

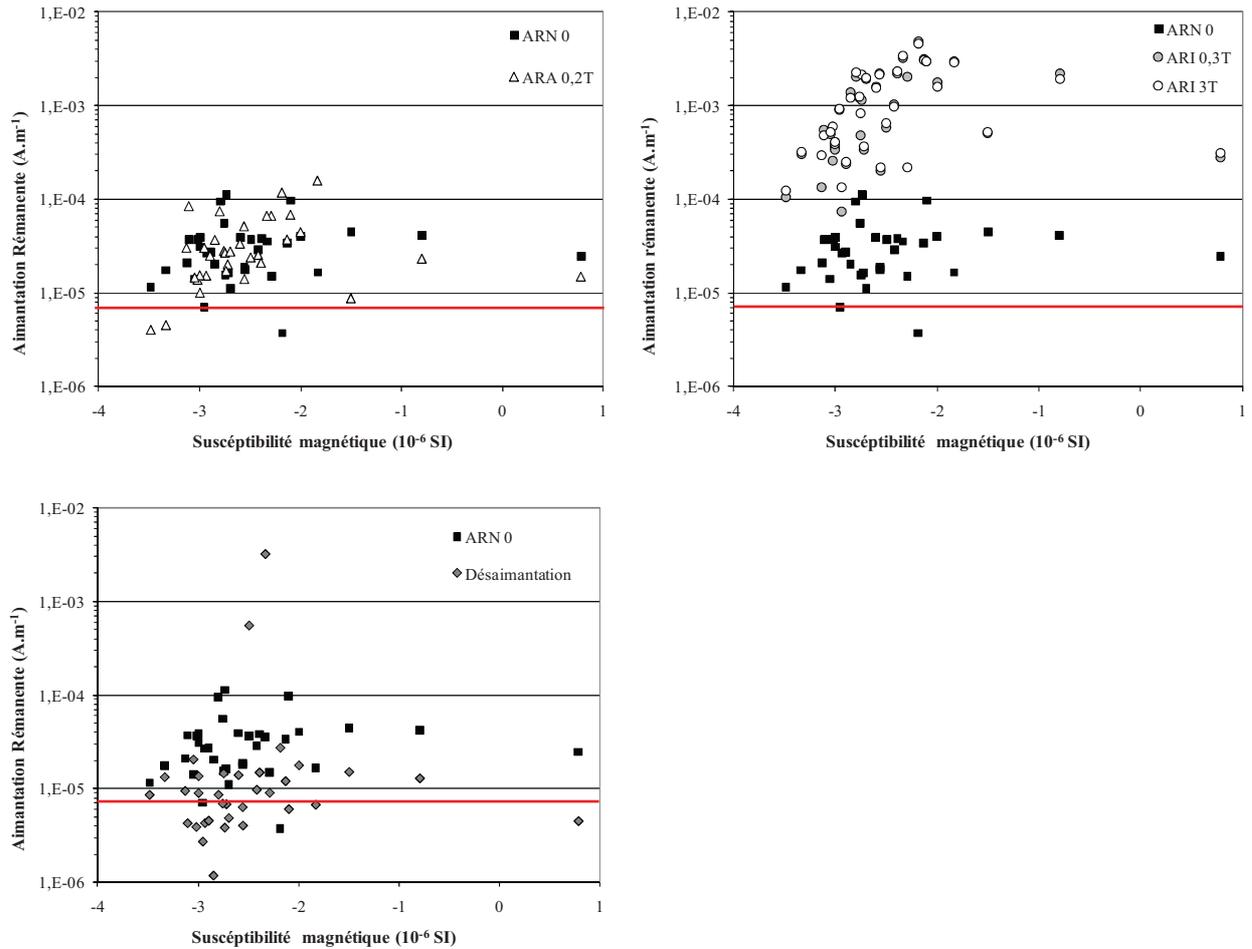
L'ARA est un procédé réversible qui affecte principalement les minéraux à faible coercivité (types ferri/ferro magnétiques) alors que l'ARI à 0,3 T les sature. L'ARI à 3 T permet de modifier l'aimantation de minéraux à forte coercivité tel que l'hématite. Ces trois aimantations successives, suivies de la désaimantation, permettent donc de déterminer la proportion de minéraux suivant leur nature magnétique. L'aimantation des fonds de boîte témoins a donc été mesurée à différents états magnétiques<sup>9</sup> :

- ARN (Aimantation Rémanente Naturelle)
- ARAs (Aimantation Rémanente Anhystrétique à saturation) à 200 mT, dans un champ continu à 0,1 mT.
- ARI (Aimantation Rémanente Isotherme) : en deux impulsions, la première à 300 mT et la seconde à 3 T
- Désaimantation AF de l'ARI à 3T

L'aimantation rémanente « naturelle » (en  $A.m^{-1}$ ) a été mesurée avant la série de tests. L'aimantation rémanente a été mesurée après chaque exposition à un champ magnétique et après la désaimantation. La susceptibilité magnétique a été contrôlée après les trois expositions magnétiques (Aimantation) et après la désaimantation. Tous les fonds de boîtes témoins, quelle que soit leur susceptibilité initiale, ont une aimantation rémanente naturelle de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$ , ordre grandeur qui se retrouve après l'ARA à 0,2 T [2] et après la désaimantation AF [5] (Figure 23). Compte tenu de l'ordre de grandeur de la précision de l'appareil, ces valeurs sont donc à considérer comme proches de zéro.

---

<sup>9</sup> Les résultats de ces tests sont résumés dans l'Annexe 4.

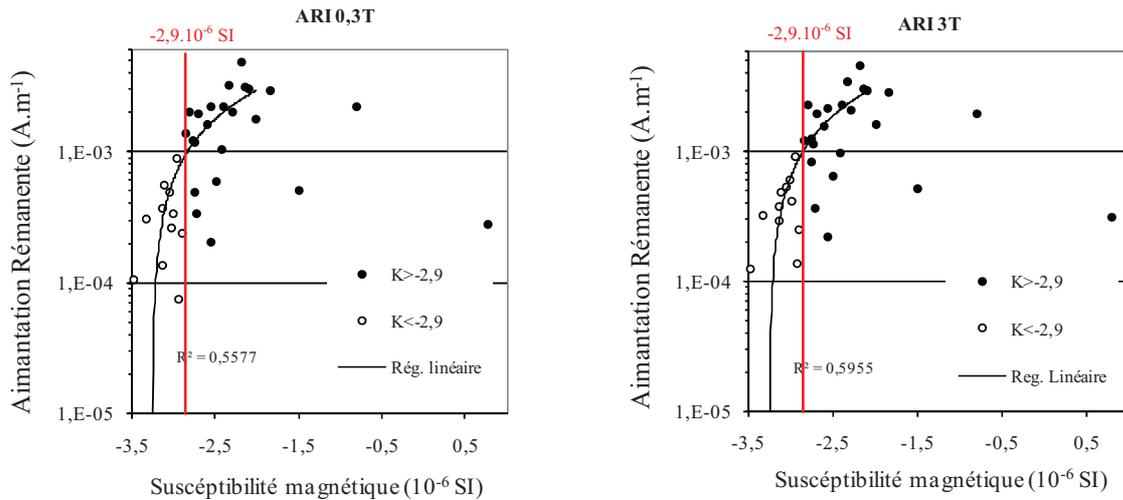


**Figure 23 : Variation de l'aimantation rémanente (volume nominal  $8 \text{ cm}^3$ ) des fonds de boîte témoin après chaque traitement en fonction de la susceptibilité magnétique initiale ( $10^{-6} \text{ SI}$ ).**

Le seuil de répétabilité du magnétomètre ( $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ A/m}$ ) est figuré en rouge.

L'aimantation acquise après l'ARI à 0,3 T et 3 T est généralement d'autant plus importante que la susceptibilité magnétique de départ est élevée. En effet, les fonds de boîte de susceptibilité magnétique supérieure à  $-2,9 \cdot 10^{-6} \text{ SI}$  présentent des valeurs de l'ordre de ou supérieure à  $10^{-3} \text{ A.m}^{-1}$  dès l'ARI à 0,3 T, tandis que les spécimens à susceptibilité plus faible ( $\kappa < -2,9 \cdot 10^{-6} \text{ SI}$ ) se distinguent nettement de part leur aimantation rémanente maximale comprise entre  $5 \cdot 10^{-4}$  et  $1 \cdot 10^{-4} \text{ A.m}^{-1}$  (Figure 24).

Malgré la présence de quelques spécimens de susceptibilité initiale plus élevée dans la même gamme de variations, les individus présentant une susceptibilité magnétique inférieure à  $-2,9 \cdot 10^{-6} \text{ SI}$  sont les seuls pour lesquels l'aimantation rémanente varie suffisamment peu pour être acceptable. Le seuil proposé suite aux mesures de susceptibilité magnétique semble donc pertinent.

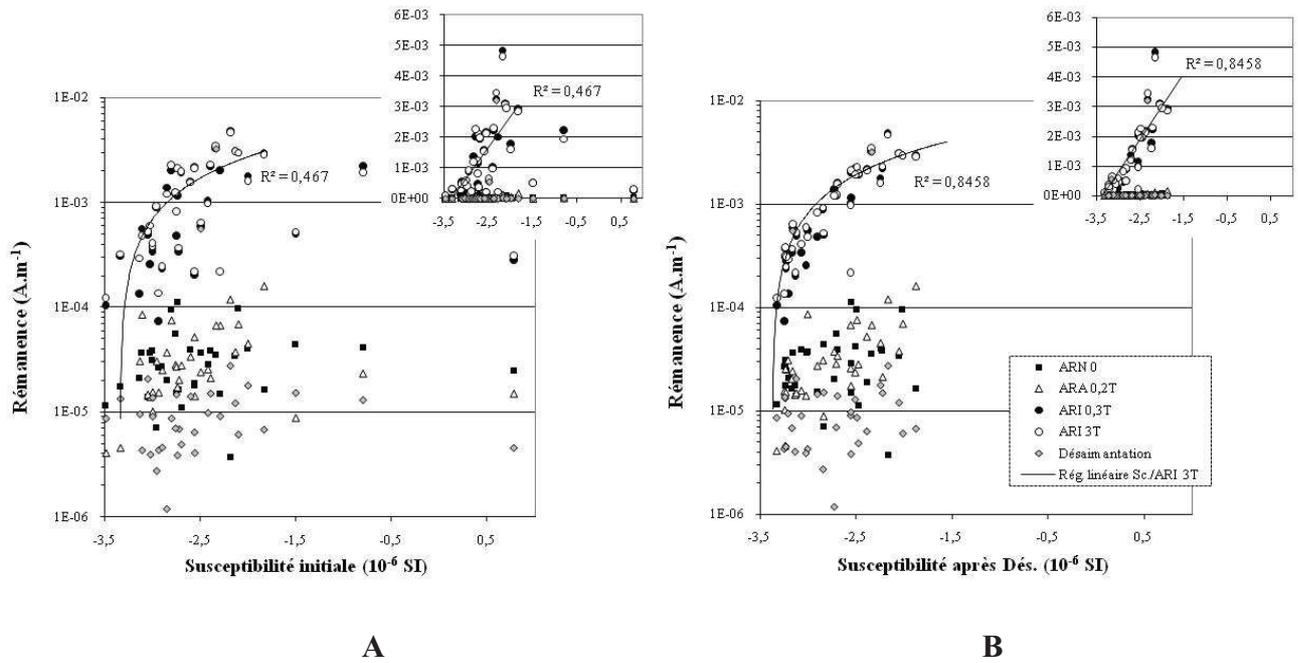


**Figure 24 : Variation de l'aimantation rémanente après les ARI à 0,3T et 3T (A.m<sup>-1</sup>, échelle logarithmique) en fonction de la susceptibilité magnétique initiale (10<sup>-6</sup> SI) des fonds de boîtes de susceptibilité magnétique inférieure (blanc) et supérieure (noir) à la valeur seuil proposée (-2,9. 10<sup>-6</sup> SI)**

Cependant, l'existence d'individus considérés comme ayant une valeur de  $\kappa$  trop forte pour être utilisés (risque de pollution trop important) mais présentant une aimantation rémanente comparable à celle des spécimens de susceptibilité magnétique faible est singulière.

La figure 25 montre nettement que les spécimens de plus forte susceptibilité magnétique initiale se retrouvent dans les valeurs moyennes à faibles après désaimantation. Puisque cette dernière n'influe pas sur la susceptibilité magnétique, il est donc fortement probable que la susceptibilité initialement forte soit due à un corps magnétique étranger au fond de boîte témoin (poussières magnétiques, taille de l'ordre du  $\mu\text{m}$  à l'infra  $\mu\text{m}$ ). Ce corps a ensuite été enlevé au cours des mesures, grâce à la force centrifuge du magnétomètre par exemple.

Ainsi, les valeurs d'aimantation rémanente correspondent bien au fond de boîte témoin lui-même (Figure 25 B), alors que la valeur de susceptibilité initiale était fortement perturbée par les poussières magnétiques (Figure 25 A).



**Figure 25 : Variations des mesures de Rémanence après chaque étape en échelle logarithmique et normale (encart), suivant la susceptibilité mesurée initialement (A) et celle mesurées après la désaimantation (B)**

Ceci démontre que tout fond ou tout couvercle présentant une susceptibilité magnétique élevée induit une réelle pollution magnétique de par la mauvaise qualité de son matériau ou à cause des particules magnétiques qui ont adhéré à ses parois.

La susceptibilité magnétique est donc un révélateur fiable de la pollution magnétique introduite par les fonds et les couvercles. Le seuil d'acceptabilité maximum de  $-2,9 \cdot 10^{-6}$  SI proposé dès les mesures de susceptibilité ayant été validé, seuls les spécimens de fonds de boîte à susceptibilité inférieure à cette valeur ont été conservés pour contenir les échantillons de tourbe. Le seuil d'acceptabilité pour les couvercles a été maintenu à  $-1,45 \cdot 10^{-6}$  SI.

### 1.1.3.2. Influence des conditions de mesure

L'influence des conditions extérieures sur la variabilité des appareils a été testée dans la partie précédente. D'autres paramètres tels que la **température de l'échantillon** au moment de la mesure ainsi que des phénomènes de **viscosité magnétique** peuvent également altérer la répétabilité des mesures (Urrutia-Fucugauchi, 1981).

Ces paramètres sont liés au temps de relaxation<sup>10</sup> ( $\tau$ ), lui-même dépendant de la taille et de la nature des particules ( $v$ ) qui composent l'échantillon. Le temps de relaxation entre un état d'énergie donné ( $E_0$ ) et un état d'énergie maximal ( $E_{\max}$ ) dépend de la relation (Enkin and Dunlop, 1988) :

$$\frac{1}{\tau} = C \exp\left(\frac{-(E_{\max} - E_0)}{kT}\right)$$

Où T : Température absolue

C : facteur de fréquence =  $10^{10} \text{ s}^{-1}$

k : constante de Boltzman

Le lien étroit entre temps de relaxation, taille de grain et température exige d'abord la prise en compte de ce dernier paramètre.

- **Température de l'échantillon**

Les échantillons sont conservés à 4°C et la température ambiante en laboratoire approche les 18°C. Laisser les échantillons à l'air libre quelques heures avant les mesures afin de limiter les écarts de température risquait de favoriser les processus d'évolution du signal magnétique évoqués dans la Partie I. Or, il est impossible de maintenir les échantillons froids pendant les mesures. Ceux-ci se réchauffent donc progressivement au contact de l'air, des machines... et des doigts de l'opérateur.

Il fallait donc déterminer si la température de l'échantillon influe notablement sur le signal mesuré. Pour cela, des mesures d'ARIs ont été effectuées sur des échantillons de tourbe<sup>11</sup> (Tableau 3) : une première fois à froid *i.e.* juste après leur sortie de la chambre froide puis une

<sup>10</sup> Voir définition Partie I –3.3 Terminologie

<sup>11</sup> Il s'agit des échantillons ECR destinés à déterminer la durée de vie du signal magnétique à court et moyen terme. Voir section « 1.1.3.3. Contrôle 2 » de ce chapitre.

deuxième, une fois toutes les mesures terminées. L'échantillon est alors considéré comme étant à température ambiante. Les valeurs de champ magnétique d'induction indiquées par l'appareil sont présentées car les variations de ce paramètre pourraient aussi influencer sur le signal mesuré.

Echantillon	Mesures à T° ambiante (~18°C)		Mesures à froid (~4°C)		Différence (%)
	Aimantation (mT)	ARIs (A/m)	Aimantation (mT)	ARIs (A/m)	
ECR5	3060	$1,64.10^{-1}$	3060	$1,65.10^{-1}$	0,7
ECR10	2990	$4,83.10^{-2}$	3030	$4,98.10^{-2}$	3,0
ECR20	3000	$3,17.10^{-2}$	3010	$3,32.10^{-2}$	4,5
ECR30	3070	$1,20.10^{-1}$	3020	$1,24.10^{-1}$	3,2
ECR40	3030	$2,53.10^{-2}$	3010	$2,87.10^{-2}$	11,9
ECR50	3030	$1,17.10^{-2}$	3010	$1,19.10^{-2}$	1,4
ECR60	3030	$6,71.10^{-3}$	3010	$6,89.10^{-3}$	2,6
ECR80	3030	$7,52.10^{-3}$	3010	$7,62.10^{-3}$	1,3

**Tableau 3 : Valeurs de champ magnétique (mT) et valeurs d'aimantation rémanente (A/m) obtenues sur les échantillons ECR à température ambiante (~18°C) et à froid (~4°C)**

Les mesures à froid sont toutes supérieures à celles réalisées à température ambiante de 3,6 % en moyenne, soit significativement au-dessus de la marge d'erreur. ECR30, dont les deux valeurs de champ d'induction montrent le plus grand écart (50 mT), possède une variation proche de la moyenne *i.e.* 3,2 %. Les petites fluctuations de champ d'induction ne semblent donc pas perturber le signal outre mesure : la plupart des minéraux sont saturés à 3 T voire bien avant et le seul minéral non saturé à ce niveau d'aimantation (goethite) paraît peu sensible à des variations de champ de cet ordre de grandeur.

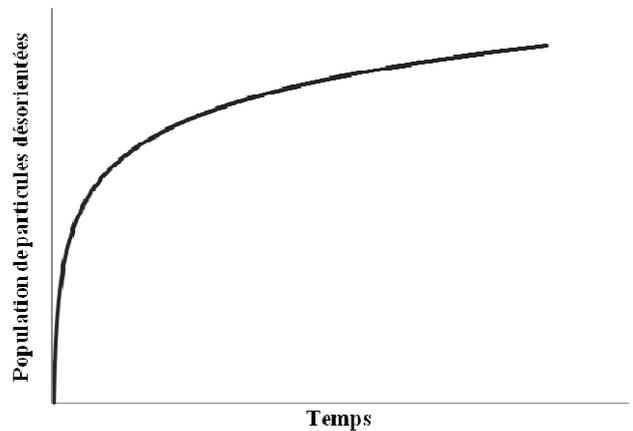
La température des échantillons lors des mesures apparaît comme un paramètre pouvant influencer significativement sur le signal mesuré. Ainsi, le temps écoulé entre la sortie de la chambre froide et les différents paliers d'aimantation, s'il diffère d'une série de mesure à l'autre, peut ajouter une erreur supplémentaire qui, cumulée à l'erreur instrumentale, pourrait faire passer une variation purement technique pour un changement de nature de la phase minérale.

Afin d'éviter les écarts de température entre les échantillons, le temps et l'organisation du protocole de mesure doit donc être identique pour tous les échantillons, en particuliers en cas de comparaison.

- *Viscosité magnétique*

Les phénomènes de viscosité magnétique peuvent également altérer la répétabilité des données, en particulier pour des échantillons naturels dont la population de particules est mixte tant au niveau de leur nature que de leur taille de grain et de leur forme (Maher and Thompson, 1999). Dans le cas de l'ARI, suite à l'induction de son aimantation en champ fort, un corps perd progressivement une partie de l'intensité initiale de son signal. A l'instant de l'induction de l'aimantation, les moments magnétiques de chaque particule sont orientés selon leur axe de facile aimantation le plus proche de l'axe du champ d'induction. Selon leur temps de relaxation, les grains vont pouvoir basculer dans une autre direction si la durée est suffisante. Autrement dit, les minéraux à temps de relaxation faible auront tendance à perdre très rapidement une partie de leur signal initial.

Pour un échantillon contenant une population magnétique mixte, ceci se traduit par une décroissance du signal magnétique au fur et à mesure que les particules à temps de relaxation faible perdent leur orientation dans le sens de facile aimantation (sens du champ) suivant une loi de type  $\log(t)$  où  $t$  = temps (Yu and Tauxe, 2006) (Figure 26).

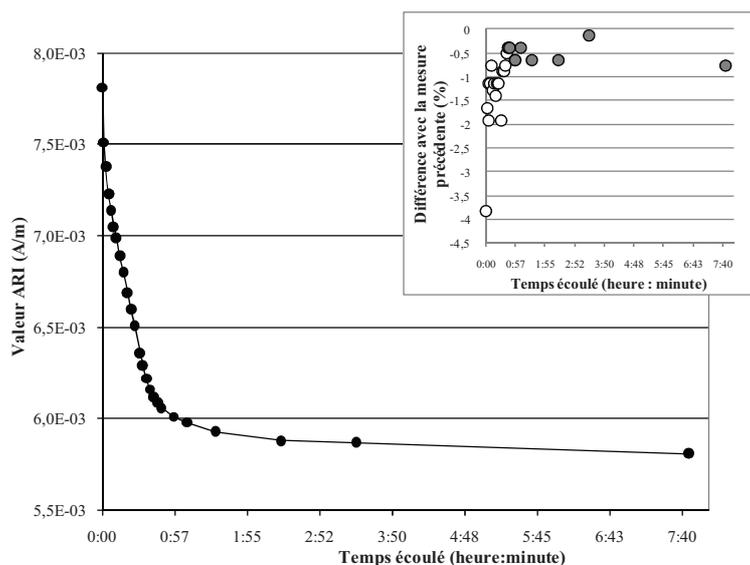


**Figure 26 : Evolution en fonction du temps de la population de particules perdant leur orientation selon l'axe de facile aimantation dans un mélange mixte.**

La viscosité est donc maximale dans les secondes et minutes qui suivent l'acquisition de l'aimantation.

Le temps d'appliquer le champ et de mesurer l'aimantation rémanente qui en résulte sur le magnétomètre pourrait donc être un élément perturbateur.

Afin de déterminer l'évolution temporelle de l'intensité du signal magnétique entre l'acquisition de l'aimantation et sa mesure, l'aimantation rémanente de l'échantillon ECR80 après induction d'une aimantation par champ magnétique à 3T a été mesurée sur plusieurs heures (Figure 27).



**Figure 27 : Evolution temporelle de l'ARIs (A/m) et différence inter-mesures en % (encart) avant (blanc) et après les 45 premières minutes (gris)**

Le signal décroît au total de 25 % en près de 8h. En adéquation avec la figure 22, la décroissance est très forte au cours de la 1<sup>ère</sup> heure suivant l'aimantation. Les deux 1<sup>ères</sup> minutes représentent une perte de 4% à elles seules. Le signal décroît ensuite d'environ 2 % toutes les 3 minutes puis commence à se stabiliser au bout de 45 minutes. La perte de signal est ensuite toujours inférieure à 1 %.

Les minéraux magnétiques reprenant très rapidement une orientation magnétique aléatoire sont les plus petits, de type superparamagnétique, du fait de leur temps de relaxation très court et de leur faible champ coercitif microscopique ( $H_c$ ). Plus ce champ coercitif est élevé, plus la durée de vie de l'orientation suivant l'axe de facile aimantation est longue. Le champ coercitif microscopique est lié au nombre de domaine magnétique : les particules de type monodomaine perdent plus facilement l'orientation sur l'axe de facile aimantation par rapport à des particules polydomaine du fait du temps de déplacement des parois de Bloch, qui ne retrouveront jamais exactement leur position initiale (caractère irréversible de l'ARI).

L'évolution temporelle de l'intensité du signal magnétique après l'acquisition d'une aimantation est donc révélatrice de la taille de grain des particules magnétiques présentes dans un échantillon.

- *Effet de la répétition de l'induction*

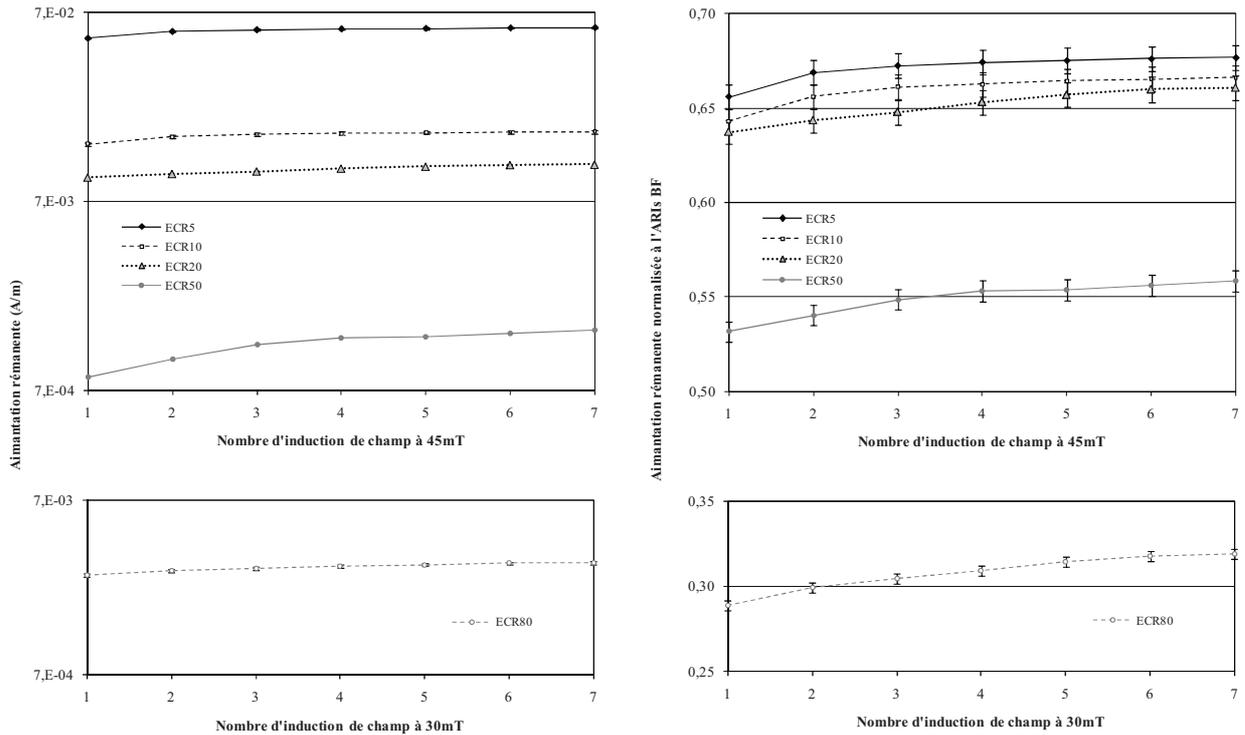
L'idée de ce deuxième test est issue d'un constat simple : l'intensité du champ magnétique induit par impulsion peut légèrement varier malgré le réglage strict de l'appareil. Si la valeur du champ était inférieure à celle attendue, l'induction de l'aimantation pourrait devoir être refaite une ou plusieurs fois avant d'atteindre la valeur souhaitée. Quel serait alors l'impact de ces inductions successives sur le signal magnétique ? Pourrait-il gêner la répétabilité des données ?

Afin de répondre à cette question, l'induction de champ à 45 mT a été répétée sur certains échantillons ECR i.e. ECR5, ECR10, ECR20, ECR50. Pour comparaison, un champ à 30mT a été induit plusieurs fois sur ECR80. Les inductions et mesures de l'aimantation rémanente qui en découle (Figure 28) ont été réalisées en un temps identique d'une induction à l'autre afin de garantir que les variations observées sont dues aux inductions successives et non au phénomène de viscosité magnétique décrit dans le test précédent.

Tous les échantillons montrent la même tendance : une augmentation plus intense suite à la 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> induction puis une augmentation nettement plus faible suite aux suivantes. L'augmentation totale moyenne pour les échantillons ayant subi la répétition du palier à 45 mT approche les 4 %. ECR5, ECR 10 et ECR20 semblent former un ensemble cohérent. Malgré une intensité variable de l'aimantation rémanente (cf. valeurs brutes, Figure 28 gauche), l'état de saturation est acquis à ~65% à partir de 45mT pour ces trois échantillons contre ~55% pour ECR 30.

L'échantillon ECR80, qui a subi plusieurs fois l'induction d'un champ à 30 mT montre quant à lui un état de saturation acquis à ~30 % et une hausse finale de près de 10 % suite aux inductions successives. L'intensité de son aimantation rémanente est similaire à celle d'ECR50 malgré un champ induit plus faible.

Une variation de quelques pourcents suite à la répétition de l'induction est tout à fait compatible avec la marge d'erreur attendue. Les évolutions respectives des échantillons mesurés semblent être liées à des variations de taille de grains plutôt qu'à des changements de nature minéralogique d'un échantillon à l'autre.



**Figure 28 : Evolution du signal magnétique Back Field brut (gauche, échelle logarithmique) et normalisé à l'ARIS BF (droite, échelle linéaire) en fonction du nombre d'acquisition d'aimantation à 45 mT (ECR5, ECR10, ECR20, ECR50) ou 30 mT (ECR80)**

### 1.1.3.3. Détermination de la durée de conservation du signal magnétique

Le carottage en tourbière perturbe l'équilibre physico-chimique du matériel prélevé et expose la tourbe à tous les processus de dégradation que l'abondance d'oxygène permet, en particulier la minéralisation et l'immobilisation. Le premier conduit à la transformation des résidus organiques en composés minéraux utilisables par la flore et les micro-organismes. Le second comprend les phénomènes de transformation de la MO en composés organo-minéraux. L'action bactérienne dans la réalisation de ces processus est primordiale (Evans and Heller, 2003).

Le mode de conservation du matériel prélevé doit permettre de considérablement amoindrir l'effet des processus de dégradation. Ceci nécessite : 1) un emballage hermétique afin de limiter les apports d'oxygène ; 2) des températures assez basses pour ralentir l'action des bactéries mais assez élevées pour éviter le gel du contenu d'eau (López-Buendía *et al.*, 2007). La conservation d'une carotte de tourbe en chambre froide ( $T \sim 4^{\circ}\text{C}$ ) peut donc être considérée comme bonne dans son ensemble jusqu'à l'échantillonnage, même si une évolution lente à long terme est possible. Cependant, la préparation d'échantillons tassés induit une forte perturbation de la structure naturelle ainsi qu'une forte aération de la tourbe, donc des réactions d'oxydation potentielles

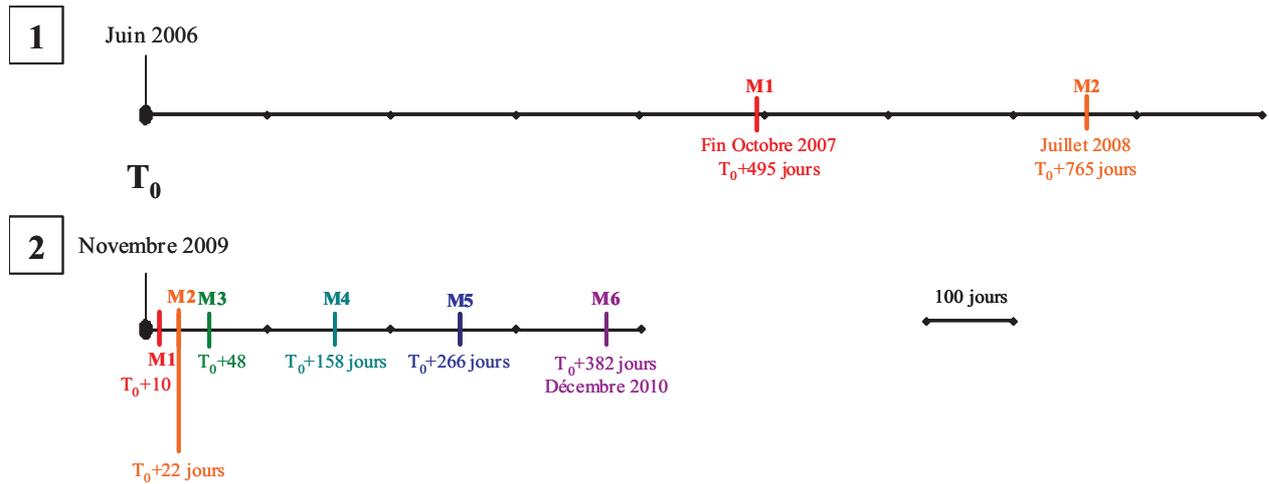
favorisées. Or l'oxydation est l'un des processus principaux influant sur la formation et la transformation des minéraux magnétiques. Peu de données existent à l'heure actuelle sur la durée de conservation des propriétés magnétiques de la tourbe en milieu oxygène mais certaines études montrent à quel point les domaines de stabilité des minéraux peuvent être réduits (cf. Annexe 1-§Minéralogie et taille de grain). Une modification des conditions globales peut donner lieu à des changements de nature des minéraux magnétiques présents ou la formation de nouveaux, ces phénomènes entraînant une modification du signal magnétique de l'échantillon.

De plus, la phase de tests sur les contenants a duré quelques mois. La préparation des échantillons n'a donc pas pu suivre directement le prélèvement des carottes sur le terrain. Du fait du nombre d'échantillon prévu ainsi que du temps d'acquisition nécessaire par échantillon, un certain délai entre les premières et les dernières mesures était aussi à prévoir. Une évolution du signal magnétique entre le prélèvement des carottes, la préparation des échantillons et les mesures était donc tout à fait possible.

Afin d'évaluer les risques d'altération, des tests permettant d'estimer l'échelle temporelle de variation du signal devaient être mis en œuvre. Du fait du manque de données sur le sujet, il était impossible de déterminer à l'avance si ces transformations/formations ont lieu préférentiellement sur une échelle de temps courte, moyenne ou longue. Deux séries de tests sur des intervalles de temps différents ont donc été réalisés suivant un protocole alliant analyse de la susceptibilité magnétique et celle de l'aimantation rémanente.

La **première** concerne la répétabilité des mesures sur le long terme (Figure 29.1). Des échantillons parmi les premiers analysés en 2007 ont subi la même série de mesures en 2008. La comparaison des résultats donnera une indication sur une évolution potentielle à long terme puisque la première mesure a été réalisée plus d'un an après le prélèvement des carottes sur le terrain.

La **seconde** série de tests doit permettre de tester si l'évolution principale a lieu à court ou moyen terme (Figure 29.2). Ceci a été testé sur des échantillons issus de carottes fraîches, prélevées en Novembre 2008. Le temps entre le prélèvement des carottes et les mesures a été réduit au maximum.



**Figure 29 : Chronogramme des phases de tests mises en place afin de contrôler l'évolution du signal magnétique à long terme (1) et à court/moyen terme (2) à partir du prélèvement des carottes ( $T_0$ )**

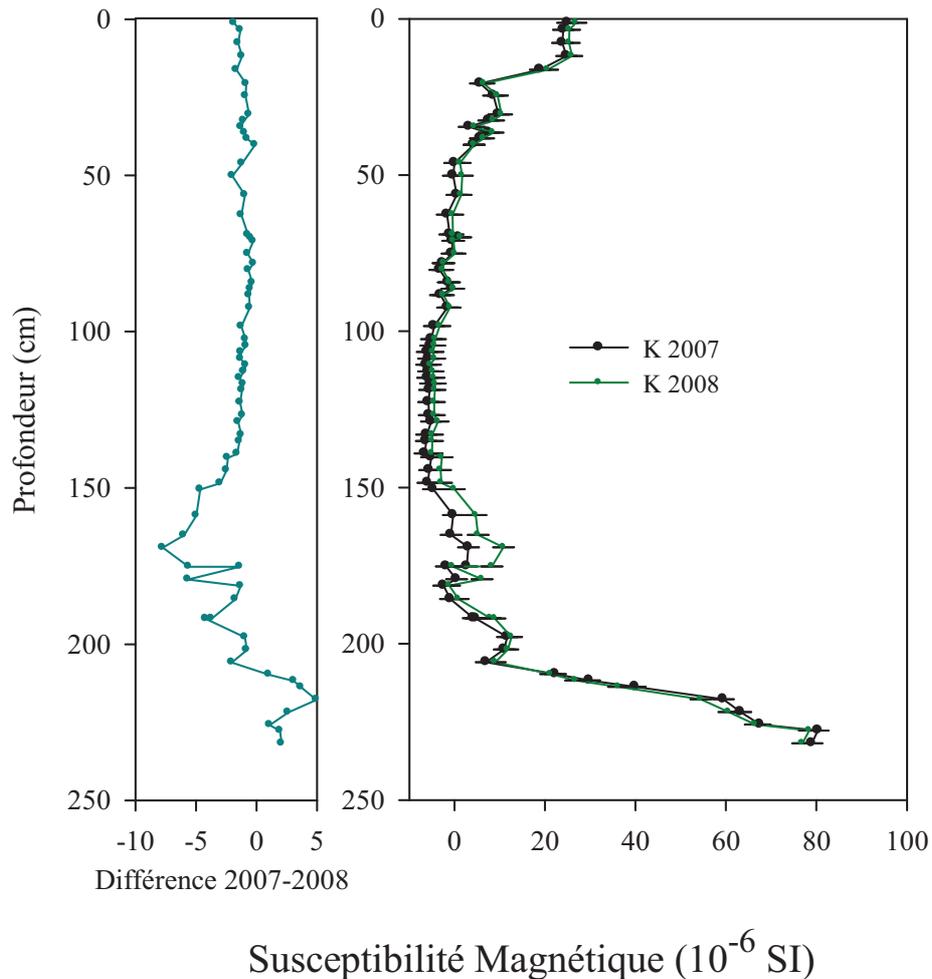
Ce type de protocole par comparaison impose un contrôle strict des conditions de mesures (voir § 1.1.3.2). Sinon, l'erreur expérimentale risque d'être supérieure à l'amplitude des variations temporelles du signal induites par une transformation des particules magnétiques présentes dans les échantillons.

- *Contrôle 1 : évolution à long terme*

#### Susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique est le premier paramètre à avoir été mesuré, dès l'été 2007. La rapidité d'exécution des mesures permet des analyses à grande échelle. C'est pourquoi l'ensemble des échantillons des carottes A et B a pu être mesuré en 2007 et 2008, assurant ainsi une bonne représentation temporelle des changements potentiels intervenus dans la tourbe. La figure 30 résume les résultats obtenus.

Les échantillons humides ayant tendance à s'assécher au cours du temps, la perte d'eau est sans doute une des causes majeures des variations observées entre 2007 et 2008. Les mesures d'aimantation rémanente, réalisées entre les mesures de susceptibilité magnétique, peuvent également jouer un rôle important dans cette perte de masse à cause de la force centrifuge tendant à expulser la phase libre (aqueuse) sur les parois du magnétomètre.



**Figure 30 : Valeurs de susceptibilité magnétique mesurées sur les échantillons tassés et humides en 2007 (noir), en 2008 (vert) et leur différence (à gauche)**

La variation entre les mesures de susceptibilité jusqu'à 1,5 m est du même ordre de grandeur que la variation de la teneur en eau et pourrait être due à cette dernière. En effet, l'eau étant de nature diamagnétique, la perte de masse d'eau entraînerait un décalage des valeurs de susceptibilité magnétique vers des valeurs plus positives. Entre 1,5 m et 1,75 m, la différence est beaucoup plus marquée, sans doute à cause d'une transformation minérale ou d'une perte en eau plus importantes. Quoiqu'il en soit, la matière semble de nature légèrement différente à cet endroit mais l'étude la susceptibilité magnétique seule ne permet pas d'en déterminer les raisons. L'augmentation de la différence à la base de la carotte coïncide avec une plus forte concentration en matière minérale mais la variation relative à la même intensité.

La susceptibilité magnétique permet d'avoir une vision d'ensemble de l'évolution au sein de la carotte mais ne donne aucune indication quant à la nature du changement qui s'opère sur les minéraux. Pour le déterminer, seule l'étude de l'aimantation rémanente est pertinente.

Aimantation rémanente

Les échantillons ont été choisis parmi les tous premiers à avoir été mesurés entre fin octobre et début novembre 2007 afin d'appréhender la nature de l'évolution minérale. Les mesures de contrôle ont été faites en juillet 2008. Ces échantillons devaient être représentatifs des zones de variations visibles sur la Figure 33 *i.e.* : la partie superficielle (A15 ; profondeur= 30,5 cm), le milieu de la carotte (B18 ; profondeur = 84,5 cm) et la base argileuse (B97 ; profondeur= 232 cm). Puisque l'ARI n'est pas un processus réversible, seules les dernières phases du protocole pouvaient servir de comparateur sans biais induit par les mesures précédentes, c'est-à-dire :

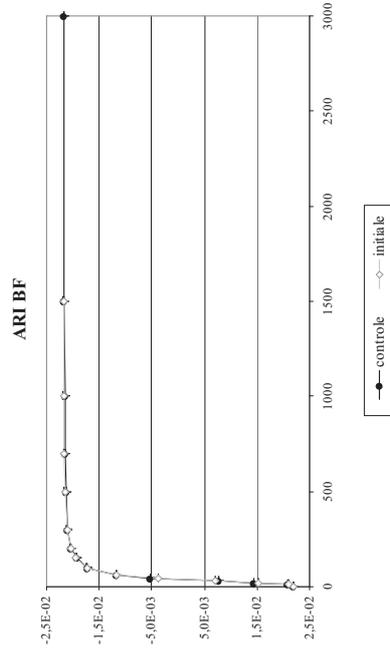
1. Acquisition d'une ARI directe à saturation réalisée par une seule aimantation à 3T.
2. Acquisition progressive d'une ARI BF à saturation suivant les paliers : 10mT, 20mT, 30mT, 45mT, 60mT, 100mT, 150mT, 200mT, 300mT, 500mT, 700mT, 1T, 1,5T et 3T.
3. Désaimantation AF progressive de l'ARIs BF suivant les paliers : 5mT, 10mT, 15mT, 20mT, 25mT, 35mT, 45mT, 60mT, 75mT, 100mT, 150mT, 200mT.

L'intensité des aimantations rémanentes est très variable d'un échantillon à l'autre à cause des différences de teneur en matière minérale. Cependant, l'état de saturation est presque acquis à 200 mT pour les trois échantillons, ce qui dénote une phase minérale magnétique dominée par des minéraux faiblement coercitifs telle que la magnétite (Figure 31).

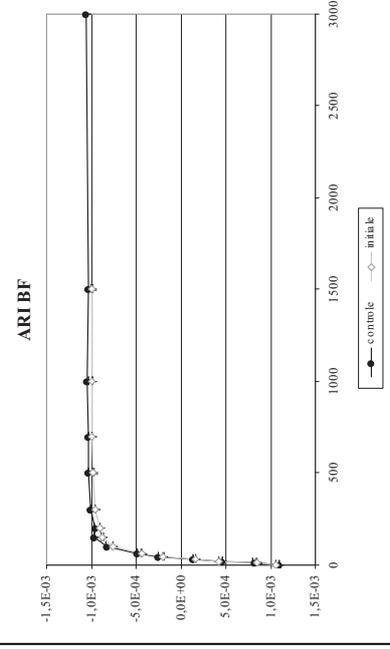
A première vue, les valeurs d'aimantation par palier semblent évoluer assez peu à long terme mais des variations sont néanmoins visibles, en particulier pour B97. Afin de déterminer si ces variations apparentes sont révélatrice d'un changement de minéralogie, les résultats ont été confrontés à la répétabilité du magnétomètre testée dans une étude antérieure (Mathé, 2003) où il apparaît que la répétabilité des mesures baisse notablement pour des échantillons dont le moment magnétique est inférieur à  $\sim 1.10^{-8}$  Am<sup>2</sup> (soit  $1,25.10^{-3}$  A/m pour un échantillon de 8 cm<sup>3</sup>) (Figure 32 A).

Pour faciliter la comparaison, les mesures d'acquisition de l'ARIs BF (Figure 32 B et D) et de sa désaimantation (Figure 32 C et E) sont exprimées d'après leur moment magnétique en Am<sup>2</sup> en utilisant le volume externe des échantillons soit  $\sim 8$  cm<sup>3</sup>. Contrairement aux mesures de susceptibilité magnétique, il en effet impossible d'isoler la valeur de l'échantillon de la valeur de la boîte, c'est donc l'ensemble qui doit être pris en compte.

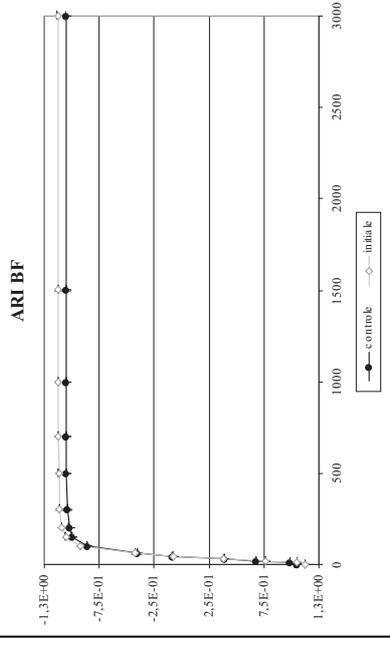
**A 15**



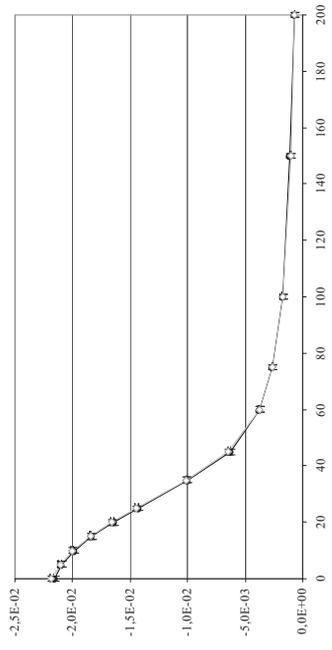
**B 18**



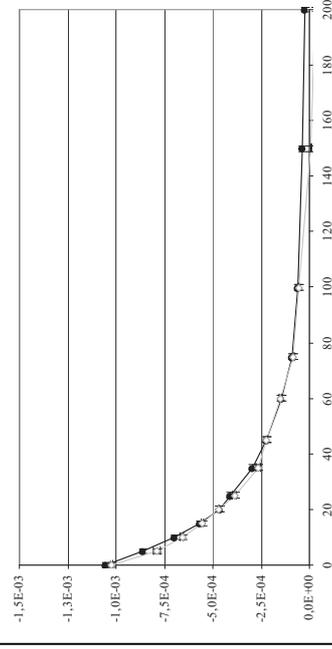
**B 97**



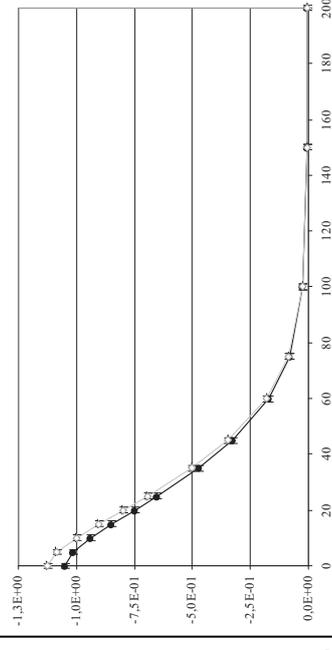
**AF ARI BF**



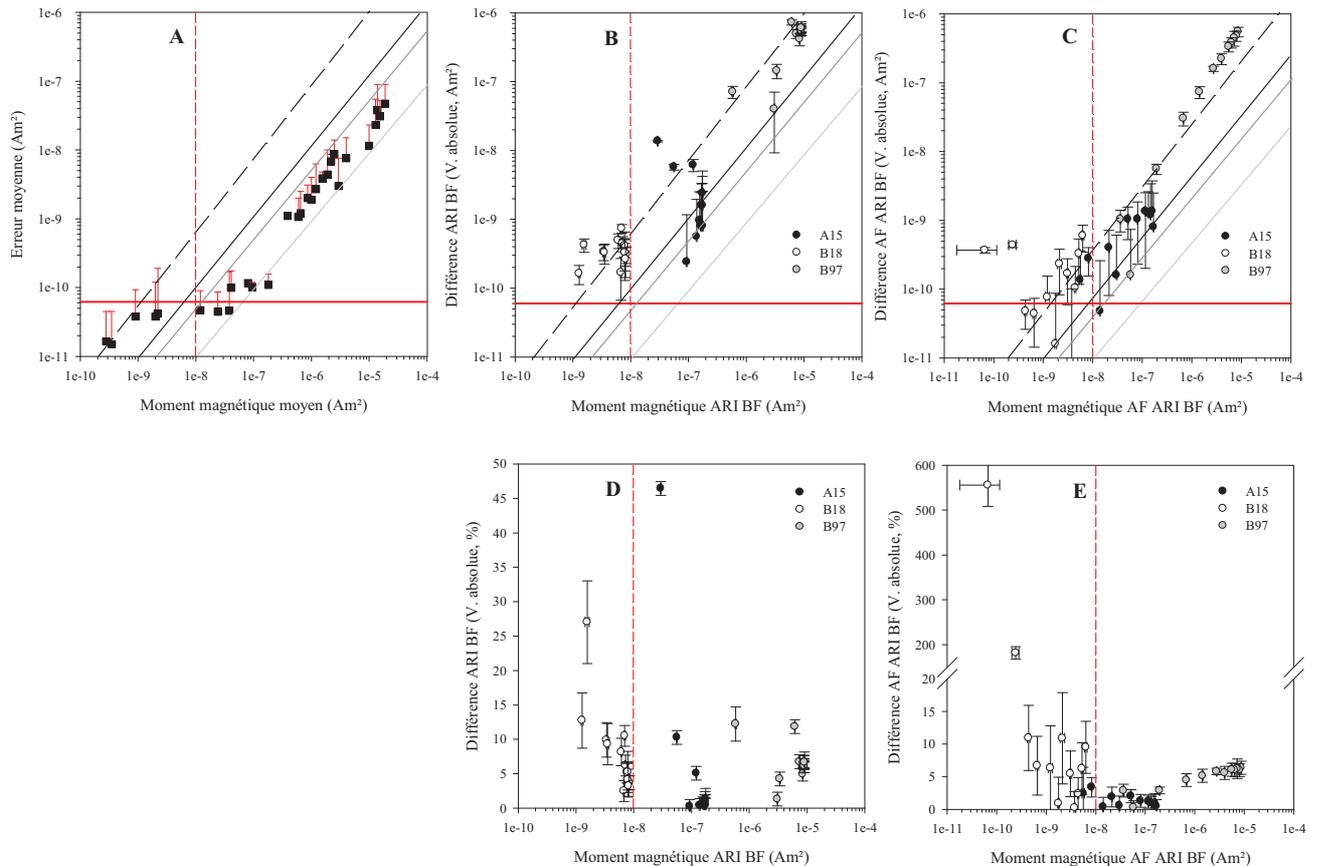
**AF ARI BF**



**AF ARI BF**



**Figure 31 : Courbes d'acquisition et de destruction de l'ARIs BF (A/m) par palier d'aimantation/désaimantation (mT) des échantillons A15, B18 et B97 réalisées en 2007 (mesure initiale ; gris) et en 2008 (mesure de contrôle ; noir)**



**Figure 32 : Répétabilité du magnétomètre (A) d'après (Mathé, 2003) et comparaison entre la mesure initiale et la mesure de contrôle pour chaque palier de mesure au cours de l'acquisition de l'ARIs BF (B et D) et de sa désaimantation (C et E).**

Le seuil de répétabilité de l'appareil (ligne rouge pleine) et la valeur de moment magnétique minimum pour garantir ce seuil (ligne rouge pointillée) sont représentés.

La barre d'erreur sur A correspond à la valeur maximale mesurée pour un échantillon donné.

Pour l'acquisition de l'ARIs BF comme pour sa destruction, la variabilité temporelle générale du signal pour les trois échantillons est légèrement supérieure à la marge d'erreur instrumentale. La répétabilité des mesures palier par palier et en particulier leurs différences entre 2007 et 2008 est soumise à différentes sources d'erreurs *i.e.* 1- la répétabilité de l'appareil (Figure 32 A) ; 2- une induction magnétique pouvant légèrement varier ; 3- la température des échantillons lors de la mesure (1.1.3.2 Influence des conditions de mesures § Température de l'échantillon). En effet, l'acquisition d'une ARA ainsi que celle d'une ARI ont été réalisées préalablement à l'acquisition et la destruction de l'ARIs BF pendant M1, doublant ainsi le temps nécessaire à l'analyse par rapport aux suivantes. L'évolution du signal ne semble cependant pas concorder avec cette hypothèse.

La variabilité des mesures acquises lors de la désaimantation AF pour A15 et B18 est quasi comprise dans les marges d'erreur. Il paraît donc impossible de déceler une autre source de variation que celle due à l'appareil. L'échantillon B97 présente une meilleure qualité de mesure mais la variation générale ne dépasse pas les 5 %. Cette valeur est faible mais elle est supérieure à celle de la répétabilité de l'appareil. Il semblerait donc qu'une transformation minéralogique ait lieu, bien qu'infime par rapport au seuil de répétabilité de l'appareil.

Les différences relativement faibles entre 2007 et 2008 ne permettent pas de comprendre réellement la nature des processus mis en œuvre. L'étude des variations à court et moyen terme devrait permettre de vérifier ces premières informations et d'affiner nos connaissances sur l'origine des changements constatés.

- ***Contrôle 2 : à court et moyen terme***

#### Prélèvement et échantillonnage

Le matériel a été prélevé à la tarière à piston dans le marais de La Trézence en Novembre 2008 aux abords de la zone carottée en 2006. Le marais étant déjà partiellement inondé, l'endroit du carottage initial était inaccessible. La profondeur des carottes s'échelonne de la surface à environ 1m, sous forme de 3 tronçons cylindriques de 30 cm chacun. Les échantillons ont été prélevés tous les 5 à 20 cm et préparés à partir du cœur des carottes afin d'éviter toute pollution. La méthode de carottage ne permettait pas un contrôle optimum de la profondeur des carottes, nous parlerons donc de « profondeur estimée ». Les échantillons sont différenciés par un chiffre correspondant à cette profondeur estimée. Les boîtes utilisées ont été contrôlées et choisies pour leur faible susceptibilité magnétique (cf. partie précédente sur le contrôle du contenant) précédemment à l'échantillonnage afin de minimiser les sources de pollution du signal magnétique.

#### Protocole de mesure

Le contrôle de l'évolution temporelle des échantillons s'est échelonné sur plusieurs mois à travers la mesure des mêmes paramètres que lors du test précédent *i.e.* la masse, la susceptibilité magnétique, l'aimantation rémanente Back Field (ARI BF) et sa désaimantation AF (AF ARIs BF). Afin d'assurer une bonne répétabilité des conditions de mesure, toutes ces analyses ont été réalisées dans le laboratoire de magnétisme situé au sous-sol du bâtiment ILE<sup>12</sup> et sur les mêmes

---

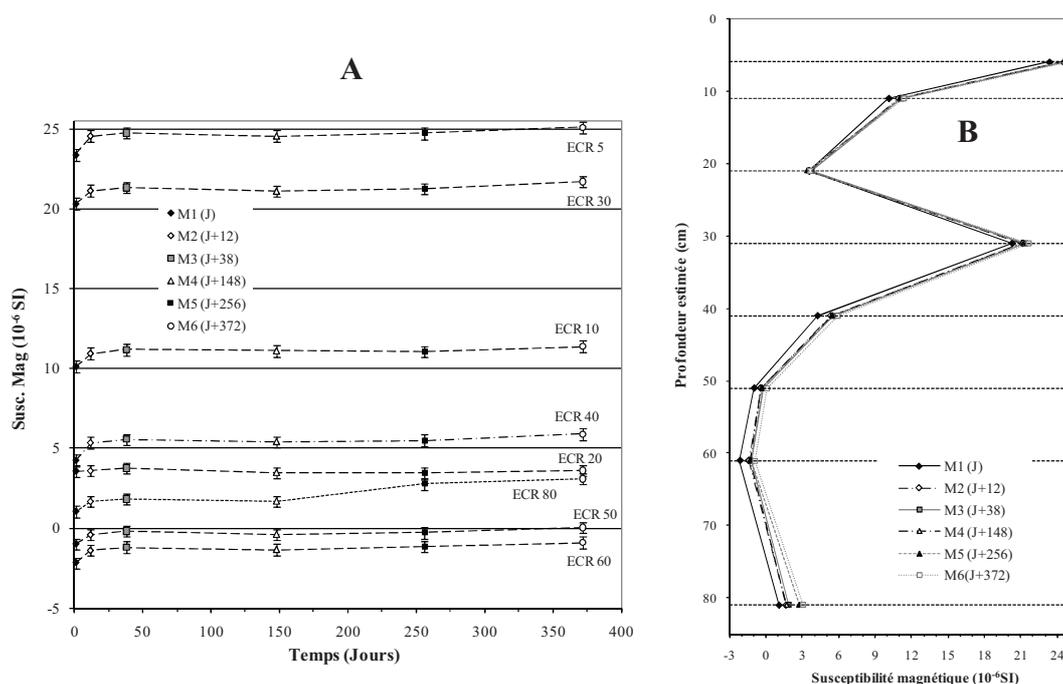
<sup>12</sup> Université de La Rochelle

machines décrite Partie II - 1.1.2. Appareillage. Les valeurs de masse et de susceptibilité magnétique ont été corrigées des valeurs du contenant (fond et couvercle de la boîte).

La première série de mesures (M1) a été réalisée au temps *J* *i.e.* une semaine et demi après le prélèvement des carottes dans le marais. Les séries suivantes ont été réalisées à J+12 jours (M2), J+38 jours (M3), J+148 jours (M4), J+256 jours (M5) et J+372 jours (M6) (Figure 25). Les échantillons ont été conservés à +4°C entre chaque mesure.

### Susceptibilité magnétique

Le seuil de répétabilité des mesures établi par le constructeur est de  $0,2 \cdot 10^{-7}$  SI. L'erreur moyenne totale (erreur instrumentale + erreur systématique de correction du porte échantillon + erreur de mesure sur la boîte vide) des valeurs de susceptibilité magnétique peut être estimée à  $0,8 \cdot 10^{-7}$  SI. L'évolution de la susceptibilité magnétique entre M1 (J) et M6 (J+372) en fonction du temps (Figure 33 A) et de la profondeur (Figure 36 B) montre des tendances communes à tous les échantillons.



**Figure 33 : Evolution des valeurs de susceptibilité magnétiques obtenue au cours des six séries de mesures en fonction du temps (A) et de la profondeur (B)**

Les valeurs de susceptibilité magnétique tendent à décroître avec la profondeur (Figure 33 B). mais l'évolution de la susceptibilité est bien plus visible sur la figure 36 A qui montre une augmentation nette entre M1 et M2 (J+12) puis une phase de relative stabilité jusqu'à M5

(J+256) malgré une décroissance à M4 suivie par une très légère croissance à M6 qui marque le retour à des valeurs proches de celles obtenues à M3.

La source de ces variations peut être liée à une baisse de la teneur en eau. L'eau étant de nature diamagnétique, la perte d'eau induit une augmentation de la susceptibilité magnétique. Cependant, une erreur de mesure systématique ainsi qu'une transformation des minéraux d'origine en minéraux magnétiques de susceptibilité magnétique plus élevée peuvent aussi expliquer ces variations. La confrontation de l'évolution de la masse des échantillons avec celle de leur susceptibilité magnétique permet d'apporter des éléments de réponse.

### Masse et susceptibilité magnétique

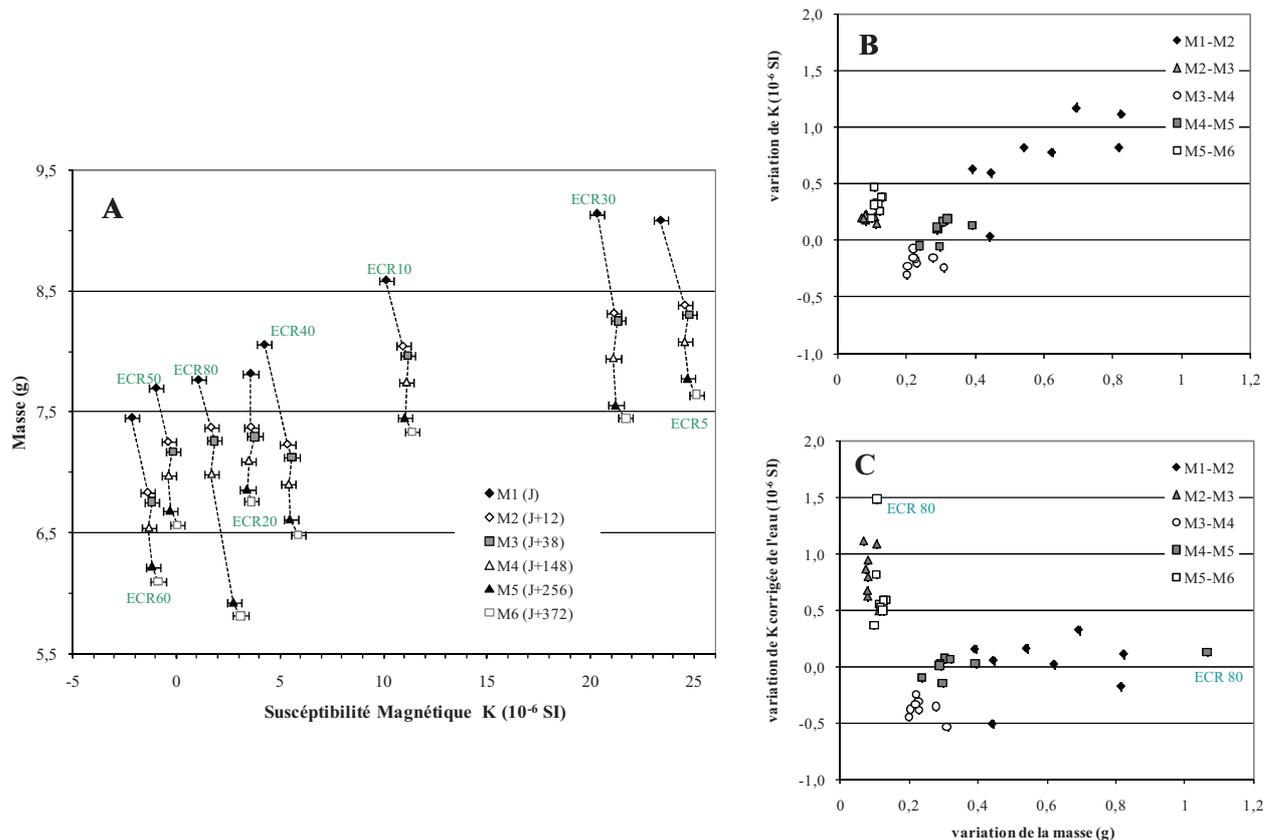
Les variations de la masse et de la susceptibilité magnétique des huit échantillons présentent une tendance similaire au cours du temps (Figure 34 A), la masse diminuant quand la susceptibilité magnétique augmente. L'évolution la plus intense a lieu entre M1 et M2. Ceci est particulièrement visible sur la comparaison de l'évolution différentielle de la masse et de la  $\kappa$  mesurées (Figure 34 B). La contribution de la perte en eau à la variation de la susceptibilité magnétique et de la masse est sans doute non négligeable entre M1 et M2, comme le prouve la Figure 34 C : si on considère la perte de masse due à une perte en eau et que les mesures de  $\kappa$  sont corrigées de la valeur de susceptibilité magnétique de la masse d'eau perdue ( $\kappa_{\text{eau}} = -9,8 \cdot 10^{-6}$  SI (Evans and Heller, 2003), la variation de  $\kappa$  entre M1 et M2 est très proche de zéro.

Cependant, les figures 34 B et C démontre également qu'un autre paramètre doit être pris en considération pour expliquer l'évolution du signal visible à partir de M2. En effet, la dispersion des valeurs différentielles de  $\kappa$  reste semblable entre deux séries de mesures et inférieure à  $0,4 \cdot 10^{-6}$  SI (hors différence entre M1 et M2 et comportement erratique de l'échantillon ECR 80) mais centrée sur une valeur moyenne différente alternant entre  $0,2 \cdot 10^{-6}$  SI et  $0,3 \cdot 10^{-6}$  SI. Ceci témoigne d'une différence systématique intrinsèque à la mesure.

Un décalage du zéro instrumental (compatible avec le domaine de répétabilité instrumental donné par le constructeur) ou une erreur de correction du porte-échantillon peuvent être la source principale des variations visibles entre M2 et M6.

La susceptibilité magnétique corrigée de la perte en eau montre des variations similaires à celles des données non corrigées après M2. Ce qui montre que la perte en eau a certes une influence sur les premières mesures mais n'a pas d'incidence majeure sur les suivantes. La médiane des valeurs nécessaires pour que les variations différentielles après M2 soient nulles est trop élevée

par rapport à la répétabilité de l'appareil pour que ce paramètre puisse expliquer les variations observées. En l'absence de mesure systématique d'un standard sec au signal fixe (pas d'évolution temporelle possible), il est impossible de déterminer la nature du paramètre à l'origine des variations après M2.



**Figure 34:** Valeurs de susceptibilité magnétique  $K$  et de masse des échantillons ECR mesurées au cours des 6 séries de mesures (A) et évolution inter-série de la masse confrontée à celle de la susceptibilité magnétique mesurée (B) ou corrigée en considérant que la perte de masse correspond à une perte d'eau (C).

En conclusion, la susceptibilité magnétique évolue nettement à court terme mais dans des ordres de grandeur qui peuvent s'expliquer par une variation de la teneur en matériaux diamagnétiques et non pas par une transformation de la phase ferromagnétique *s.l.* A moyen terme, l'évolution de  $\kappa$  semble erratique et soumise à des paramètres semblant aléatoires et variables au cours du temps tels que : la température (environnement et échantillons), l'exposition à la lumière, l'activité biologique, l'action des processus rédox.

Malheureusement, la susceptibilité magnétique, outre qu'elle soit influencée par la teneur en eau, ne donne aucune indication sur la nature des minéraux magnétiques présents et ne permet donc pas de suivre une quelconque évolution de celle-ci. Par contre, l'étude de l'aimantation

rémanente et de ses variations apporte des indications sur une possible évolution de nature de la phase minérale. La forme générale des courbes d'acquisition reflète en effet la nature des minéraux magnétiques présents (Dunlop and Özdemir, 1997; Maher and Thompson, 1999; Evans and Heller, 2003; Dunlop *et al.*, 2007). Ce paramètre présente également l'avantage d'être indépendant de la teneur en eau (et de la matière organique) puisque ce type d'aimantation ne s'observe que dans les minéraux dits « magnétiques ». Le signal mesuré sera d'autant plus intense que la teneur de ces minéraux est importante. La force du signal ne dépendant donc pas directement de la masse totale, mais uniquement de celle de la phase minérale magnétique.

### Aimantation rémanente

L'aimantation rémanente a été étudiée suivant le même protocole de mesure que celui utilisé pour l'étude des variations à long terme du signal magnétique.

Les courbes d'acquisition et de destruction de l'aimantation obtenues sont présentées (en  $A \cdot m^{-1}$ ) à la figure 35. L'évolution temporelle du signal montre une tendance générale commune malgré une grande variabilité inter-échantillon. Elle se traduit majoritairement par une augmentation progressive de la valeur d'ARIs BF particulièrement marquée à M2 et M3 puis plus ténue par la suite. Les courbes de désaimantation évoluent assez peu mis à part le décalage induit par les variations de valeurs d'ARIs BF. En général, la variation temporelle totale est relativement faible mais est tout de même supérieure au pourcentage d'erreur totale cumulée ( $\sim 2\%$ ), en particulier pour ECR 40.

L'évolution entre M1, M2 et M3 est encore plus visible sur la figure 36 qui confronte la variation temporelle des mesures effectuées après aimantation à 300 mT (0,3 T) et 3 T (= ARIs BF) comparativement aux premières valeurs obtenues (M1). Les pourcentages ont été calculés sur les données brutes ( $A/m$ ) pour les mesures à 3 T et sur les données normalisées à l'ARIs pour celles à 300 mT. Seules les variations d'ARIs BF d'ECR20, ECR40, ECR60 et ECR80 sont réellement significatives. Les valeurs d'ECR50 dépassent cependant de justesse la marge d'erreur à partir de M5. À part ECR20, les autres échantillons cités présentent une augmentation nette du signal, en particulier à M2 et M3. Cette modification reste modeste et n'altère pas fondamentalement la signature magnétique des échantillons.

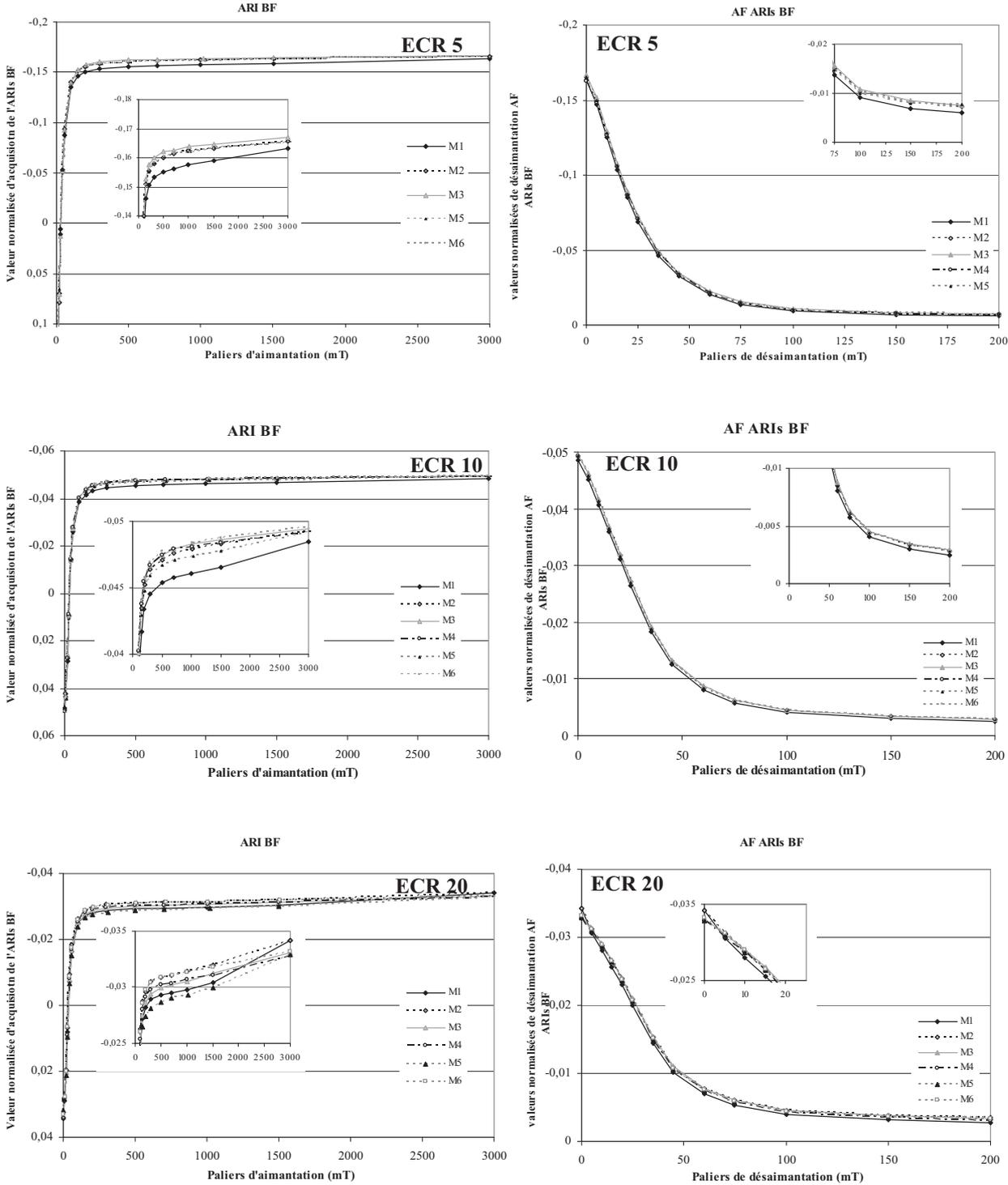


Figure 35 : Courbes d'acquisition et de destruction de l'ARIs BF des échantillons ECR 5, ECR 10 et ECR 20 au cours des 6 séries de mesures

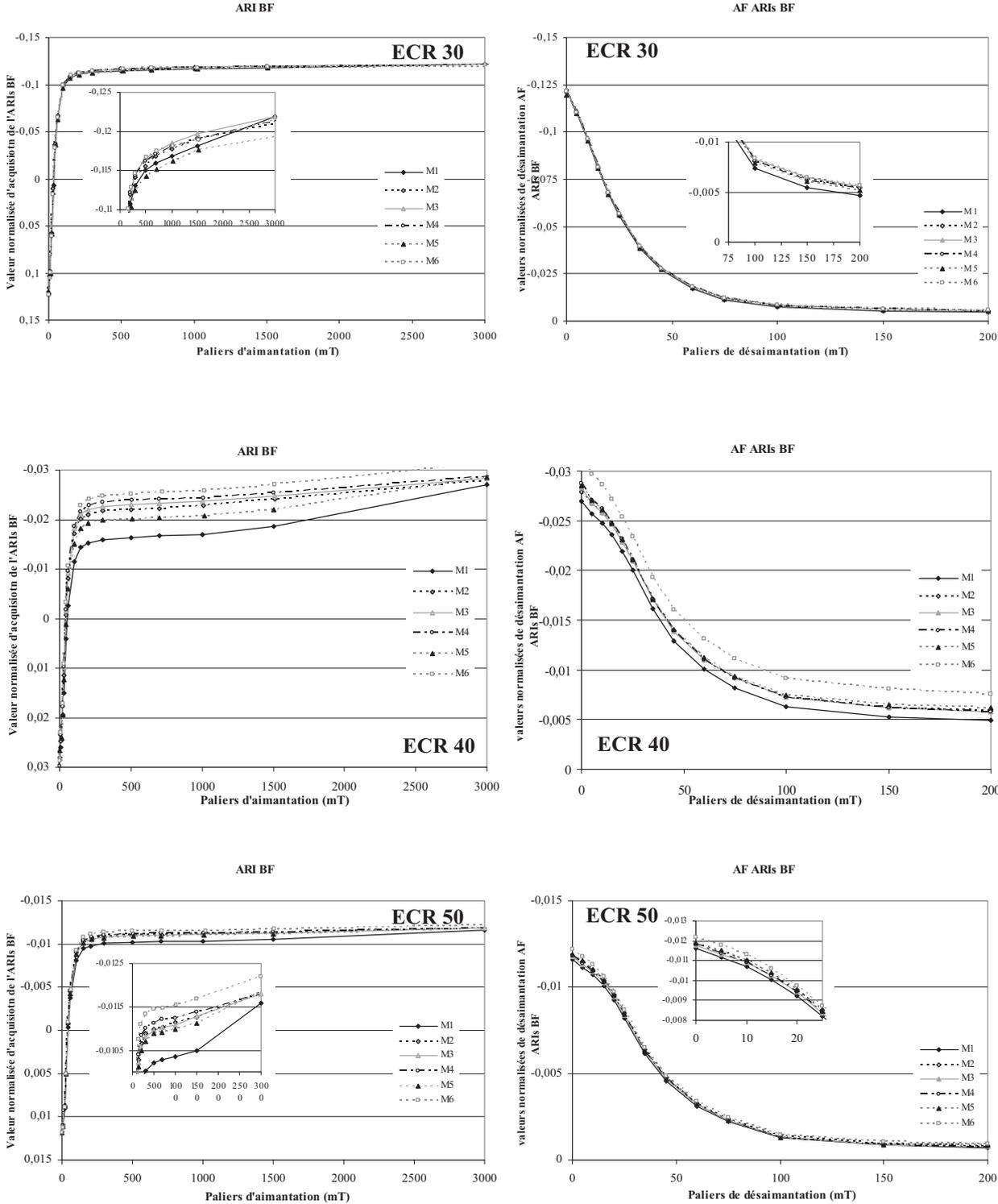


Figure 35 bis: Courbes d'acquisition et de destruction de l'ARIs BF des échantillons ECR 30, ECR 40 et ECR50 au cours des 6 séries de mesures

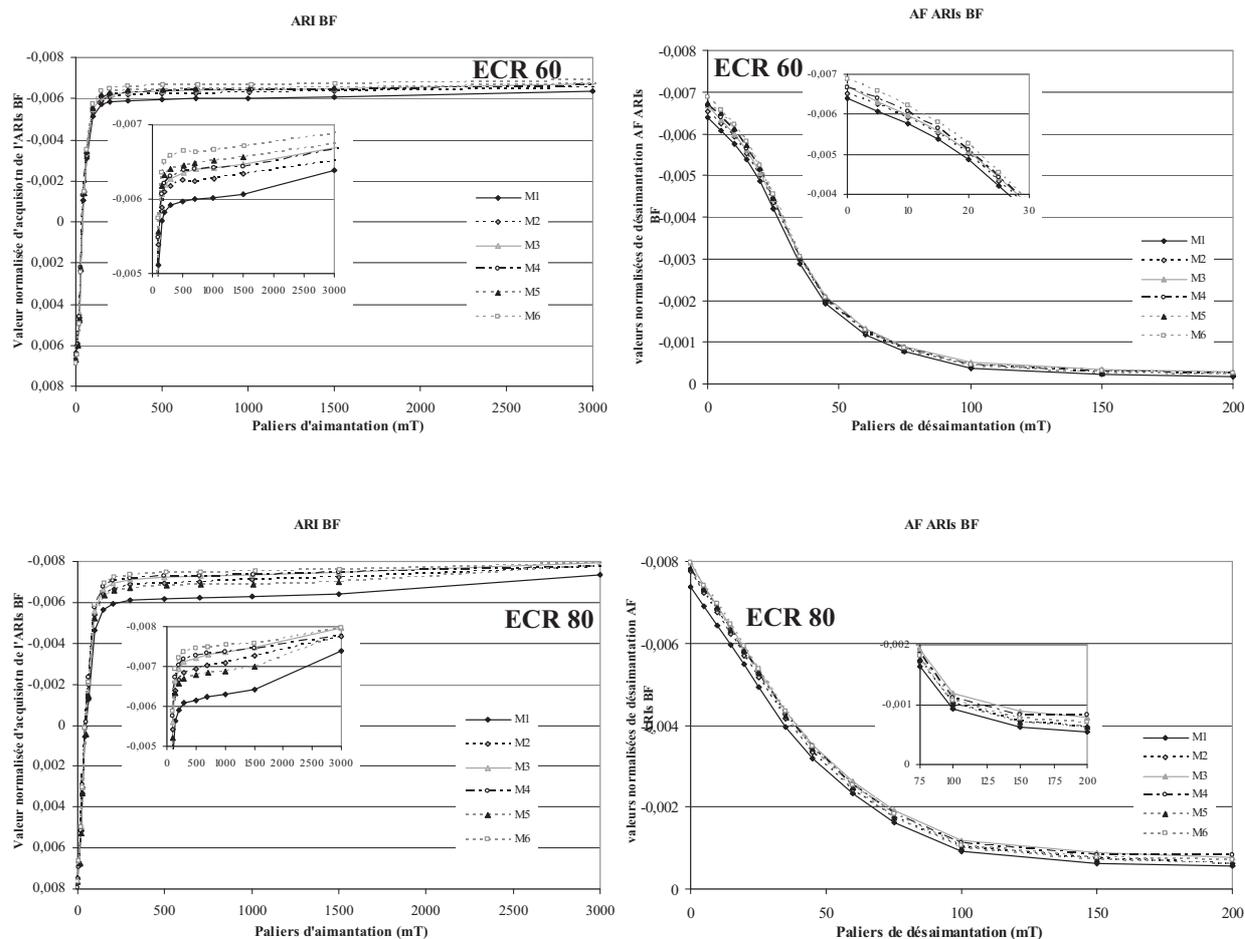


Figure 35 ter: Courbes d'acquisition et de destruction de l'ARIs BF des échantillons ECR 60 et ECR 80 au cours des 6 séries de mesures

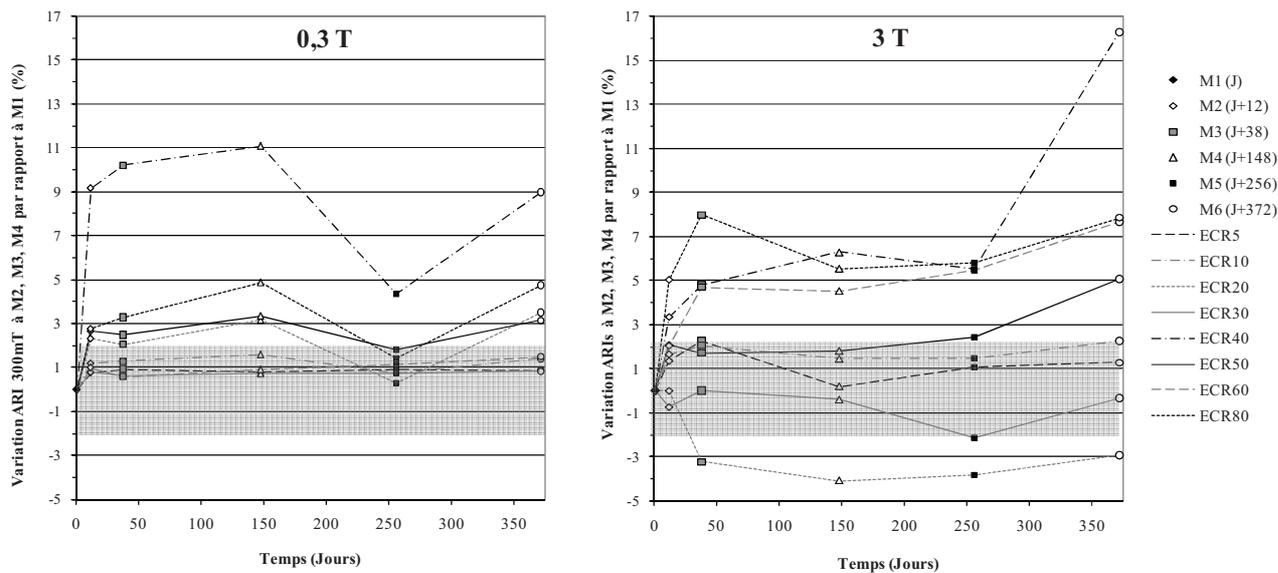


Figure 36 : Variation (%) en fonction du temps des valeurs d'ARI BF à 0,3T (gauche) et 3T (droite) obtenues aux séries M2, M3, M4, M5 et M6 par rapport à celle obtenue à M1.

La partie grisée correspond à la marge d'erreur cumulée (2%)

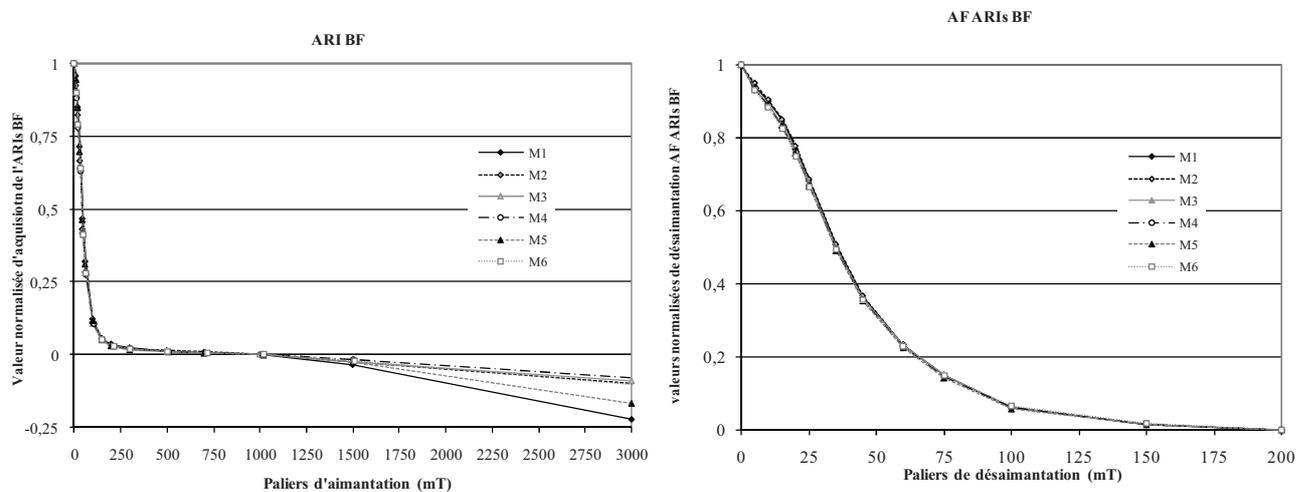
La décroissance visible du signal sur ECR20 et, dans une moindre mesure, sur ECR30 pourrait s'expliquer par le fait que la marge d'erreur est sous-estimée ou que certains minéraux magnétiques ont été transformés en minéraux stables et magnétiquement neutres telle que la pyrite. La variabilité des mesures effectuées à 300 mT est constamment positive pour l'ensemble de la population et est incluse dans la bande des 2 % pour les échantillons ECR5, ECR10, ECR30 et ECR60. Les valeurs des autres échantillons (ECR40, ECR80, ECR50 et ECR20) dépassent cette bande principalement à cause du fort décalage hérité de la valeur obtenue à M2, largement supérieure à celle de M1. En observant de plus près les courbes complètes d'acquisition de l'ARI BF, un léger rebond entre 1,5 T et 3 T apparaît à M1 puis tend à disparaître très rapidement entre M1 et M2 puis plus progressivement au cours des mesures suivantes pour les échantillons ECR20, ECR40, ECR50, ECR60 et ECR80. Ce rebond témoigne de la présence initiale de minéraux non saturés à 3T. Le seul type de minéral magnétique capable d'une telle résistance est la goethite. La disparition du rebond entre M1 et M6 démontre la destruction progressive de cette phase à très forte coercivité et les variations observées à 300 mT (Figure 365) témoignent de la transformation de la goethite en un autre minéral de résistance moindre *i.e.* de type hématite, voire pyrrhotite. L'augmentation progressive des valeurs d'AF à 150 mT, ici aussi majoritairement entre M1 et M2, peut sembler paradoxale puisqu'elle témoigne d'une plus grande proportion de minéraux non désaimantés par l'AF donc très résistants au champ. Or, si l'hématite est de nature moins coercitive que la goethite, sa résistance aux champs magnétiques n'en est pas moins suffisamment élevée pour expliquer cette progression des valeurs suivant la désaimantation. Les échantillons présentant l'augmentation la plus importante de ce paramètre sont également ceux montrant une variation élevée à 300 mT.

Le fait que la proportion de phase magnétique saturée à 300 mT augmente graduellement au cours du temps et principalement entre J (M1) et J+12 (M2) semble confirmer l'existence d'un processus à court terme (cf. susceptibilité magnétique et masse) induisant une diminution de la fraction de minéraux à forte coercivité *i.e.* résistants à l'aimantation donc non saturés à 300 mT (pyrrhotite, hématite, goethite, etc.). L'action de ce processus peut se réaliser à travers : soit la destruction d'une partie de ces minéraux, soit leur transformation en minéraux plus faiblement coercitifs telle que la magnétite... ou les deux.

Cependant, la différence entre M1 et M2 peut également s'expliquer par la différence de température des échantillons lors des mesures. La température a un effet direct sur la capacité d'aimantation, l'agitation thermique augmentant avec la température. En parallèle, le temps de

relaxation des particules baisse. La variabilité du temps de relaxation dépend de la taille de grains. La différence de « sensibilité » des échantillons aux variations de température (cf. 1.1.3.2. Influence des conditions de mesure § Température de l'échantillon) malgré un signal magnétique relativement similaire (Figure 35), pourrait donc s'expliquer par des variations de populations de taille de grain plutôt que par des variations de nature des minéraux magnétiques présents. L'échantillon ECR40, qui s'est avéré le plus sensible au changement de température lors de la phase de test, est celui dont la valeur d'ARIs BF varie le plus entre M1 et M2. Cette « sensibilité » est le marqueur d'une population de taille de grains à la limite entre superparamagnétique et monodomaine.

En normalisant les valeurs d'acquisition d'ARIs BF à celle mesurée à 1 T, il est possible de s'affranchir de l'évolution des particules fortement coercitives. Il apparaît alors que les courbes d'acquisition et de destruction de l'ARIs BF d'ECR40 ne varient pas notablement au cours du temps (Figure 37). L'évolution du signal magnétique semble donc principalement portée par les minéraux magnétiques non saturés à 1 T, c'est-à-dire principalement la goethite.



**Figure 37 : Courbes d'acquisition de l'ARIs BF et de sa désaimantation pour l'échantillon ECR40. L'acquisition de l'ARIs BF est normalisée à la valeur obtenue à 1 T.**

**Les valeurs de désaimantation sont normalisées entre 1 (=maximum) et 0 (=minimum).**

En conclusion, les variations temporelles du signal magnétique à court, moyen ou long terme semblent non quantifiables ou relativement minimales. En effet, l'évolution générale est soit du même ordre de grandeur que la marge de répétabilité des mesures, soit légèrement plus élevée. Dans ce cas, une augmentation progressive de la capacité d'aimantation est observable, sans que les autres caractéristiques du signal magnétique semblent affectées. D'après les résultats obtenus sur l'échantillon ECR 40, il apparaît que cette augmentation est due à la disparition progressive des phases magnétiques les plus coercitives (goethite) au cours du temps.

Suivant la dynamique générale du signal magnétique au sein de la tourbière, cette évolution, même faible, pourrait s'avérer dommageable à l'interprétation des informations sur la minéralogie magnétique. Une fois le protocole de mesure établi et appliqué à grande échelle, il nous sera possible de vérifier si tel est le cas pour le site d'étude choisi.

## 1.2 Protocole d'étude du signal magnétique

Les parties précédentes ont démontré à quel point la tourbe et les minéraux magnétiques qu'elle contient sont sensibles à de nombreux paramètres, en particulier thermiques. L'étude du signal magnétique d'une tourbière impose donc un protocole de mesure réalisé exclusivement à température ambiante *i.e.* basé sur la susceptibilité magnétique en champ faible et sur l'acquisition d'aimantations rémanentes isotherme (ARI) et anhystérétique (ARA).

Au final, les mesures doivent donner un maximum d'informations sur la nature, la proportion et les caractéristiques (taille de grains) des minéraux présents dans chaque échantillon afin de les comparer et d'avoir, une vue d'ensemble des variations spatiales et temporelles du signal magnétique dans une tourbière.

Mis à part la susceptibilité magnétique, les données sur les propriétés magnétiques d'échantillons de tourbe sont quasi inexistantes. Au début de cette étude, tout, de la nature des minéraux à leurs proportions relatives restait à déterminer. Par aimantations successives, suivies de désaimantations, nous avons vu qu'il est possible de déterminer la proportion de minéraux suivant leur nature magnétique. Avant de réaliser des séries de mesures d'aimantation rémanente à grande échelle, la vérification de la pertinence du protocole s'impose. Les mesures s'effectueront en deux phases, la première servant de test sur quelques échantillons choisis afin de préparer la phase suivante, appliquée à tous le reste des échantillons.

Les mesures de susceptibilité magnétique ( $\kappa$ ) ne posant pas de problème technique majeur mis à part la stabilité de l'appareil à vérifier, l'ensemble des échantillons peut être mesuré avant toute étude de leur aimantation rémanente. La susceptibilité magnétique apporte des informations sur les variations de proportion de la matière minérale, permettant ainsi d'avoir une première idée de la variabilité de composition dans la tourbière, et d'isoler les échantillons semblant les plus représentatifs de cette variance.

### 1.2.1. Phase 1

Les échantillons mesurés pendant cette première phase (échantillons pilotes) ont été sélectionnés sur la carotte présentant l'enregistrement le plus long à partir de la courbe de susceptibilité magnétique. Le signal magnétique des échantillons et ses variations étant totalement inconnus, l'acquisition des aimantations et désaimantations successives pendant cette première phase devra être très progressive. Néanmoins, au vu des résultats obtenus lors de la phase de préparation, il est possible d'estimer que l'état de saturation sera atteint aux alentours de 1 T pour la plupart des minéraux. L'acquisition de l'aimantation se fait donc majoritairement entre 0 et 1 T, ce qui permet d'espacer les paliers d'aimantation après cette valeur. Le mode opératoire se divise donc en plusieurs étapes :

- Mesure de l'ARN (Aimantation Rémanente Naturelle)
- Acquisition d'une ARAs (Aimantation Rémanente Anhystrétique à saturation) : champ alternatif (AF) à 200mT ; champ continu (DC) à 0,1 mT.
- Désaimantation AF progressive avec les paliers suivants : 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45, 60, 75, 100, 150 et 200 mT ; après ce dernier palier, la désaimantation est totale.
- Acquisition progressive d'une ARI avec les paliers suivants : 10, 20, 30, 45, 60, 100, 150, 200, 300, 500, 700, 1000, 1500, 2000 et 3000 mT; ce dernier palier est considéré comme étant l'Aimantation Rémanente Isotherme à saturation (ARIs).
- Inversion du sens d'acquisition de l'ARI (BF= Back Field) suivant les mêmes paliers jusqu'à saturation.
- Désaimantation AF progressive de l'ARIs suivant les mêmes paliers que l'AF de l'ARAs. Après ce dernier palier, l'aimantation résiduelle correspond à celle des minéraux de plus forte coercivité.

Un nombre suffisant de pilotes doivent être mesuré afin d'être représentatifs de toute la gamme de comportements et de vérifier la répétabilité des mesures.

Cette première phase de mesure a pour but final de mettre en place une méthode rapide et fiable pour multiplier ensuite le nombre d'échantillons mesurés en moins de temps possible *i.e.* en réduisant le nombre de paliers d'aimantation aux plus pertinents. Cette deuxième phase concernera tout le reste des échantillons.

### 1.2.2. Phase 2

Suivant les résultats obtenus pendant la phase 1, seuls les paliers d'aimantation les plus importants pour la détermination des caractéristiques du signal magnétique des échantillons seront conservés. Le but est de réduire au maximum le temps imparti à la mesure des échantillons tout en maintenant un bon niveau de qualité d'information en vue de la compréhension finale des résultats. En s'appliquant à tous les échantillons, la phase 2 permettra l'obtention d'une vision globale de la tourbière, de son mode de remplissage et des enregistrements paléoenvironnementaux à travers ses variations minéralogiques.

La connaissance de la masse de matière sèche et de la masse minérale présente dans les échantillons permet de normaliser les variations du signal et de s'affranchir des effets de dilution apportés par la teneur en eau (Water Content = WC) et celle en matière organique. Après les mesures d'aimantation rémanente, le contenu des échantillons en eau, en matière organique et en matière minérale pourra être obtenu par :

- A- *Perte en eau* : correspond à la différence de masse entre avant et après un passage en étuve à 105°C. Cette température est assez élevée pour permettre l'évaporation de l'eau mais assez basse pour préserver la matière organique de toute combustion. L'eau interstitielle pouvant être très difficile à évaporer dans des échantillons contenant une grande proportion d'argiles, le temps de mise en étuve devra être testé afin de réaliser des mises à sec totales sur l'ensemble des échantillons, quelle que soit leur composition.
- B- *Perte au feu* : cette méthode permet la détermination de la masse de matière organique par incinération. L'échantillon sec est placé dans un four à moufle pendant 4 heures à 450°C (Monna et al., 2004) ou 550°C (Weiss et al., 2002a; Bos et al., 2005). La perte de poids après calcination correspond à la masse de matière organique, la phase minérale n'étant pas touchée à cette température.

Afin de limiter les biais de masse liés à une perte en eau partielle potentielle entre la préparation des échantillons et la mesure finale de la teneur en eau (assèchement en chambre froide, perte par centrifugation lors des mesures, etc.), les échantillons seront tous pesés en même temps dès la fin de l'échantillonnage et préalablement à toute autre mesure. Evidemment, les contenants et leurs couvercles devront être pesés individuellement à vide avant le début de la préparation.

## CHAPITRE 2. ANALYSES PERMETTANT DE RETRACER L'HISTOIRE DU SITE D'ÉTUDE

Étudier les variations du signal magnétique enregistré dans une tourbière présente un intérêt en soit, mais tenter de savoir si ces variations traduisent celles des conditions environnementales ouvre de nouvelles perspectives. Pour cela, l'étude de la minéralogie magnétique doit être couplée avec d'autres techniques ayant fait leur preuve en terme de traçage des variations environnementales à travers des processus sinon parfaitement connus du moins identifiés. L'observation conjointe des résultats obtenus par ces différentes techniques doit donner des indications sur les conditions environnementales ayant eu une influence sur le développement de la tourbière au cours de son histoire (mise en place, enregistrement, etc.) et sur celles pouvant expliquer les variations minéralogiques enregistrées. Des parallèles entre les différents paramètres ne sont possibles qu'une fois leur synchronicité établie grâce à un calage chronologique.

Les techniques destinées à déterminer l'histoire de la tourbière et son mode de fonctionnement se composent donc d'analyses donnant des indications sur les variations de l'environnement (géochimie élémentaire et isotopique, analyses C/N, etc.) et d'autres permettant d'établir une chronologie spatiale (étude stratigraphique) et temporelle absolue (datations  $^{14}\text{C}$ ) ou relative (étude palynologique). Les différentes techniques utilisées sont présentées à travers un bref rappel de leurs principes de fonctionnement et de leurs limites.

### 2.1 Chronologie

#### 2.1.1 Chronologie spatiale

Le but est de pouvoir replacer la tourbière dans son contexte sédimentaire en déterminant les grandes lignes de son mode de remplissage grâce aux variations de couleur, de texture, de composition du matériel accumulé soit par détritisme, soit par développement tourbeux.

Malgré la grande diversité des cas, les tourbières se forment généralement en fond de bassin. Suivant la morphologie de ce dernier et le sens d'écoulement de l'eau, des particules gravitaires dont la matière organique, l'enregistrement peut être plus ou moins partiel à certains endroits. La réalisation de plusieurs carottes sur le même site du centre vers l'extérieur du bassin est un atout pour l'étude des variations d'enregistrement dans l'espace à travers l'étude stratigraphique du

matériel prélevé. Le dépôt peut toutefois s'avérer partiel, du fait de lacunes sédimentaires ou de l'extraction anthropique à cause de l'utilisation de la tourbe comme combustible dans certaines régions (Farmer *et al.*, 2006). Il existe différentes méthodes pour s'assurer de l'intégrité de l'enregistrement. La plus courante consiste à réaliser des datations régulières, en particulier grâce au radiocarbone.

## 2.1.2 Chronologie temporelle

### 2.1.2.1. Datations radiocarbone

Le radiocarbone ( $^{14}\text{C}$ ) se forme dans la haute atmosphère suite à l'action du rayonnement solaire sur des atomes de  $^{14}\text{N}$ . Le radiocarbone s'oxyde dans la troposphère et forme du  $^{14}\text{CO}_2$ . Les organismes vivants intégrant le  $\text{CO}_2$  atmosphérique directement (autotrophes) ou indirectement (hétérotrophes) sont à l'équilibre avec le rapport isotopique  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  atmosphérique, au fractionnement près. Après leur mort, le système se clôt et le  $^{14}\text{C}$  se désintègre lentement en  $^{14}\text{N}$  : le rapport isotopique  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  décroît. Dans le cas d'une tourbière, la comparaison du rapport atmosphérique avec celle des restes organiques permet de dater le moment de la mort des végétaux, supposé contemporain à celui du niveau tourbeux.

La datation au radiocarbone est très largement utilisée et représente souvent le seul paramètre permettant un calage chronologique absolu. Cependant, la quantité de  $^{14}\text{C}$  formé dans l'atmosphère varie (Yeloff *et al.*, 2006) à cause de changements dans le champ magnétique terrestre induits par l'activité solaire (Fairbanks *et al.*, 2005), d'où la nécessité de prendre en compte cette variabilité en calibrant les datations radiocarbones. De plus, suivant les conditions locales, cette méthode peut donner lieu à des datations sur- ou sous-estimées à causes des effets « réservoir » et des contaminations par des racines de plantes ou des algues plus jeunes que le matériel à dater (Kilian *et al.*, 1995). Les pâturages ainsi que les sols labourés/cultivés sont particulièrement exposés à l'homogénéisation du carbone par le labour et le piétinement. Le fractionnement isotopique du carbone au cours de différents processus chimiques ou biologiques, en particulier la photosynthèse, apporte un risque supplémentaire de biais du fait de l'intégration préférentielle par les plantes des atomes de carbone légers ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  puis  $^{14}\text{C}$ ). La correction de ce biais est généralement réalisée par mesure du  $\delta^{13}\text{C}$ .

Les variations de concentration en  $^{14}\text{C}$  contrôlées par la production cosmogénique (Bard, 1998) et le cycle du carbone font que les datations au radiocarbone brutes doivent être corrigées et calibrées afin d'obtenir un âge exprimé en années calendaires (Fairbanks *et al.*, 2005). Du fait de

l'importance des datations au radiocarbone, l'amélioration des courbes de calibration est une question encore très débattue actuellement (Kilian *et al.*, 1995; Telford *et al.*, 2004; Fairbanks *et al.*, 2005; Yeloff *et al.*, 2006; Blockley *et al.*, 2007).

### 2.1.2.2. Palynologie

Suivant l'espèce concernée, les pollens sont plus ou moins nombreux et voyagent plus ou moins facilement. La surface du sol reçoit donc une pluie de pollen et de spores émis par la végétation environnante locale, régionale ou plus lointaine. La pluie pollinique locale est généralement estimée à 70-80% du total pollinique, la contribution de la végétation régionale (jusqu'à 10 km) représente environ 20 %. Le pourcentage restant correspond à la végétation lointaine (~1 %) (Manneville *et al.*, 1999). Les pollens et les spores possèdent une membrane très dure qui leur garanti une excellente conservation après l'enfouissement.

L'étude pollinique des sédiments à un endroit donné ouvre une fenêtre sur les variations de la végétation à cet endroit au cours de son histoire et donc sur les changements du climat sur cette même période. Les épisodes plus chaud (feuillus) et plus froid (conifères), ainsi que les débuts de l'impact anthropique (déforestation, agriculture, culture sur brulis, etc.) sont ainsi facilement identifiables et, couplés aux datations radiocarbone, forment un outil des plus fiables en chronologie relative.

La palynologie est ainsi largement utilisée pour l'étude des paléoenvironnements, à l'échelle locale (Helmens and Kuhry, 1986; Joly and Visset, 2005; Schettler *et al.*, 2007; Niinemets and Saarse, 2009), régionale (Helmens and Kuhry, 1986; Mauquoy *et al.*, 2002; Bos *et al.*, 2005; Mighall *et al.*, 2006; Minckley *et al.*, 2007; Tarasov *et al.*, 2007; van der Linden *et al.*, 2008) ou continentale (Davis *et al.*, 2003; Berglund *et al.*, 2008), voire globale (Masson-Delmotte *et al.*, 2005).

## 2.2. Paléo-environnement

L'étude des pollens donne de précieuses indications sur le contexte général des variations environnementales locales mais ne permet pas d'aborder plus en détail la compréhension des phénomènes physico-chimiques inféodés aux changements environnementaux. Notre étude demandait donc le recours à d'autres méthodes pour palier à ce manque, les unes impliquant la préparation d'échantillons spécifiques et leur destruction en vue des mesures (analyses C/N, géochimie élémentaire et isotopique), les autres s'appliquant aux carottes de tourbe prélevées (densité apparente) ou directement au cœur de la tourbière (diagraphie).

### 2.2.1 Méthodes non-destructives

#### 2.2.1.1. *En puits*

Les diverses techniques de diagraphie permettent de caractériser les épaisseurs traversées par la sonde (roches, dépôts sédimentaires ou organiques) directement dans le puit de forage. Parmi celles-ci, l'utilisation d'un magnétomètre de type *Fluxgate* permet la localisation de corps ferromagnétiques *s.l.* (Munschy *et al.*, 2007) Or, l'étude des propriétés magnétiques d'une roche ou d'un sol se fait généralement au travers de paramètres magnétiques concernant majoritairement les minéraux ferromagnétiques *s.l.* Cette méthode semble donc la plus adaptée à cette étude. De plus, le faible encombrement et la rapidité de lecture des magnétomètres de type *Fluxgate* sont des avantages non négligeables sur le terrain (Reynolds, 2001).

Si ce mode de mesure s'avère pertinent, il permettra l'acquisition rapide d'une première vision d'ensemble des variations des propriétés magnétiques en fonction de la profondeur.

#### 2.2.1.2. *Sur carottes*

L'observation visuelle permet d'abord de déterminer les séquences stratigraphiques qui se succèdent au sein d'une carotte. L'étude conjointe de plusieurs carottes d'un même site donne des indications spatiales et temporelles sur le mode de dépôt/accumulation ayant eu cours dans la tourbière étudiée et ses changements.

Ces premières observations peuvent être complétées par la détermination de paramètres quantitatifs dont la mesure de la densité apparente.

## 2.2.2 Méthodes destructives

### 2.2.2.1. C/N, TOC

Pour une étude sur les tourbières, la vérification de l'état de conservation de la Matière Organique (MO) est une première étape indispensable. Le rapport entre carbone (C) et azote (N) est l'un des meilleurs indicateurs en la matière pour des raisons très simples :

- Les atomes de carbone sont utilisés pour la production d'acides (humique, fulvique, etc..) au cours de la dégradation de la Matière Organique, plus ou moins intensive selon la température du sol (Domisch *et al.*, 2006). Les acides se dissolvent ensuite dans l'eau interstitielle ou stagnante et sont sujet au phénomène de lessivage.
- A l'inverse, l'azote est beaucoup moins utilisé lors des réactions liées à la décomposition de la MO et tend à demeurer sur place.

Au final, la proportion de carbone diminue au cours de la dégradation de la MO alors que celle de l'azote demeure plus ou moins stable en comparaison. La valeur du rapport C/N indique donc l'état de dégradation de la MO, un rapport C/N faible étant le signe d'une forte dégradation (Bindler, 2006). Ce paramètre ne concerne que la phase solide de la MO. Il semblerait que la phase dissoute soit un indicateur plus sensible (Kalbitz and Geyer, 2002) mais les analyses géochimiques étant réalisées sur masse sèche, le rapport C/N est un critère plus adapté pour la présente étude.

### 2.2.2.2. Géochimie

- Géochimie élémentaire

Les tourbières ou milieux humides assimilés représentant près de 3% de la surface continentale totale, leur rôle est des plus importants dans les cycles géochimiques globaux des éléments majeurs (déterminant la structure de la matière solide) et des éléments traces (Weiss *et al.*, 2002a). A ce titre, la composition et ses variations sont largement utilisées pour la reconstruction des climats passés. La majorité des études se portent sur les régions tempérées de l'hémisphère Nord (Weiss *et al.*, 2002a). L'enregistrement géochimique dans cette partie du globe est donc assez bien documenté (Steinmann and Shotyk, 1997; Weiss *et al.*, 1999; Shotyk *et al.*, 2001; Shotyk *et al.*, 2002; Monna *et al.*, 2004; Blundell and Barber, 2005; Aubert *et al.*, 2006; Zaccone *et al.*, 2008; Forel *et al.*, 2010). Les variations de concentration des éléments chimiques constitutifs de la matière organique (et minérale) qui compose la tourbe, ou piégés par elle, sont

de bons marqueurs à la fois de la nature de la MO, mais aussi des processus environnementaux en cours lors du dépôt. Suivant leur concentration moyenne en milieu naturel, les éléments sont divisés en deux catégories : les éléments majeurs et les éléments traces. Les Terres Rares (ou Rare Earth Elements = REE)<sup>13</sup> sont les éléments dont le numéro atomique est compris entre 58 et 71 (Bos *et al.*, 2005), leur appellation n'étant pas liée à leur concentration relative à la surface du globe. La plupart des travaux récents utilisant la géochimie pour l'étude des paléoenvironnements se basent sur des éléments majeurs (généralement métalliques) (Li *et al.*, 2001; Schettler *et al.*, 2007) ou des REE (Borrego *et al.*, 2005), mais plus généralement sur une combinaison éléments majeurs/traces ou REE (Shotyk *et al.*, 2002; Weiss *et al.*, 2002a; Bos *et al.*, 2005; Aubert *et al.*, 2006; Cundy *et al.*, 2006; Salonen and Korkka-Niemi, 2007). Cette approche semble la plus pertinente en ce qui nous concerne puisqu'elle permet de cerner les changements de processus et de sources éventuels.

Les éléments stables, non perturbés par les processus de dépôt de la tourbe et surtout ne présentant pas de source anthropique majeure (Shotyk *et al.*, 2001), sont en effet généralement considérés comme des traceurs de source de la matière minérale naturelle en milieu continental *i.e.* les éléments lithophiles (majeurs ou traces) tels que le lanthane (La), le titane (Ti), le scandium (Sc) (Borrego *et al.*, 2005; Aubert *et al.*, 2006; Kylander *et al.*, 2007).

Le calcul des rapports entre les lithophiles et les autres éléments est souvent utilisé pour isoler la part des sources atmosphériques, détritiques et anthropiques. Les métaux sont considérés comme des marqueurs de la teneur et de l'origine de la matière minérale bien que le cuivre (Cu) et surtout le zinc (Zn) soient très utilisés par les plantes (Shotyk *et al.*, 2002) et possèdent des sources anthropiques comme pour le plomb (Aubert *et al.*, 2006; Zhang, 2006). Ces trois métaux peuvent donc aussi être utilisés pour les études sur sols pollués récemment ou non en particulier le plomb (Pb) (Glooschenko *et al.*, 1986; Monna *et al.*, 1995; Delmas-Gadras, 2000; Li *et al.*, 2001; Martínez Cortizas *et al.*, 2002b; Mighall *et al.*, 2002) couplés parfois avec le cadmium (Cd) (Labanowski *et al.*, 2008) et le mercure (Hg) (Shotyk *et al.*, 2005).

L'interprétation des données élémentaires dépend grandement du site d'étude et de son environnement, il est quasiment impossible d'expliquer succinctement les processus liés à chaque élément. Ceux-ci seront abordés dans le chapitre réservé aux résultats.

---

<sup>13</sup> Font partie des Terres rares, par numéro atomique croissant : lanthane (La), cérium (Ce), praséodyme (Pr), néodyme (Nd), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb), lutétium (Lu).

Une publication de Richard Bindler propose néanmoins un tour d’horizon assez complet sur l’utilisation et les limites de la géochimie élémentaire sur les tourbières à l’heure actuelle (Bindler, 2006). L’auteur s’interroge en particulier sur les méthodes de datations employées (différence de résultat entre méthode par radiocarbone et par  $^{210}\text{Pb}$ , un élément intermédiaire dans la chaîne de désintégration de  $^{238}\text{U}$  (pour en savoir plus, voir (Shotyk *et al.*, 1996)), sur la représentativité d’une tourbière entière par un prélèvement unique, ainsi que sur l’impact de la diagenèse sur l’enregistrement géochimique. Ce dernier paramètre reste à débattre mais il semblerait logique qu’il affecte préférentiellement, voire exclusivement, les éléments liés à la matière organique *i.e.* bien sur le carbone et d’autres éléments qui y sont liés comme le mercure (Hg). Quant au prélèvement unique, il semblerait que sa représentativité soit relativement bonne (Novak *et al.*, 2008) suivant les éléments observés mais un doublon peut s’avérer utile, surtout si la tourbière a été exploitée et que sa partie supérieure manque (Farmer *et al.*, 2006).

- Géochimie isotopique

L’abondance isotopique de certains éléments présente également un intérêt en géochimie environnementale, par exemple : l’oxygène (Stuiver and Grootes, 2000; Ortiz *et al.*, 2006), l’azote (Jones *et al.*, 2010), le carbone (Frank *et al.*, 2004), la série U-Th-Pb, etc. Seul le plomb et ses variations isotopiques ayant été mesurés dans cette étude, nous n’aborderons pas les autres éléments ici.

Le plomb est un élément métallique ubiquiste et possède quatre isotopes stables. Un seul est non radiogénique : le  $^{204}\text{Pb}$ . Son abondance est donc stable depuis la formation de la Terre. Les trois isotopes radiogéniques  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$  sont respectivement issus de la désintégration, de  $^{238}\text{U}$ , de  $^{235}\text{U}$  et du  $^{232}\text{Th}$ . Un échantillon de plomb commun contient :  $\sim 52,4\%$  de  $^{208}\text{Pb}$  +  $\sim 24,1\%$  de  $^{206}\text{Pb}$  +  $\sim 22,1\%$  de  $^{207}\text{Pb}$  +  $\sim 1,4\%$  de  $^{204}\text{Pb}$  (Monna *et al.*, 1998). La composition isotopique du plomb est généralement exprimée par les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . L’abondance du  $^{207}\text{Pb}$  a relativement peu changé au cours du temps récent comparativement au  $^{206}\text{Pb}$  à cause de la période de demi-vie beaucoup plus réduite de  $^{235}\text{U}$  par rapport à  $^{238}\text{U}$ , ce qui fait ce dernier est encore largement présent à la surface de la Terre. Lors de la formation d’un gisement de galène (PbS), la composition isotopique du plomb est gelée puisque la galène n’intègre ni U ni Th. Les gisements de plomb les plus anciens possèdent généralement un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  faible (entre 1,06 et 1,10) comparativement aux gisements plus récents ( $>1,18$ ), plus riches en éléments radiogéniques (Komárek *et al.*, 2008). Le plomb

étant ubiquiste, il se retrouve associé à de nombreux matériaux utilisés par l'homme au cours de son histoire. N'étant pas affecté de façon mesurable par les processus de fractionnement liés aux processus industriels ou biologiques, la signature isotopique en plomb initiale se conserve et est largement utilisée en environnement comme traceur d'origine (Grousset *et al.*, 1999; Weiss *et al.*, 1999; Monna *et al.*, 2000b; Shotyk *et al.*, 2000; Alfonso *et al.*, 2001; Martínez Cortizas *et al.*, 2002a; Bindler *et al.*, 2004; Monna *et al.*, 2004; Kylander *et al.*, 2005; Ettler *et al.*, 2006; Mihaljevic *et al.*, 2006; Fernandez *et al.*, 2008). En Europe de l'ouest, le signal naturel présente généralement un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  variant entre 1,195 et 1,275 (Dunlap *et al.*, 1999). En France, ce rapport varie le plus souvent entre 1,195 et 1,22 (Monna *et al.*, 2000a).

Une publication très complète détaille l'utilisation des isotopes du plomb en sciences de l'environnement (Komárek *et al.*, 2008). Ce travail expose tous les processus menant aux différentes sources anthropiques et à leur enregistrement dans divers réservoirs dont les tourbières. L'auteur compare également les deux grands types de spectrométrie de masse utilisés i.e. par ionisation thermique (TIMS) ou par torche à plasma (ICP-MS). La méthode TIMS est très performante mais lourde et coûteuse. Elle implique la séparation systématique du plomb de sa matrice, généralement sur résine échangeuse d'ions, ce qui allonge le processus de préparation et limite le nombre d'échantillons. En sciences environnementales, la méthode par ICP-MS permet la mesure de nombreux échantillons, ce qui compense la perte de précision par un nombre d'échantillons mesurés plus grand.

Afin de ne pas alourdir le manuscrit, le principe de fonctionnement des appareils utilisés pour la réalisation des analyses géochimiques sont présentés dans l'Annexe 2.

## Conclusion

Cette étude a pour but principal de déterminer la pertinence d'un nouveau traceur environnemental, encore jamais appliqué aux études sur tourbe : la minéralogie magnétique et ses variations.

Afin de vérifier cette pertinence, le protocole devra comporter deux parties principales:

### *1- Etude du signal magnétique :*

L'application des techniques de mesures du signal magnétique dans la tourbe impose de nombreuses contraintes et vérifications préliminaires, tant au niveau des techniques possibles que de leur mise en place (conservation, pollutions diverses, etc.). Une fois les vérifications nécessaires réalisées, les mesures seront réalisées en deux phases *i.e.* :

A. Mesures fines de certains échantillons choisis (pilotes) afin de déterminer les paliers d'aimantation les plus pertinents et d'établir un protocole de mesure rapide et fiable permettant des mesures à grande échelle.

B. Application du protocole rapide à tout le reste des échantillons.

Enfin, les teneurs en eau, matière organique et matière minérale seront mesurées sur l'ensemble des échantillons.

### *2- Etude multi-traceurs:*

Cette partie du protocole consistera en un ensemble d'analyses diverses ayant pour but le calage chronologique spatial et temporel des fluctuations observées ainsi que la détermination des variations environnementales ayant été enregistrées conjointement avec le signal magnétique. Les techniques employées (datations au radiocarbone, géochimie élémentaire et isotopiques, etc.) sont parmi les plus employées depuis les dernières décennies pour la reconstitution paléoenvironnementale à partir de carottes de tourbe.

Au final, tous les résultats obtenus seront mis en relation afin d'estimer la liaison entre changements environnementaux et fluctuations du signal magnétique.

PARTIE III : ETUDE DE CAS ; LE MARAIS DE  
LA TRÉZENNE (17)





## Introduction

Cette dernière partie est consacrée à l'étude du marais de la Trézence à travers l'application de l'approche méthodologique explicité dans la partie précédente.

Le mode et lieu de prélèvement des carottes sur le terrain ainsi que la préparation spécifique des échantillons pour chaque technique employée seront d'abord expliqués.

Le contrôle qualité des analyses du signal magnétique, réalisé conjointement à la mise en place du protocole d'étude, a été décrit dans le 1<sup>er</sup> Chapitre de la Partie II. Seuls les contrôles mis en place pour garantir la bonne qualité des analyses géochimiques seront donc abordés ici.

Les résultats analytiques seront ensuite décrits en trois phases :

- Analyses prospectives en puits, sur carottes et sur échantillons tassés/non tassés des variations enregistrées au sein de la tourbière
- Description de l'histoire de la tourbière et des variations environnementales associées à travers les résultats des analyses géochimiques (éléments, isotopes, datations radiocarbone).
- Etude des variations de la minéralogie magnétique à travers l'étude de l'aimantation rémanente des échantillons.

Enfin, l'ensemble des résultats sera synthétisé dans un dernier chapitre permettant de déterminer si les variations de minéralogie magnétique peuvent être mises en relation avec les changements environnementaux.



## CHAPITRE 1. PRÉPARATION ET CONTRÔLE DES ANALYSES

Nous avons vu dans la partie précédente que plusieurs techniques, chacune donnant un éclairage différent sur les variations environnementales enregistrées sur le site d'étude à travers un paramètre particulier, doivent être mises en œuvre conjointement pour mener à bien notre étude. Certaines techniques, en particulier celles permettant l'analyse géochimique et isotopique des tourbes nécessitent une préparation particulière, c'est pourquoi les mesures de signal magnétique et les mesures géochimiques au sens large ont été réalisées sur des prélèvements différents mais prélevés sur la même tranche stratigraphique et au même moment afin de garantir un contrôle strict de leur identité.

Ce chapitre est consacré à toute la phase préparatoire précédant la phase de mesure, du prélèvement des carottes de tourbe sur le terrain jusqu'à la réalisation des échantillons pour chaque technique envisagée. Certains résultats (datations radiocarbone), qui auraient alourdi les parties suivantes, sont également présentés.

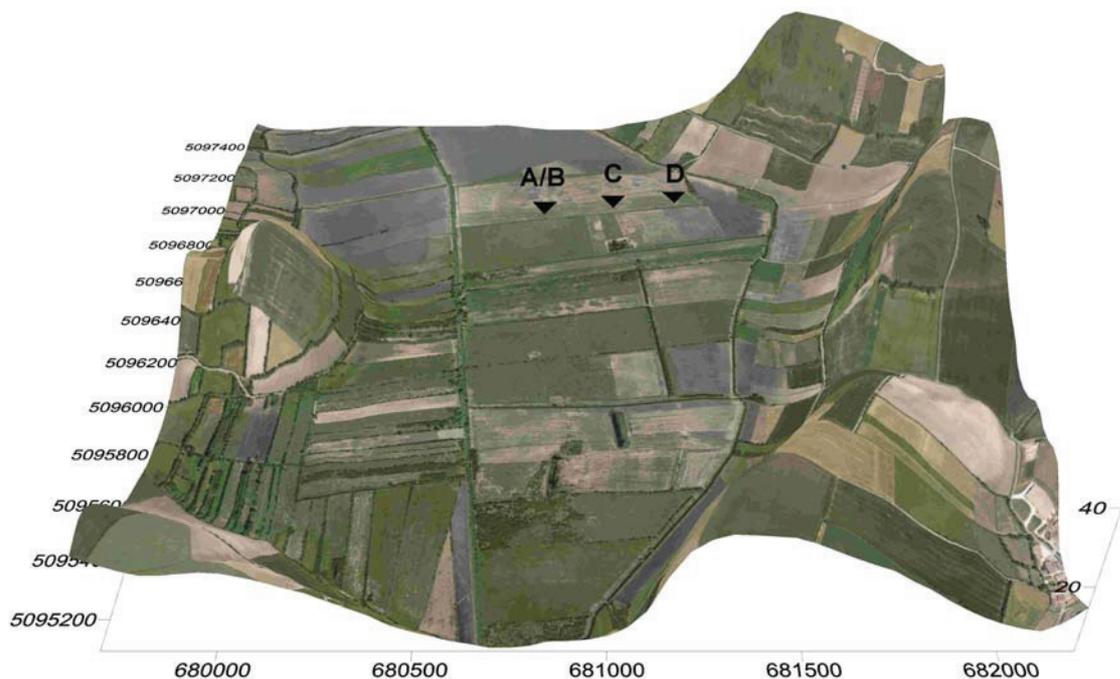
### 1.1 Prélèvements des carottes

Le choix du ou des points de carottage a autant d'importance que le choix du site d'étude et dépend de l'objectif recherché. En ce qui nous concerne, il était important de mettre en place un protocole de carottage permettant une vision globale de la tourbière tant sur le plan spatial que temporel. Suivant la forme du bassin et le mode de remplissage, le temps d'enregistrement peut être plus important des bords vers le centre de la tourbière. Le protocole le plus pertinent consiste donc en des prélèvements multiples réalisés du centre vers l'extérieur du bassin.

Une campagne de prospection géophysique (conductivité électrique et signal en phase) préalable au carottage (printemps 2006) a en effet permis d'identifier une zone profonde du bassin aux abords du canal Sainte Julienne, dans la moitié Nord du bassin à l'aplomb de l'angle droit du versant Est (Camus, 2008). La conductivité électrique y atteint un maximum de 140 mS/m, ce qui correspond à une épaisseur de tourbe d'environ 3 m au plus profond. Ce

même paramètre semble également démontrer une baisse d'épaisseur de la tourbe du centre du bassin vers ses limites externes.

Trois sites de carottage ont donc été défini<sup>14</sup> selon une radiale du centre vers l'Est (Figure 38) afin d'étudier la dynamique de dépôt au sein du bassin versant. Au point central, deux carottes *i.e.* A et B ont été réalisées en jumeau avec un décalage vertical de 0,5 m (1/2 tronçon) afin de garantir un bon recouvrement des segments. L'enregistrement obtenu sera donc continu car non perturbé par la reprise de carottage entre deux tronçons successifs.



**Figure 38: Représentation 3D du marais de la Trézence et des points de carottage associés au nom des carottes correspondantes**

(Sources: photo = BD ortho IGN, données MNT =BD alti. IGN)

Au final, quatre carottes (A/B, C et D ; voir Figure 4) ont été prélevées en sept tronçons de tourbe hémicylindriques de 1m de long et 10 cm de diamètre à l'aide du carottier mécanique à chenille de type russe du laboratoire Chrono-écologie UMR6565 (Besançon)<sup>15</sup>. Les carottes ont été nommées en fonction de l'endroit du prélèvement (Tableau 4), et toutes sauf la D ont

<sup>14</sup> La campagne de prospection géophysique ainsi que le prélèvement des carottes ont été réalisés avant mon recrutement au sein de l'équipe de La Rochelle.

<sup>15</sup> La phase de carottage a été réalisée par Didier Galop, Hervé Richard, Boris Vannière, François Lévêque, Vivien Mathé et Adrien Camus en Juin 2006.

été obtenues en 2 fois successives (tronçons a et b). Les carottes A et B étant éloignées de quelques centimètres, elles correspondent au même point GPS.

Les carottes B, C et D montrent, à des profondeurs différentes, la zone de transition entre la partie argilo-calcaire de fond de bassin de couleur grise à ocre et la partie supérieure tourbeuse. L'ensemble A/B montre une épaisseur de tourbe de près de 2 m, ce qui assure un temps d'enregistrement plus long sur A/B que sur le reste des carottes. L'ensemble des analyses a donc été réalisé d'abord sur ce couple de carottes puis certaines ont été étendues aux autres.

Les tronçons de chaque carotte ont été placés dans des gouttières rigides et emballés le plus hermétiquement possible et conservé en chambre froide (température  $\sim +4^{\circ}\text{C}$ ). Mise à part une ouverture de l'emballage afin de réaliser les analyses de densité à Chambéry, les carottes n'ont pas été déplacées ni ouvertes jusqu'au début de la phase de préparation des échantillons.

Carotte	Coordonnées GPS (UTM30 WGS84)		Tronçon	Profondeur (cm)
	X	Y		
A	680797,58	5096980,06	a	0 à 100
			b	100 à 200
B	680797,58	5096980,06	a	50 à 150
			b	135 à 235
C	681040,44	5097017,31	a	0 à 100
			b	85 à 185
D	681258,41	5097045,15	-	0 à 100

**Tableau 4: Nomenclature et coordonnées GPS (système UTM30 WGS84) des carottes prélevées.**

## 1.2 Préparation des échantillons

### 1.2.1 Pollens

Une trentaine d'échantillons cylindriques (diamètre  $\sim$  1cm) ont été prélevés le long de la carotte A/B en 2007. Les analyses palynologiques ont alors été confiées à Didier Galop (Professeur, UMR6565 CNRS, Université de Besançon). Les résultats se font toujours attendre...

### 1.2.2 Géochimie

#### 1.2.2.1. *Prélèvement des échantillons*

Les analyses géochimiques devant se porter sur les carottes les mieux conservées et ayant la plus grande résolution temporelle potentielle de signal environnemental, seules les carottes A (tronçons a et b) et B (tronçons a et b) ont été sélectionnées. L'ensemble des tronçons des carottes A et B a été échantillonné en continu tous les 2 cm en blocs de 2 à 5 g en laissant un intervalle de quelques millimètres entre le volume prélevé et ceux correspondant aux échantillons précédents et suivants. Puisque le but final est d'avoir une bonne vision de l'ensemble du remplissage, les échantillons choisis pour les mesures ont été répartis régulièrement le long de la carotte, comme c'est le cas dans de nombreuses études (Martínez Cortizas *et al.*, 2002a; Mihaljevic *et al.*, 2006; Kylander *et al.*, 2007; Zaccone *et al.*, 2007; Muller *et al.*, 2008). L'ensemble du processus de préparation des échantillons, de leur prélèvement sur les carottes à leur mise en solution (hors passage en étuve) a été réalisé dans la salle blanche du Centre Commun d'Analyse (CCA), Université de La Rochelle.

Les concentrations en éléments métalliques étant du domaine des traces ( $\mu\text{g/g}$ ) dans les tourbes, il était très important de ne pas polluer le signal naturel lors de l'échantillonnage (Baize and Tercé, 2002). Des spatules en inox gainées de Téflon® ont donc été utilisées pour découper la tourbe. Les spatules ont été passées à l'acide nitrique dilué ( $\text{HNO}_3$  à 10%), rincées à l'eau milliQ et séchées entre chaque prélèvement pour éviter toute pollution inter échantillons. La surface en contact avec l'air et le plastique d'emballage de la carotte a été grattée avant les prélèvements et ceux-ci ont été fait le plus au centre de la carotte afin d'éviter les zones d'influence de l'air. Les cubes de tourbe ont ensuite été placés dans des piluliers hermétiques marqués en plexiglas préalablement nettoyés par bain acide ( $\text{HNO}_3$  à

10%) pendant 4 jours, plongés dans un bain d'eau milliQ pendant la même durée puis rincés à l'eau milliQ, séchés et pesés en salle blanche. La tourbe a été prélevée en l'état c'est à dire humide.

### *1.2.2.2. Préparation des solutions*

Les analyses par ICP-AES et Q-ICP-MS induisent une nébulisation des échantillons, ce qui impose la mise en solution des échantillons. Celle-ci s'est déroulée en plusieurs étapes :

- Mise à sec : Les échantillons ont tous été séchés dans leurs piluliers en étuve à 60°C pendant 24h.

- Broyage : Afin de faciliter leur mise en solution, tous les échantillons secs ont été individuellement broyés à la main dans un mortier en Agathe après leur séchage en étuve. Entre chaque échantillon, mortier et pilon ont été rincés à l'eau milliQ, essuyés, rincés à l'acide nitrique dilué ( $\text{HNO}_3$  à 10%) puis à l'eau milliQ et enfin séchés. Les poudres ont été placées dans des béchers neufs préalablement nettoyés à l'acide nitrique dilué ( $\text{HNO}_3$  à 10%), rincés à l'eau milliQ et séchés en salle blanche.

- Mise en solution : Les minéralisations d'environ 60 mg de poudre d'échantillon ont été effectuées dans des béchers en téflon (PTFE, Savilex®) préalablement nettoyés à l'acétone puis par un bain d'eau régale (2/3  $\text{HCl}$ + 1/3  $\text{HNO}_3$ ) à chaud (~100°C) pendant 24h. Après un double rinçage à l'eau milliQ, une mise en eau à chaud pendant deux jours et un dernier double rinçage, les béchers sont séchés sous cellophane.

La matière organique étant difficile à dissoudre, les poudres ont été attaquées par un mélange acide (1 mL  $\text{HNO}_3$  + 2 mL  $\text{HCl}$ + 1 mL  $\text{HF}$ ) (Merck suprapur) à chaud (~100°C) pendant 24 h. L'acide fluorhydrique est très corrosif et risquait d'altérer les instruments d'analyse : les poudres ont donc été mises à sec puis reprises dans 1 mL d' $\text{HNO}_3$  à chaud pendant 24 h. Les solutions destinées à la mesure ont été diluées pour obtenir une concentration en sels dissous inférieure à 1 g/L.

En plus du mode de préparation, le bon étalonnage et la stabilité de l'appareil de mesure doivent également faire l'objet d'un contrôle strict. La réalisation des contrôles successifs se fait à travers la préparation de :

- Blancs : Certains ont subi tout le mode de préparation des échantillons, d'autres blancs ont été préparés juste avant la phase de mesure afin de contrôler l'environnement et l'appareil de mesure.

- Standards : matériaux de référence dont la composition est connue et garantie par le fournisseur. La nature du ou des standards est choisie en fonction du matériel à analyser. Pour des analyses sur des tourbes, le standard doit être de nature organique pour présenter une composition proche de celle de la tourbe. Nous avons utilisé un standard constitué de poudre de feuille de pêche : NIST 1547.

- Doublons : Trois échantillons de poudre ont été mis en solution deux fois de manière totalement séparée et trois solutions d'échantillon ont été mesurées deux fois afin de vérifier à la fois la répétabilité des mesures et celle du mode de préparation.

### 1.2.3 Magnétisme

Les analyses ont été effectuées sur des échantillons différents de ceux utilisés pour les mesures géochimiques mais prélevés rigoureusement à la même profondeur. Les échantillons ont été prélevés en continu avec un pas de 2 cm, sur l'ensemble des carottes i.e. A, B, C et D. La surface de transition entre deux prélèvements a été retirée afin d'éviter toute contamination inter-échantillon. Le matériel a été extrait à l'aide de spatules en inox nettoyées à l'acide nitrique dilué ( $\text{HNO}_3$  à 10 %) puis rincées et séchées entre chaque prélèvements afin d'éviter les pollutions entre échantillon. Les échantillons ont été préparés en **tassant** la tourbe au maximum dans des boîtes plastiques de 8 cm<sup>3</sup> (volume interne : 6,86 cm<sup>3</sup>) préalablement testées et choisies parmi les plus neutres du point de vue magnétique (*cf.* Partie II –Chapitre 1). Le tassement du matériel a pour but d'amplifier le signal magnétique des tourbes, naturellement très faible et d'augmenter le rapport signal/bruit lors de la phase de mesure. Le volume prélevé varie suivant les échantillons et leur teneur en matière minérale mais tout le matériel utilisé pour le remplissage de la boîte a été rigoureusement prélevé dans les 2 cm correspondant à l'échantillon. Du fait du tassement, la teneur en eau finale des échantillons ne correspond plus à celle de la carotte de tourbe. Par contre, le rapport matière organique/matière minérale (MO/Mmin) devrait rester inchangé. Les échantillons n'ont pu être séchés du fait du trop grand risque de modification du signal magnétique originel sous l'effet de la température. Les mesures ont donc été effectuées sur du matériel **humide**.

La présence de cristaux de gypse (sulfate de calcium dihydrate ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sur la surface aérée des carottes laisse présager la présence de sulfure de fer (type pyrite) à l'intérieur de la matière prélevée, la présence d'oxygène permettant l'oxydation des sulfures en sulfate. Les processus de formation de sulfure en milieu organique ont été résumés dans la Partie I- Chapitre 3.2.2. Processus biochimiques.

## 1.3 Contrôle

Les contrôles successifs permettant de déterminer la qualité des mesures des paramètres magnétiques ont été longuement détaillés lors de la phase préparatoire au protocole de mesure. Cette partie est donc axée sur les contrôles visant à déterminer la bonne qualité des analyses géochimiques. La réalisation d'analyses géochimiques nécessite en effet la prise en compte de nombreux paramètres susceptibles d'être source de pollution entre le prélèvement des carottes et la mesure des solutions après minéralisation. Pendant les analyses, toute erreur instrumentale peut induire un biais dommageable à la pertinence des mesures. Les contrôles sont donc de trois sortes : contrôle du matériel étudié, contrôle du protocole utilisé et contrôle des données.

### 1.3.1 Maturation de la matière organique (MO)

Les tourbières sont des milieux particuliers dans lesquels la matière organique est relativement préservée. Suivant le type de tourbière et les conditions qui y règnent, le degré de minéralisation peut cependant varier très notablement (*cf.* Partie I-Chapitre 2). Une MO trop décomposée ne sera plus représentative des conditions environnementales dans lesquelles les plantes qui la composent ont vécu. L'état de maturation de la matière organique est donc le premier paramètre à déterminer pour l'interprétation d'analyses géochimiques sur des tourbes. Plus le degré de maturation/décomposition de la MO est élevé, plus le rapport C/N sera faible (Bindler, 2006). La valeur critique du rapport C/N est estimée aux environs de 17 pour les dépôts très organiques.

Des échantillons spécifiques ont été prélevés en même temps que ceux destinés aux analyses magnétiques et géochimiques, puis analysés au Service Central d'Analyse (SCA) basé à Solaize (69). Le mode opératoire par analyseur élémentaire CHN comprend la combustion à 1050°C sous environnement He+O<sub>2</sub> de quelques mg de poudre d'échantillon. Carbone et azote s'associent à l'oxygène ambiant pour devenir CO<sub>2</sub> et N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Les oxydes d'azote sont réduits à 450°C en N<sub>2</sub> sur plaque de cuivre. N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> sont ensuite séparés sur colonne chromatographique et mesurés par un catharomètre.

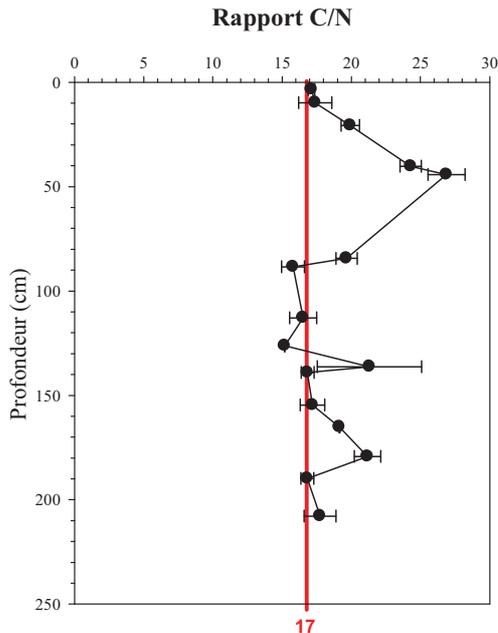


Figure 39 : Variation du rapport C/N dans la carotte A/B en fonction de la profondeur (cm)

Le rapport C/N mesuré dans les échantillons varie entre 15,2 et 27,1 avec une moyenne à 18,6 (Figure 39).

Les rapports les plus élevés i.e. supérieurs à 20 sont situés entre 40 cm et 80 cm de profondeur.

Seules trois valeurs entre 80 cm et 130 cm de profondeur sont légèrement inférieures à 17.

La conservation de la matière organique au sein de la carotte A/B peut donc être considérée comme satisfaisante. La composition chimique et isotopique sera révélatrice de celle des plantes au cours de leur vie.

### 1.3.2 Contrôle qualité des analyses géochimiques

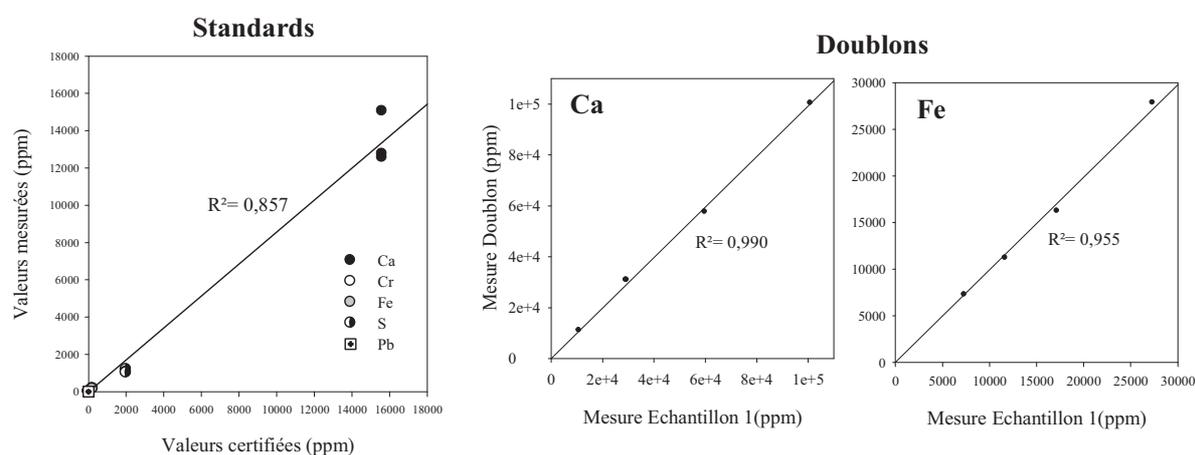
#### 1.3.2.1. Analyses élémentaires

Certains éléments ont été mesurés par ICP-AES (LISA, Université de Jussieu, Paris VII) *i.e.* sodium (Na), potassium (K), magnésium (Mg), calcium (Ca), strontium (Sr), barium (Ba), titane (Ti), chrome (Cr), manganèse (Mn), fer (Fe), aluminium (Al), nickel (Ni), phosphore (P), lithium (Li) et soufre (S). D'autres ont été mesurés par ICP-MS au CCA de l'Université de La Rochelle : cuivre (Cu), zinc (Zn), argent (Ag), cadmium (Cd), lanthane (La), plomb (Pb), bismuth (Bi) et uranium (U).

La fiabilité et la répétabilité des mesures ont été contrôlées à travers l'analyse de blancs, de standards et de doublons. La variabilité des blancs permet d'établir la limite de détermination pour chaque élément ( $DD_{\text{poudre}}$ ). Le mode de calcul est expliqué dans l'Annexe 2.

En confrontant valeurs certifiées et valeurs mesurées des standards, il est possible de déterminer la bonne qualité de l'analyse ainsi que la marge d'erreur analytique et d'assurer la comparabilité de cette étude par rapport à d'autres réalisées ailleurs. La répétabilité des mesures a été contrôlée en préparant et/ou en analysant plusieurs fois le même échantillon de poudre de tourbe (doublon). L'ordre de grandeur des valeurs dans les échantillons est très largement supérieur à celui des standards, ce qui renforce probablement la précision des mesures.

Le tableau 5 résume les résultats obtenus pour les éléments majeurs et quelques éléments traces. Les valeurs certifiées et les valeurs mesurées sur le standard sont très bien corrélées ( $R^2=0,857$ ). Il en va de même pour les mesures de doublons (Figure 40). La fiabilité et la répétabilité des mesures de concentrations élémentaires sont donc vérifiées.



**Figure 40 : Confrontation des résultats obtenus (ppm) pour les standards (Valeurs certifiées/ mesurées sur Ca, Cr, Fe, S et Pb) et les doublons sur le calcium (Ca) et le chrome (Cr)**

A partir d'un certain seuil, les mesures de concentrations du calcium (Ca) ont été complétées par calcimétrie manuelle<sup>16</sup> pour palier à un problème de saturation de l'appareil lors des mesures par spectrométrie. La masse de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) dans les échantillons sera ensuite calculée à partir de sa masse moléculaire et des concentrations en Ca, en supposant que l'ensemble du calcium est sous forme de carbonate.

<sup>16</sup> Voir Annexe 3

	Mg	Ca	Sr	Ba	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Al	Cu*	Zn*	Pb*	P	Li	S	U*	Bi*	La*
DD <sub>poudre</sub>	4,5	90,75	0,3	0,102	1,7	0,06	0,03	0,102	16,4	14,3	1,6	3,8	0,04	0,72	0,024	18,1	0,004	0,00	0,01
<b>Standard</b>																			
<i>NIST 1547</i>																			
	certifié	15600	53	124	Inc.	0,37	1	98	218	249	3,7	17,9	0,87	1370	Inc.	2000	0,015	Inc.	9
	mesuré	15040	58,5	117	24	0,4	0,9	88	177	276	6,98	21,3	0,67	1125	0,2	1189	0,026	0,023	7,3
	b	4085	51,5	103	23,5	0,4	0,9	82	152	243	3,8	17,3	0,65	1041	0,1	1056	0,014	0,008	7,3
	b	4140	50,4	102	22	0,4	1,1	79	144	241	3,8	21,9	0,75	1002	0,1	1019	0,0096	0,008	7,1
<b>Doublons</b>																			
A2	3514	101050	262	64	822	39,6	20,2	130	13820	4765	nm	nm	nm	850	19,9	5455	nm	nm	nm
A2**	3500	100320	261	63	820,5	39,4	20,0	127	9900	4710	nm	nm	nm	878	19,3	5484	nm	nm	nm
A25	4402	59903	350	35	626	33,2	16,2	16,9	7333	15720	nm	nm	nm	456	12	10440	nm	nm	nm
A25b	4240	57544	353	33	600	31,5	16,2	17,0	7238	13500	nm	nm	nm	437	11	10644	nm	nm	nm
A93	3105	10917	112	80	1554	60,8	37,6	47,8	27330	22500	nm	nm	nm	373	24,4	31315	nm	nm	nm
A93**	3138	10985	113	79,5	1570	60,2	37,2	47,5	27830	22850	nm	nm	nm	388	24	31240	nm	nm	nm
B19	3137	29111	157	18,7	246	36,6	6,7	9,1	11678	4405	30	18	1,6	340	2,8	18450	8,6	0,042	1,9
B19b	2713	30804	188	16,3	232	34,1	6,5	8,8	11186	5134	31,5	24,3	1,7	360	2,7	21780	8,2	0,041	1,9
B74	4470	29406	203	75	1100	47,3	25,0	56	17200	12810	20,5	78	6,5	558	15,5	22090	5,1	0,087	3,7
B74b	4720	30760	214	64	1019	44,1	24,6	50	16200	10140	20,1	87,5	6,4	514	11,6	20935	5,1	0,090	4,9

\*Éléments mesurés par ICP-MS

\*\*Même solution mesurée une seconde fois ; b = doublon *i.e.* même poudre mais préparation séparée

Inc.= inconnu; nm= non mesuré

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des mesures de contrôle des analyses par ICP-AES et ICP-MS

### 1.3.2.2. Analyses isotopiques : isotopes du plomb

La faible concentration en plomb de la plupart des échantillons a induit la préparation de nouvelles solutions par séparation sur colonne par résine échangeuse d'ions (*cf.* Annexe 2) afin de limiter au maximum les effets de matrice et ainsi assurer la sensibilité et la reproductibilité des données (Monna *et al.*, 2000b). Le contrôle des mesures a été effectué par la mesure de blancs et d'un standard de plomb pur (NBS 981). La stabilité instrumentale a également été testée grâce à un standard mesuré avant et après le passage de cinq échantillons de tourbe. Les données brutes ont ensuite été recalculées en fonction de l'écart des valeurs de standard mesurées par rapport aux valeurs certifiées entre chaque série de mesure d'échantillon (Bracketing). Une dernière vérification a été faite avec des doublons (Tableau 6), dont deux échantillons prélevés à la même profondeur mais sur chacune des carottes jumelles A et B : A96 et B69. Les données sont exprimées en rapports d'abondances isotopiques, *i.e.*  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ <sup>17</sup>.

	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	
<b>B69</b>	1,197	+/- 0,004	2,054	+/- 0,008
<b>A96</b>	1,200	+/- 0,003	2,045	+/- 0,007
<b>B74</b>	1,198	+/- 0,004	2,054	+/- 0,008
<b>B74bis</b>	1,198	+/- 0,006	2,052	+/- 0,009

**Tableau 6 : Doublons à +/- 95% de confiance après correction du biais par bracketing.**

Les valeurs obtenues démontrent que l'analyse isotopique est reproductible aux marges d'erreurs près.

<sup>17</sup> Le  $^{204}\text{Pb}$  n'a pas été mesuré en raison de sa faible abondance.



## CHAPITRE 2. RÉSULTATS

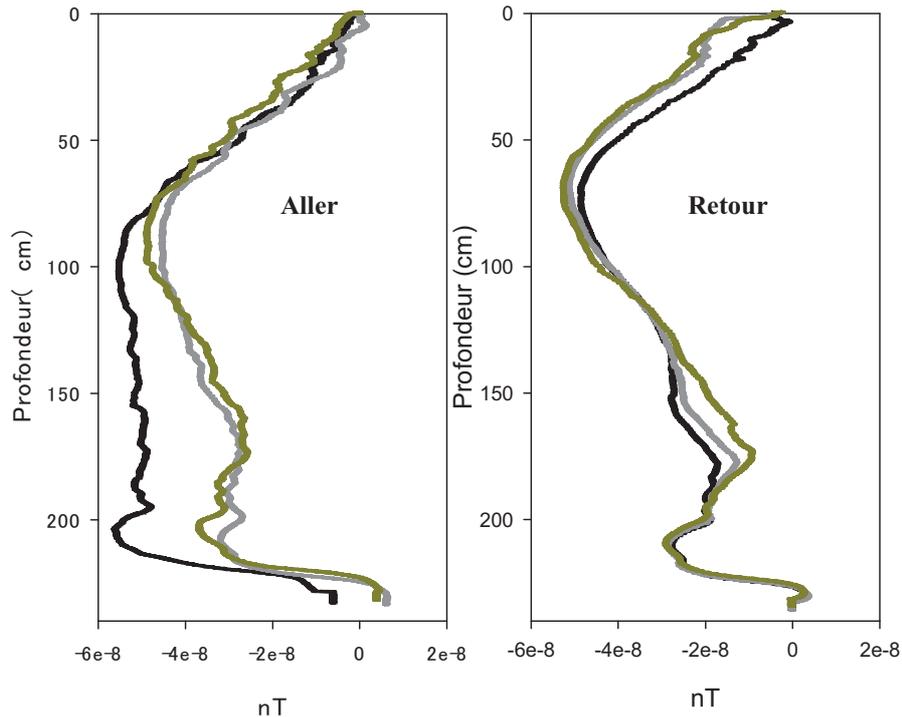
### 2.1 Analyses préliminaires/prospectives

Les analyses magnétiques utilisant des méthodes non destructrices ont été réalisées directement dans la tourbière quelques jours après le carottage par Didier Galop, Hervé Richard, Boris Vannière, François Lévêque, Vivien Mathé et Adrien Camus (diagraphie magnétique) ou sur les carottes une fois celles-ci prélevées (densité  $\gamma$  sur banc de mesure SEDILOG du laboratoire Chrono-environnement, UMR 6249, Besançon) par F. Lévêque.

#### 2.1.1 En puits

Les mesures de diagraphie ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre Flux Gate tri-axe (sonde Bartington MAG03-MCL-70 $\mu$ T, Datalogger STL DLM24) dans un puits creusé proche de l'endroit du prélèvement des carottes A/B, le 21 Juin 2006. Les parois ont été maintenues à l'aide d'un tube en PVC de diamètre interne 44 mm. La sonde (de 25,4 mm de diamètre pour une longueur avec la connectique de l'ordre de 220 mm de long) a été glissée au fond du puits et remontée trois fois afin de mesurer in-situ la répétabilité du signal magnétique de la surface à la base de la tourbière. L'appareil a été réglé pour prendre 527,009 mesures par secondes afin de ne pas avoir d'interférences avec les harmoniques du 50 Hz des sources électriques du secteur. Les allers et les retours sont représentés séparément sur la figure 41.

La tendance générale des variations est assez semblable mais des différences notables sont présentes. Ces différences trouvent leur origine à la fois dans les imperfections de la chaîne d'acquisition des mesures mais aussi dans les défauts du dispositif de diagraphie. En effet, le capteur tri-axe utilisé présente des erreurs d'orthogonalité entre les 3 axes, d'intercalibration et de zéro instrumental pour chaque capteur. Ces erreurs peuvent être corrigées selon un protocole adapté (Munsch *et al.*, 2007) mais le matériel utilisé n'assure pas de mesures synchrones sur chaque axe. Ce problème technique n'est pas résolu, ce qui ne nous a pas encore permis de faire la correction.



**Figure 41 : Variations de l'intensité du champ magnétique (nT) par rapport à la valeur de surface en fonction de la profondeur (cm) mesurées en puits dans le marais de la Trézence.**

Mesure 1 en noir, mesure 2 en gris, mesure 3 en jaune.

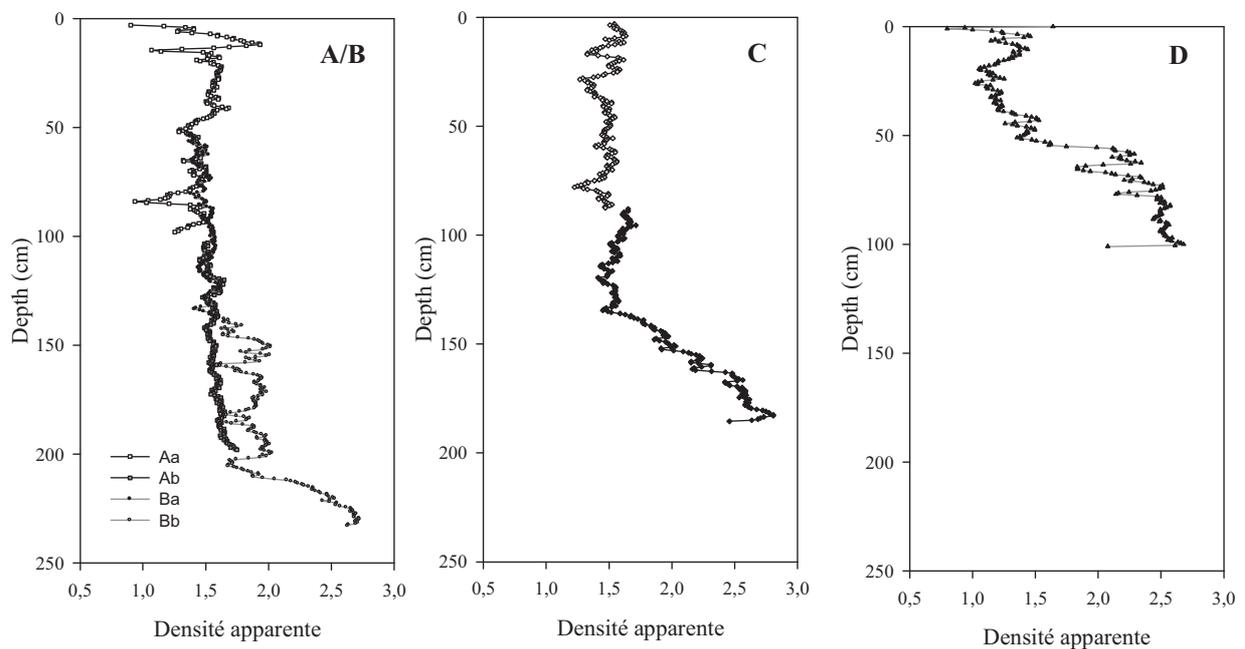
Les différences observées sont donc produites par de légers changements d'orientation du capteur par rapport à l'axe du tube (inclinaison) mais aussi en rotation à l'intérieur du tube. De plus, la profondeur est contrôlée par une estimation de la longueur du câble portant la sonde qui conserve une déformation liée à son enroulage pour le transport/stockage. Le câble apparaît donc plus (remonté) ou moins (descente) étiré. La déformation s'atténuant au cours de l'expérimentation, les signaux sont d'autant plus proches de la réalité que l'acquisition est faite en fin de manipulation.

Trois zones principales sont visibles sur les allers comme sur les retours :

- une partie basale entre le fond et environ 2 m de profondeur présentant un très fort gradient qui témoigne d'un passage entre des matériaux fortement à faiblement magnétiques du fond vers la surface.
- une partie centrale entre 2 m et 70 cm présentant un gradient plus faible : le matériau est relativement homogène.
- une partie sommitale de 70 cm à la surface montrant un gradient très fort : passage de matériaux faiblement à plus fortement magnétiques au sommet de la carotte.

### 2.1.2 Sur carotte

Les mesures réalisées avec le SEDILOG situé à Chambéry du laboratoire Chrono-Environnement de l'Université de Franche-Comté (Besançon), ont été limitées à l'estimation de la densité apparente par atténuation du rayonnement  $\gamma$ . La mesure de resistivité électrique est biaisée du fait que les carottes présentaient un état de dessèchement variable tandis que le capteur de susceptibilité magnétique n'a pas une sensibilité suffisante pour étudier les variations présentées par des matériaux très faiblement magnétiques. Les résultats de la densité apparente sont présentés à la figure 42.



**Figure 42 Variations de la densité apparente (sans dimension) en fonction de la profondeur (cm) mesurées sur les carottes A/B, C et D.**

L'essai a été relativement concluant sur les parties argileuses des carottes mais n'a pas permis d'apporter d'indications satisfaisantes autres que celles déjà accessibles par observation visuelle. En effet, les parties tourbeuses, qui représentent les zones les plus importantes pour notre étude, se sont avérées trop meubles. Le capteur de pression qui sert à estimer l'épaisseur de matériaux pour normaliser l'atténuation du rayonnement  $\gamma$  n'est pas assez sensible pour des matériaux meubles, ce paramètre étant un paramètre très fortement dépendant de la teneur en eau donc de l'état d'assèchement des tronçons de carottes. Une trop faible résistance mécanique se traduit par un poinçonnement par le capteur de pression. Ainsi, il a été

impossible de déceler de manière fiable les variations de densité dans la tourbe du fait de l'écrasement de certaines zones qui a biaisé les résultats.

La base de chacun des sites de prélèvement est marquée par une décroissance très prononcée de la densité du fond vers le sommet, ce qui est en adéquation avec les observations visuelles des niveaux argileux et avec les anomalies magnétiques détectées en puits.

## 2.1.3 Sur échantillons

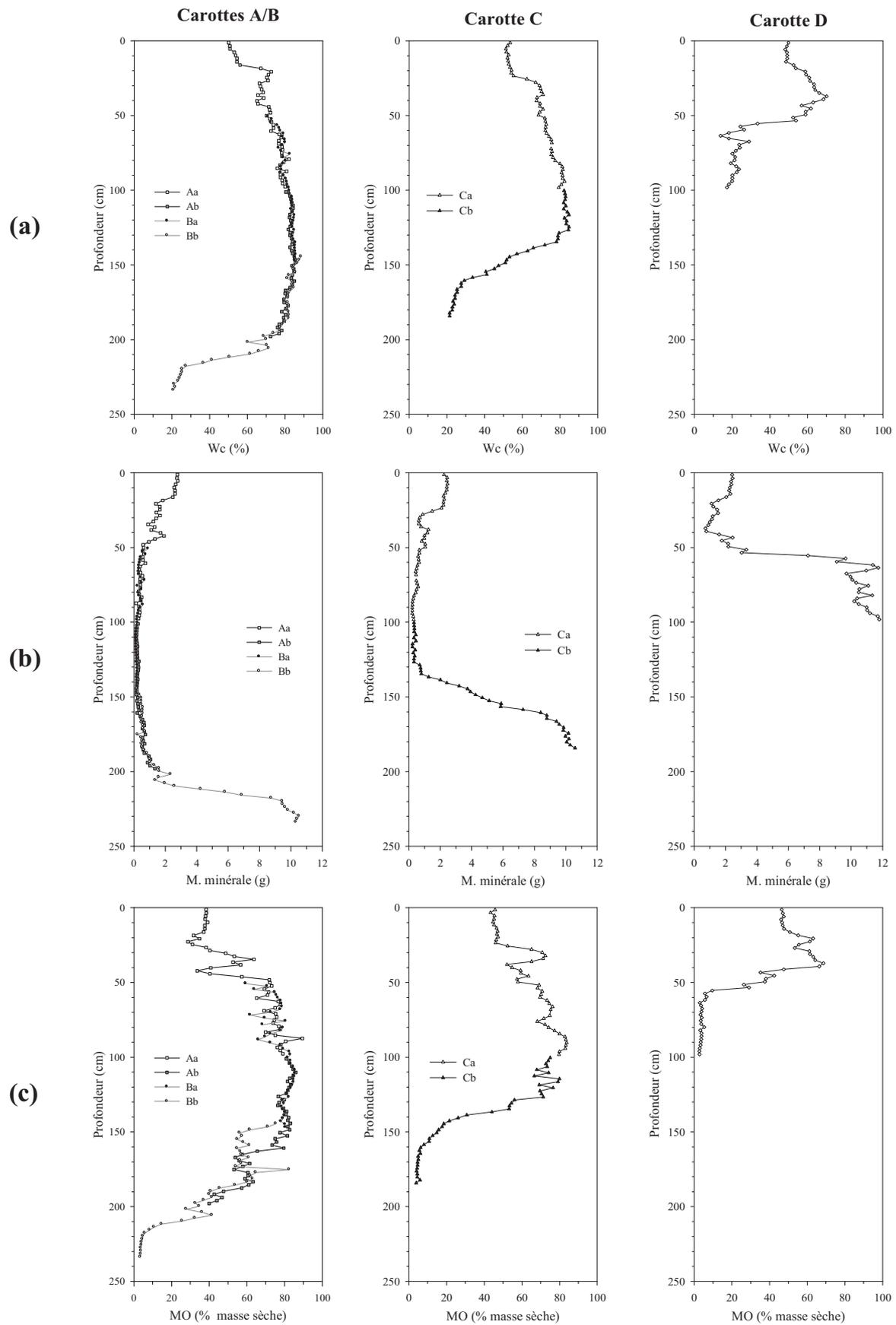
### 2.1.3.1. *Echantillons tassés*

- Teneur en eau (WC), en matière organique (MO) et en matière minérale (Mmin)

La mise en étuve et les analyses par perte au feu réalisées sur l'ensemble des échantillons des trois carottes ont permis de déterminer les variations spatiales et temporelles de la teneur en eau et de la MO au sein du marais de la Trézence. Les échantillons, préalablement pesés et mis dans des creusets marqués et pesés à vide, ont été mis en étuve à 110°C pendant en moyenne 20 heures<sup>18</sup>. Les boîtes ont été pesées une fois vidées de leur contenu afin d'estimer au mieux le pourcentage de masse perdue sur les parois avant le passage en étuve pour ne pas fausser les mesures. La différence de masse d'échantillon avant et après l'étuve donne la teneur en eau (ou Water Content : WC). Les échantillons ayant tendance à s'assécher au cours du temps, la masse humide retenue est celle mesurée après la préparation des échantillons et non pas celle effectuée juste avant la mise en étuve. Une fois secs et pesés, la masse minérale des échantillons a été mesurée par perte au feu : les échantillons secs ont été placés dans un four à moufle à 550°C pendant 4 heures (Weiss *et al.*, 2002a). Seule la matière minérale demeure dans le creuset et la différence de masse avant et après la perte au feu correspond à la masse de matière organique carbonisée (ou Loss on Ignition : LOI). La masse résiduelle dans le creuset après la perte au feu est considérée comme étant uniquement de la matière minérale (Mmin), sans prendre en compte les résidus de carbonisation de la MO. La variation de masse entre la préparation des échantillons tassés et les traitements par perte en eau et perte au feu est figurée dans l'Annexe 5.

Teneur en eau, masse minérale et pourcentages de MO dans la matière sèche sont présentés conjointement en fonction de la profondeur pour les carottes A/B, C et D à la figure 43.

<sup>18</sup> Le temps de passage en étuve a été déterminé à partir d'un test effectué sur des échantillons de la base, du centre et de la partie superficielle des carottes. La fiabilité de la balance utilisée a également été contrôlée. Ces tests sont présentés dans l'Annexe 5.



**Figure 43 : Variations du WC (%) (a), de la masse minérale (g) (b) et de MO dans la matière sèche (%) (c) en fonction de la profondeur (cm) dans les carottes A/B, C et D. (Échantillons non-tassés)**

Les variations de la masse minérale et de la teneur en eau sont clairement anti-corrélées. WC et MO montrent les mêmes tendances mais leur corrélation n'est pas parfaite. Cependant, les trois paramètres présentent des caractéristiques communes dans les carottes A/B, C et D malgré les décalages de profondeur, ce qui permet de distinguer quatre zones principales:

- Partie basale : cette zone se distingue nettement sur toutes les carottes avec sa teneur très faible en eau et en MO. La masse minérale est maximale et proche des 11 g sur quelques centimètres puis décroît plus ou moins progressivement jusqu'à être inférieure à 1g au fur et à mesure que la proportion de MO augmente.
- Partie centrale tourbeuse : cette zone est de moins en moins développée du centre vers l'extérieur du bassin et quasi inexistante sur la carotte D. La masse minérale varie peu et demeure inférieure ou proche de 1 g. Les teneurs en eau et en MO atteignent leur maximum, se stabilisent puis tendent à décroître.
- Zone de transition : WC et MO montrent une décroissance plus marquée au fur et à mesure que la masse minérale augmente.
- Horizon de labour : cette zone homogénéisée est caractérisée par des valeurs très stables, ce qui la rend particulièrement reconnaissable sur toutes les carottes.

- Susceptibilité magnétique en champ faible ( $\kappa$ )

La susceptibilité magnétique, en particulier en champ faible ( $\kappa$ ), est le paramètre le plus facile à mesurer et le plus utilisé en magnétisme environnemental afin d'observer les variations de la concentration en minéraux magnétiques, en particulier la magnétite. Ce paramètre est ainsi largement utilisé dans les loëss (Maher, 1998; Liu *et al.*, 1999; Maher *et al.*, 2003; Tang *et al.*, 2003; Buggle *et al.*, 2009), mais aussi pour l'étude des tourbières (Rothwell and Lindsay, 2007; Mighall *et al.*, 2009). Dans ce dernier cas, ce paramètre est un bon indicateur de la concentration en matière minérale bien qu'il demeure en partie inféodé aux particules diamagnétiques.

Les conditions climatiques, de température et d'humidité, ont une influence indirecte sur la nature des minéraux magnétiques : les processus hydromorphes favorisent la destruction des phases minérales magnétiques. C'est pourquoi les variations de la tranche d'eau dans les zones humides ainsi que la microtopographie peuvent expliquer en partie les variations de susceptibilité magnétique (Rothwell and Lindsay, 2007) ou de tout autre paramètre d'étude de la minéralogie magnétique.

Du fait de la rapidité d'exécution des mesures, l'ensemble des (341) échantillons des carottes A, B, C et D a pu être analysé entre avril et mai 2007. Le grand nombre d'échantillons mesurés a permis de compenser la perte de précision des mesures induites par des conditions environnementales préjudiciables à la répétabilité optimale de l'appareil de mesure (cf. Partie II-Chapitre 1.1.3.1).

Les données de susceptibilité magnétique obtenues pour un volume nominal de  $8 \text{ cm}^3$  et corrigées des valeurs de contenant, sont représentées en fonction de la profondeur des échantillons correspondants à la figure 44 (a).

L'utilisation d'une échelle logarithmique permet de rendre plus visibles les variations de susceptibilité magnétique mais une grande partie des valeurs de susceptibilité magnétiques sont négatives. Afin de s'affranchir de ce problème, les données brutes ont toutes été décalées de  $10 \cdot 10^{-6}$  SI (Figure 44 (b)). Le décalage du zéro est matérialisé par une droite à  $10 \cdot 10^{-6}$  SI.

Les variations enregistrées par les différentes carottes présentent des similitudes. On observe nettement :

- Une partie basale au signal magnétique très intense (zone grisée). Cette partie basale présente des valeurs de l'ordre de  $80 \cdot 10^{-6}$  SI dans la carotte B puis entre  $50$  et  $60 \cdot 10^{-6}$  SI dans la carotte C, et enfin de l'ordre de  $45 \cdot 10^{-6}$  SI dans la carotte D.
- Une zone superficielle d'environ  $\sim 20$  cm à la surface où la susceptibilité magnétique est forte, valeur moyenne  $\sim 24,5 \cdot 10^{-6}$  SI (zone rouge). Ce niveau correspond à l'horizon pédologique actuel démobilisé par les labours, d'où l'homogénéité de cette zone sur l'ensemble des carottes en terme de profondeur et de susceptibilité magnétique. Cette observation concorde avec de nombreuses études : l'horizon de surface présente généralement un enrichissement du signal magnétique même dans les tourbières, qu'elles soient cultivées ou non, grâce aux conditions aérobies favorisant la minéralisation mais aussi, dans certains cas, grâce au dépôt de particules magnétiques atmosphériques issues des activités humaines et servant de marqueurs de pollution (Strzyszcz and Magiera, 2001; Rothwell and Lindsay, 2007; Mighall *et al.*, 2009)

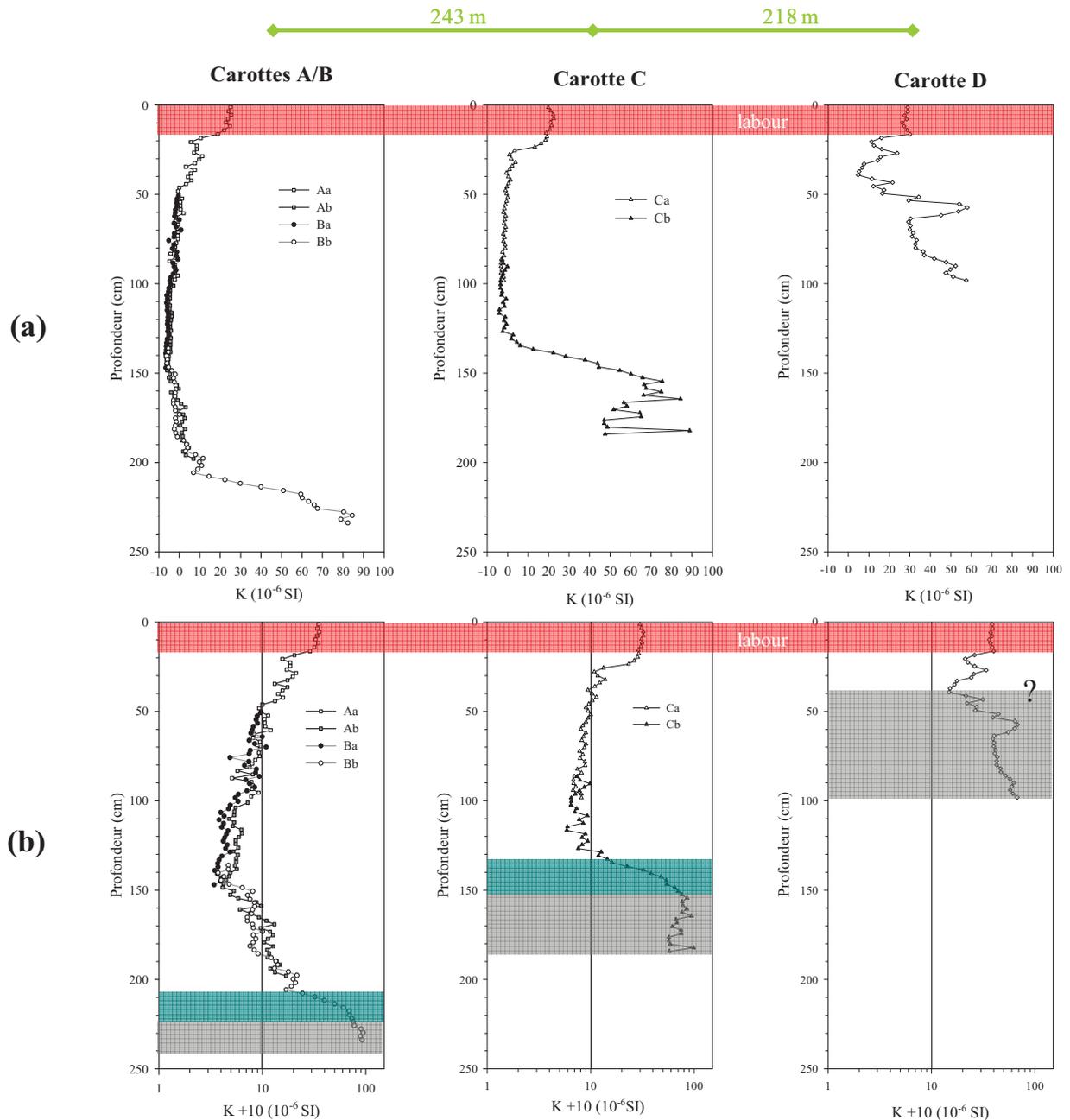


Figure 44 : Variation pour les carottes A/B, C et D de la susceptibilité magnétique ( $K$ ) mesurée (a) et corrigée d'une valeur arbitraire ( $10 \cdot 10^{-6}$  SI) permettant l'utilisation d'une échelle logarithmique (b) en fonction de la profondeur (cm).

(Volume nominal des échantillons tassés et humides =  $8 \text{ cm}^3$ )

Les carottes A/B et C montrent des caractéristiques communes, impossible à observer sur la carotte D :

- Une zone de transition entre valeurs moyennes à fortes et valeurs faibles (zone bleutée). Cette zone semble témoigner de la mise en place progressive des dépôts

organiques dont le signal magnétique bien moins intense que les dépôts de la partie basale, à très forte teneur en matière minérale.

- Une partie aux valeurs de  $\kappa$  relativement stables mais très faible voire négatives, ce qui concorde avec la nature organique des dépôts de cette zone.
- Une zone de transition en pente douce vers des valeurs plus fortes, pouvant marquer une transition entre signal des tourbes et signal pédologique de surface.

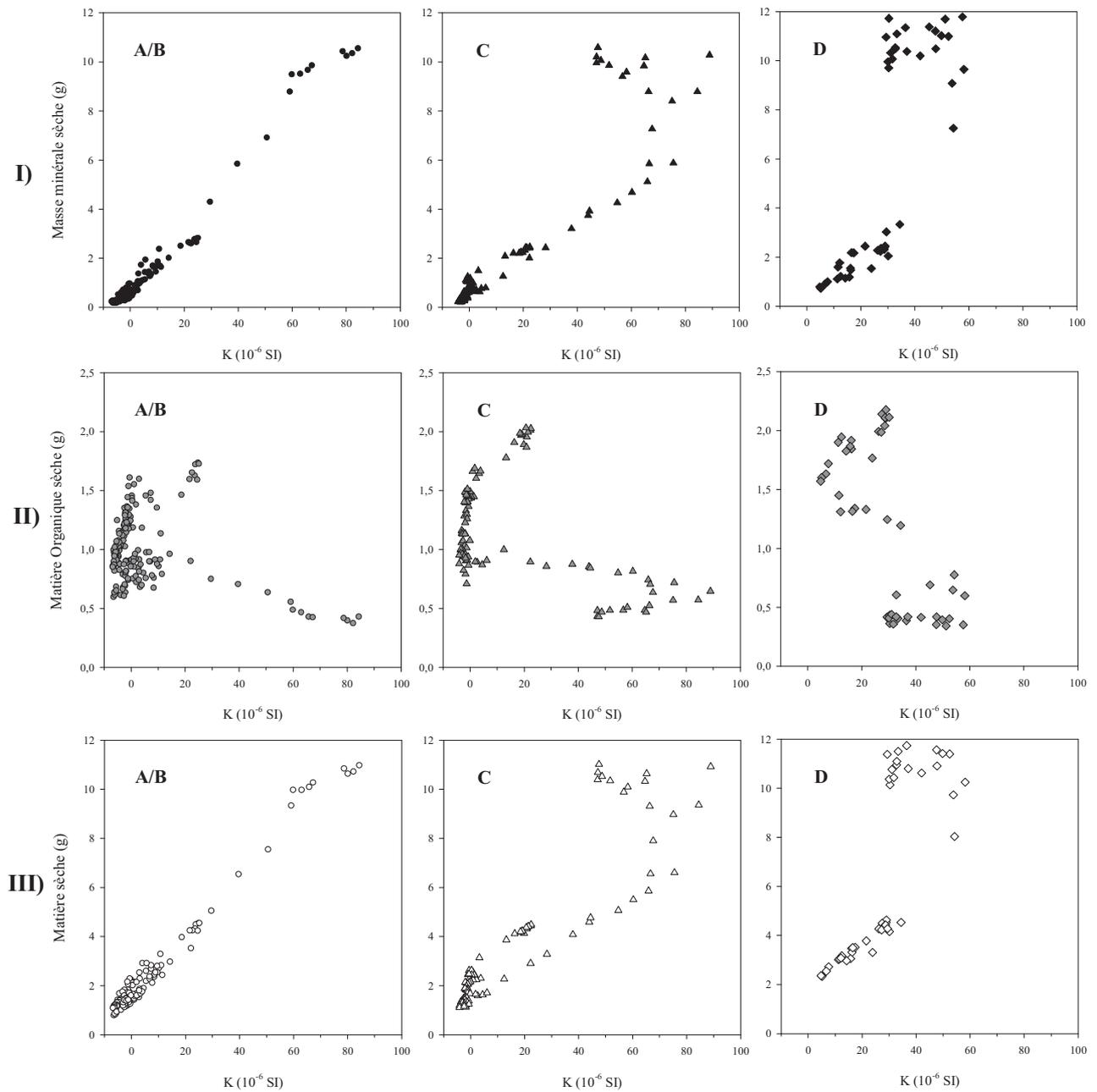
La confrontation des mesures de susceptibilité magnétique avec celles de la masse de matière sèche totale, de  $M_{\text{min}}$  sèche et de MO sèche (Figure 45) montre une dynamique allant dans le sens d'un changement de signature de la matière minérale, lié à la minéralogie et/ou à la granulométrie. Malgré une variation de  $\kappa$  en fonction de la MO sèche traduisant une évolution latérale progressive (la part de dépôts contenant peu de MO est de plus en plus importante du centre vers l'extérieur), la dynamique de variation est très principalement portée par la matière minérale. Ce qui se traduit par une diminution de la susceptibilité magnétique de la matière minérale, attribuable aux carbonates, en se rapprochant du bord du bassin.

Ceci concorde avec l'observation visuelle des carottes qui met en lumière des dépôts très fins à texture argileuse à la base de la carotte A/B, des dépôts très grossiers de nature calcaire à la base de la carotte D et une structure intermédiaire à la base de la carotte C.

Outre ces différences probables dans la composition de la matière minérale, l'épaisseur et la profondeur des différentes zones varient grandement selon la position des carottes dans le bassin. Le signal enregistré est donc sans doute de plus en plus partiel du centre vers l'extérieur du bassin.

La carotte la plus propice à une étude poussée et fine des variations environnementales enregistrées dans le marais de la Trézence est donc la carotte centrale A/B.

La courbe de susceptibilité magnétique de cette carotte a donc servi de base de travail pour le choix d'échantillons représentatifs des variations de comportement au sein de la tourbière en vue des analyses palynologiques et géochimiques réalisées uniquement sur des échantillons de A/B, mais aussi pour le choix des échantillons pilotes permettant la réalisation de la phase 1 du protocole de mesure d'aimantation rémanente.



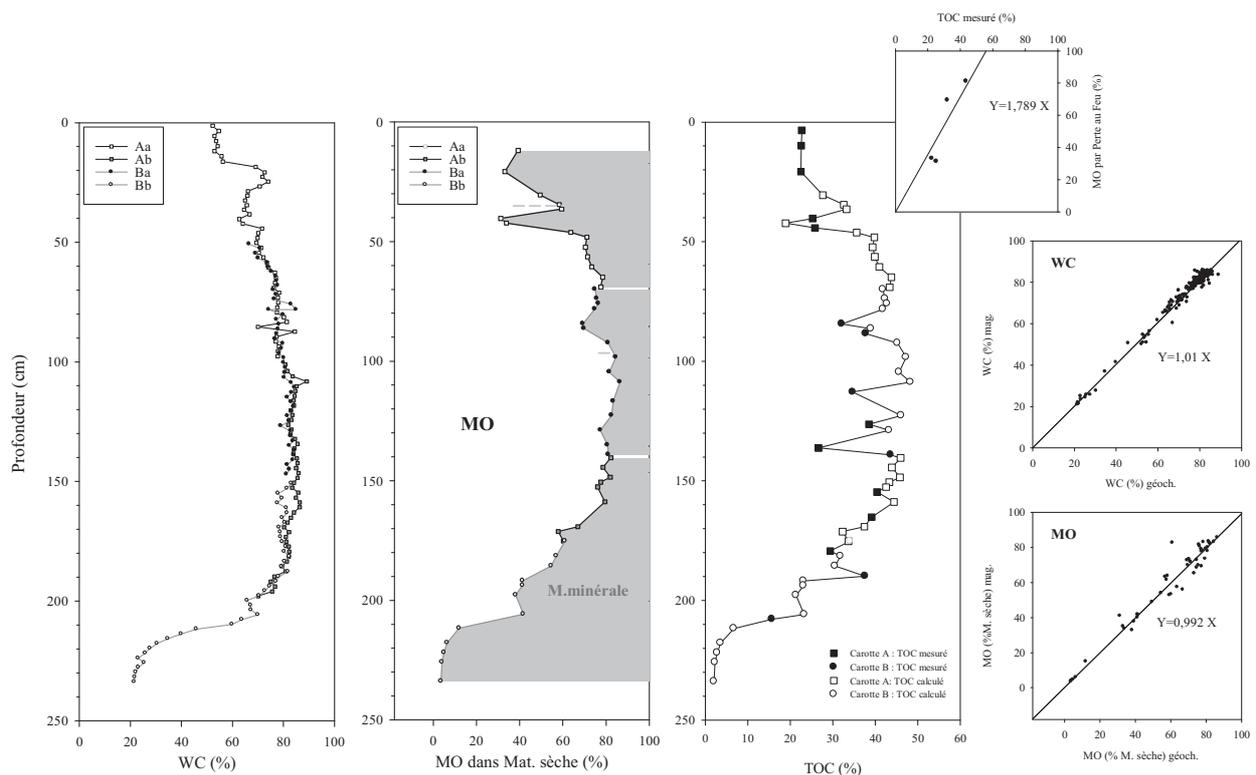
**Figure 45 : Variation de K ( $10^{-6}$  SI) mesurée sur les échantillons tassés et humides des carottes A/B, C et D en fonction :**

- I) de leur masse minérale sèche (g) ;**
- II) de leur masse de MO sèche (g) ;**
- III) de leur masse de matière sèche totale (g).**

### 2.1.3.2. Echantillons non-tassés

La teneur pondérale en eau a été mesurée après passage en étuve de l'ensemble des échantillons. La teneur en MO dans la matière sèche a été estimée par perte au feu. Le carbone organique total (TOC) est généralement élevé quand l'accumulation de la MO en milieu terrestre n'est pas diluée par des processus inorganiques externes (Comont *et al.*, 2006). Le TOC peut être mesuré directement et/ou être calculé en fonction de la proportion de MO dans la matière sèche (%). Quatre échantillons ont vu leur TOC mesuré en parallèle de la détermination du rapport C/N. Leurs proportions de MO dans la matière sèche ont été mesurées par perte au feu. Il s'avère que les paramètres sont liés par une relation linéaire, telle que :  $\text{MO total (\%)} = 1,79 \times \text{TOC (\%)}$

Un facteur du même ordre a été observé dans d'autres tourbières *i.e.* 1,8 (Monna *et al.*, 2004) et 2 (Forel *et al.*, 2010). Ceci nous permet d'obtenir une courbe composite du TOC en parallèle des données obtenues par perte au feu (Figure 46).



**Figure 46 : Variation de la teneur en eau (Wc en %), de la proportion de MO (%) dans la matière sèche et du TOC (%) en fonction de la profondeur (cm) et comparaison des pourcentages de WC et MO dans la matière sèche obtenus dans les échantillons destinés aux analyses géochimiques (non tassés) et ceux destinés aux analyses magnétiques (tassés).**

**Le mode de calcul de la relation linéaire entre MO (%) et TOC mesuré est représentée par le diagramme correspondant.**

Les variations des teneurs en eau, en MO et en Mmin en fonction de la profondeur peuvent être considérées comme identiques entre les échantillons tassés destinés aux analyses magnétiques et les échantillons non tassés destinés aux analyses géochimiques ( $0,99 < a > 1$ ). Ainsi, le tassement ne semble pas avoir induit de changement majeur dans les proportions relatives entre eau, MO et masse minérale.

Malgré quelques écarts à l'échelle individuelle, les populations d'échantillons destinés à la géochimie et au magnétisme pourront être considérées à l'avenir comme un seul groupe sur le plan statistique en ce qui concerne ces paramètres.

On retrouve les zones déjà observées sur les mesures de susceptibilité magnétique des échantillons tassés. Il apparaît clairement sur cette figure que la transition entre la base minérale et la partie tourbeuse proprement dite s'échelonne entre 210 et 185 cm. Quelques différences sont visibles entre A et B au niveau de cette transition. La proportion de MO s'amenuise clairement à partir de 50 cm. Les variations du TOC sont liées à celles de la proportion de la masse minérale mais peuvent aussi traduire des changements au sein de la matière organique. Des études antérieures ont en effet montré que l'origine de la matière organique et la proportion de la MO issue de chaque source varient suivant le type d'environnement (Sebag *et al.*, 2006).

#### 2.1.4 Synthèse préliminaire

Les divers paramètres présentés sur les trois carottes ont permis de mettre en évidence des variations possibles des caractéristiques de la matière minérale ( $\kappa$ , teneur en MO et Mmin) et de la matière organique (TOC) au niveau spatial et temporel.

De plus, les zones généralement très différenciées de l'horizon de labour et de la base minérale ont pu servir de points de comparaison entre les carottes. Il apparaît nettement que l'épaisseur des dépôts organiques s'amenuise de A/B vers D, traduisant un enregistrement potentiel des variations environnementales de plus en plus partiel du centre vers l'extérieur du bassin.

La carotte A/B présente donc l'avantage d'une épaisseur de dépôts plus importante mais aussi des variations mieux marquées en fonction de profondeur. Ces variations présentent de fortes similitudes d'un type de paramètre à l'autre (Figure 47).

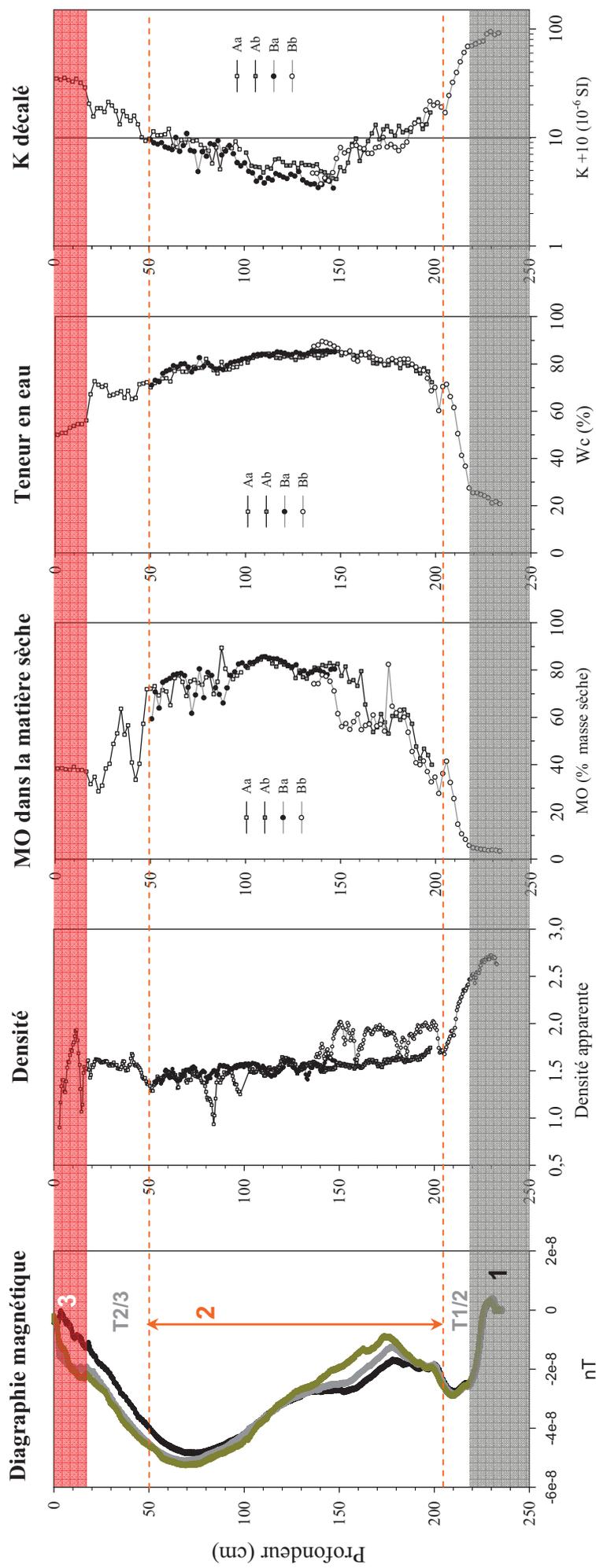


Figure 47 : Variations en fonction de la profondeur (cm) de paramètres de type différent mesurés sur la carotte A/B et définition des zones remarquables (1, 2 et 3) ainsi que de leurs transitions (T1/2 et T2/3).

Les mesures ont été effectuées en puit (diagraphie), sur échantillons non tassés (WC et pourcentage de MO, et sur échantillons tassés (susceptibilité magnétique ( $\kappa$ )).

Il est possible de distinguer trois zones principales :

- 1) Partie basale (zone 1) : cette zone au signal relativement stable représente la partie la plus minérale de la carotte et correspond généralement au maximum ou au minimum des paramètres.
- 2) Partie centrale (zone 2) : cette zone correspond à la partie la plus riche en eau et en matière organique, d'où des valeurs faibles en terme de densité et d'intensité des signaux magnétiques.
- 3) Horizon de labour (zone 3): cette zone très distincte par son homogénéité est une conséquence des activités anthropiques actuelles sur le marais. Les labours successifs ont démobolisés et homogénéisé les dépôts de surface sur une vingtaine de centimètre.

Ces trois zones principales sont entrecoupées par des phases de transition (T1/2 et T2/3) dont la visibilité et la profondeur peuvent légèrement varier selon les paramètres. Ainsi, en observant les variations de la MO et de  $\kappa$  (décalée), la transition entre la base minérale et la partie centrale (T1/2) apparaît comme très progressive entre environ 210 et 150 cm alors que la teneur en eau montre une transition nette achevée aux alentours de 190 cm.

De même la transition entre l'horizon de labour et la zone b (T2/3) semble se poursuivre jusqu'à ~70 cm pour la diagraphie alors qu'elle semble achevée vers 50 cm pour la majorité des paramètres. Il est à noter que la profondeur des variations sur le profil de diagraphie est approximative puisque ce paramètre indique les anomalies de potentiel du matériau sans calage absolu entre l'anomalie réelle et sa position sur le profil.

Certaines variations ne sont visibles que sur certains paramètres, en particulier le changement observable entre 150 et 140 cm sur les profils de densité, de teneur en MO, de  $\kappa$  et de diagraphie magnétique voire sur celui de la teneur en eau. Cet épisode semble affecter la carotte B en particulier. Ceci démontre d'abord l'utilité d'une étude multi-paramètres mais met également en lumière la possibilité d'un enregistrement légèrement différent à leur base des carottes A et B malgré les 50 cm qui les séparent.

L'apport de paramètres géochimiques sur la carotte A/B devrait nous permettre une étude plus détaillée de l'histoire sédimentaire de la tourbière et de ses variations temporelles à travers l'étude de la composition de la matière déposée.

## 2.2 Histoire environnementale du site d'étude

### 2.2.1 Modèle d'âge et taux d'accumulation

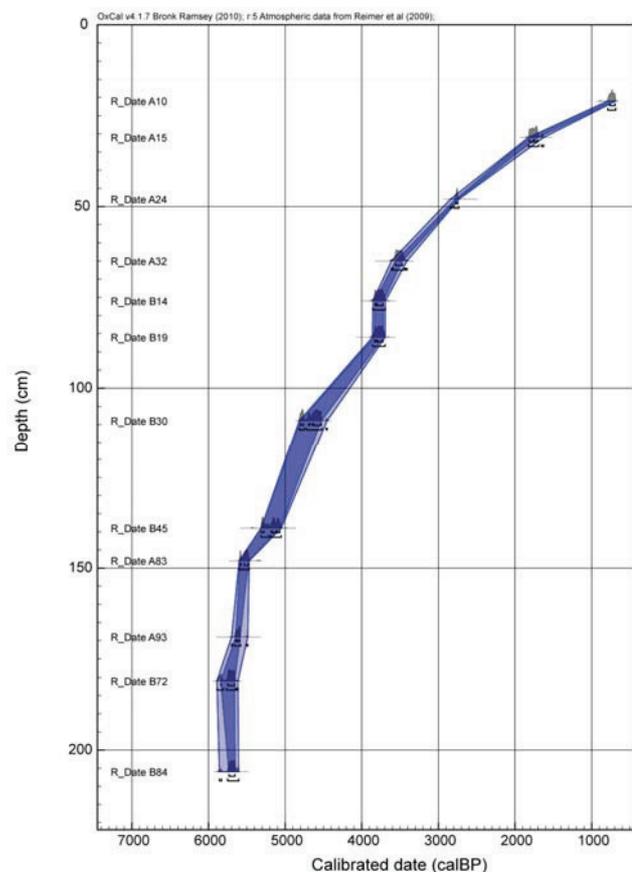
Les datations  $^{14}\text{C}$  ont été confiées au Poznań Radiocarbon Laboratory (Pologne). Les échantillons soumis à datation ont été choisis principalement sur la carotte A/B soit en fonction de leur représentativité quant à la dynamique de variation ; soit parce qu'ils correspondaient à la limite inférieure des dépôts tourbeux avec la partie basale très minérale (zone 1).

La technique d'analyse pour les datations radiocarbones incluait l'attaque des carbonates afin d'éviter tout problème de biais induit par le carbone inclus dans le  $\text{CaCO}_3$ . Les datations radiocarbones brutes ont été calibrées à l'aide du logiciel OxCal 4.0 (Bronk Ramsey, 2008). Les résultats sont présentés en fonction de la profondeur à la figure 48 et récapitulés dans le tableau 7.

L'accumulation de matière semble décroître régulièrement entre le début (~5700 BP) et la fin (~730 BP) de la période d'enregistrement de la tourbière malgré deux points d'inflexions à environ 5000 BP (130 cm) et 3200 BP (85 cm).

Les datations aux extrémités de la carotte A/B sont potentiellement biaisées du fait de :

1) l'intégration de matériel récent dans les niveaux anciens par développement racinaire et infiltration. Ce processus est facilité par les labours d'où une datation de l'échantillon A10 potentiellement plus jeune que l'âge réel du niveau juste en-dessous de l'horizon de labour.



**Figure 48 : Datations radiocarbones calibrées (années calibrées BP) grâce au logiciel OxCal 4.0 en fonction de la profondeur (cm).**

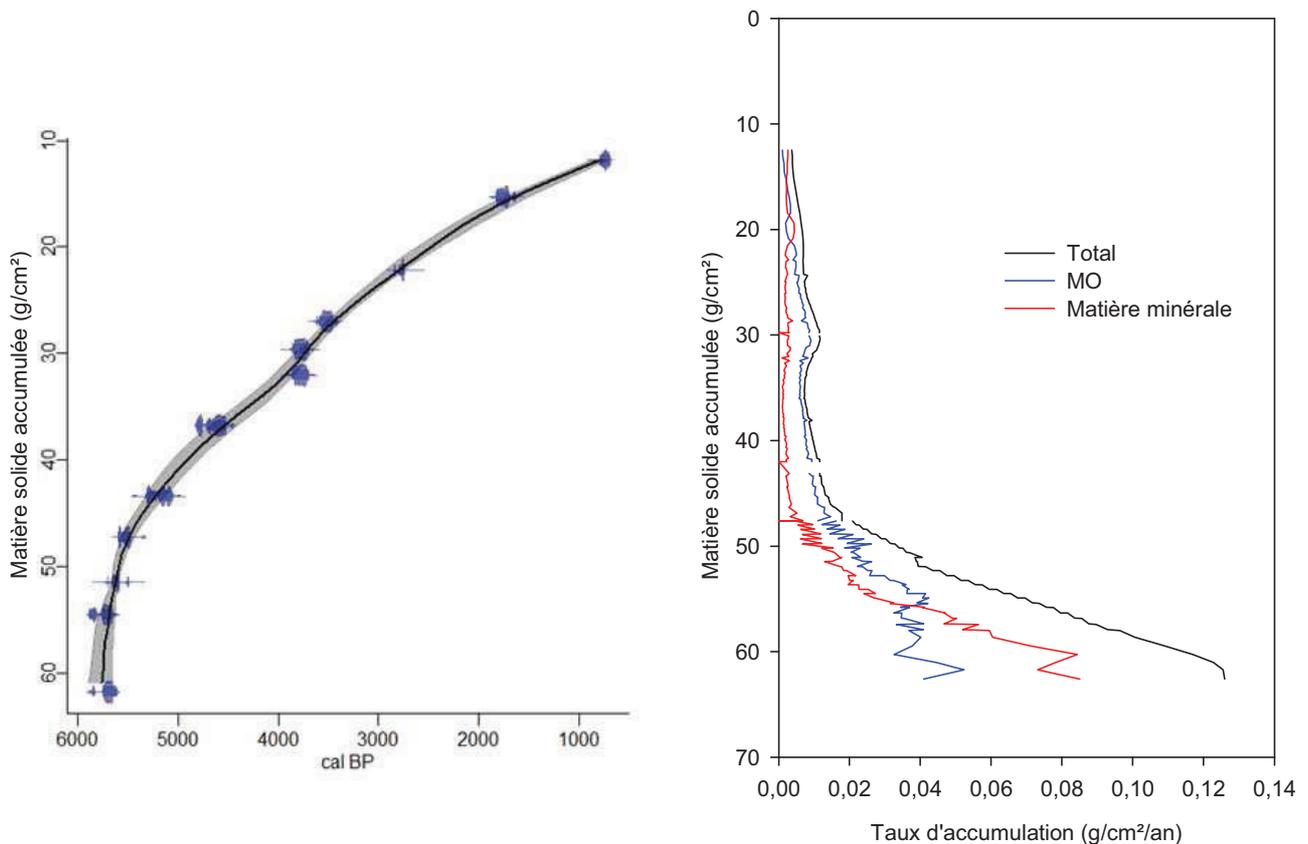
**Les intervalles de confiance à 95% et 68% sont respectivement représentés en bleu clair et bleu foncé.**

2) le captage de carbone ancien dans les niveaux récents par les racines. Le biais introduit est faible si le taux d'accumulation est élevé mais peu conduire à un vieillissement artificiel des âges si le taux d'accumulation est faible.

3) une marge d'erreur supérieure au temps de dépôts, une influence du flux d'eau douce apportant du matériel plus jeune à des niveaux profonds et/ou du matériel plus ancien dans niveau postérieurs. Ceci pourrait expliquer la datation plus récente de l'échantillon B84 (~206 cm) par rapport à l'échantillon B72 (~ 181,5 cm).

Afin de limiter l'influence de ces biais et de s'affranchir des variations de la porosité et de la teneur en eau en étudiant directement le flux de matière solide, la détermination des variations du taux d'accumulation a été réalisée à partir d'un modèle d'âge (Figure 49) établi grâce à l'application « clam » du logiciel R (Blaauw, 2010), utilisant une courbe de type spline à partir des datations calibrées grâce à la courbe de calibration Intcal09. Le degré de souplesse de la courbe a été paramétré à 0,3 et les âges inversés (plus âgé alors que moins profond) ont été interdits. En ce qui concerne le taux d'accumulation, les fortes variations de la porosité (WC) et du TOC induisaient le calcul de la profondeur en  $\text{g.cm}^{-2}$  (Sugai, 1994). En adéquation avec d'autres travaux récents (Ali *et al.*, 2008; Forel *et al.*, 2010; Gao *et al.*, 2010), le taux de croissance de la partie tourbeuse a été calculé en  $\text{g.cm}^{-2}/\text{an}$ , en ce qui nous concerne à partir des datations calibrées issues du modèle d'âge (Tableau 7).

Grâce aux variations connues des proportions relatives en MO et masse minérale dans les échantillons, le taux de croissance de la matière organique (en bleu) et le taux de sédimentation de la matière minérale (en rouge) ont été isolées du taux d'accumulation total. D'après le modèle d'âge considéré, il apparaît alors que la prépondérance de dépôt organique à partir de 200 cm de profondeur est conséquente à une chute très nette des apports en matière minérale et non pas à une augmentation de la MO. Les taux d'accumulation baissent quasi conjointement par la suite, sans doute à cause de la réduction progressive de l'espace disponible. Après une petite augmentation de dépôts organiques à ~ 110 cm, la matière minérale reprend le pas sur la MO à partir de 80 cm environ. A partir de ce niveau, des alternances rapides et peu marquées entre prépondérance de MO et de Mmin semblent avoir eut lieu, ce qui correspond à la zone de transition supérieure (T2/3), visible sur tous les profils de paramètre déjà présentés.



**Figure 49 : Modèle d'âge (années calibrées BP) et taux d'accumulation estimé pour la totalité de la matière solide (noir), la MO (bleu) et la matière minérale (rouge) en g/cm<sup>2</sup>/an, en fonction de la profondeur (g/cm<sup>2</sup>). La profondeur en cm est présentée à titre indicatif.**

Les datations ont été calibrées avec le logiciel R à partir de la courbe de calibration Intcal09 (courbes de probabilités bleues). Le modèle d'âge a été établi à partir des données calibrées par une courbe de type spline de degré de souplesse 0,3 (noir) en empêchant les âges inversés. L'intervalle de confiance à 95% est représenté en gris.

Les taux d'accumulation ont été calculés à partir des âges donnés par le modèle et des données obtenues par perte en eau et perte au feu.

L'utilisation d'un modèle d'âge induit des modifications par rapport aux datations calibrées de façon classique du fait des approximations nécessaires à l'établissement du modèle, lissant les variations temporelles. Ces approximations ont été nécessaires à la détermination et à l'étude des variations générales du taux d'accumulation.

Le décalage moyen entre les âges calibrés BP et ceux issus du modèle d'âge est relativement faible (~ 6 %). Ce décalage est plus marqué dans les zones où l'approximation est plus élevée *i.e.* pour les âges compris entre 2700 et 3200 a.ca.BP (~ 17 %).

Echantillon	Profondeur (cm)	Profondeur (g/cm <sup>2</sup> )	Datation brute (BP)	Erreur à 1 $\sigma$ (BP)	Datation calibrée BP (Oxcal 4.0)	Datation calibrée BP (modèle)
<b>A10</b>	20,7	11,84	830	± 30	732	782
<b>A15</b>	30,5	15,32	1810	± 30	1760	1651
<b>A24</b>	48,2	22,2	2645	± 30	2763	2799
<b>A32</b>	64,9	27	3285	± 35	2760	3448
<b>B14</b>	75,95	29,6	3500	± 30	3200	3702
<b>B19</b>	86,4	32	3505	± 30	3210	3927
<b>B30</b>	108,7	36,75	4105	± 35	4585	4569
<b>B45</b>	139,1	43,35	4540	± 35	5125	5216
<b>A83</b>	148,5	47,2	4795	± 35	5505	5486
<b>A93</b>	169,2	51,5	4875	± 35	5603	5636
<b>B72</b>	181,4	54,08	4995	± 35	5700	5690
<b>B84</b>	205,8	61,7	4970	± 35	5693	5774
<b>C70</b>	126,7		4800	± 35	5510	
<b>D22</b>	45,5		2495	± 35	2570	

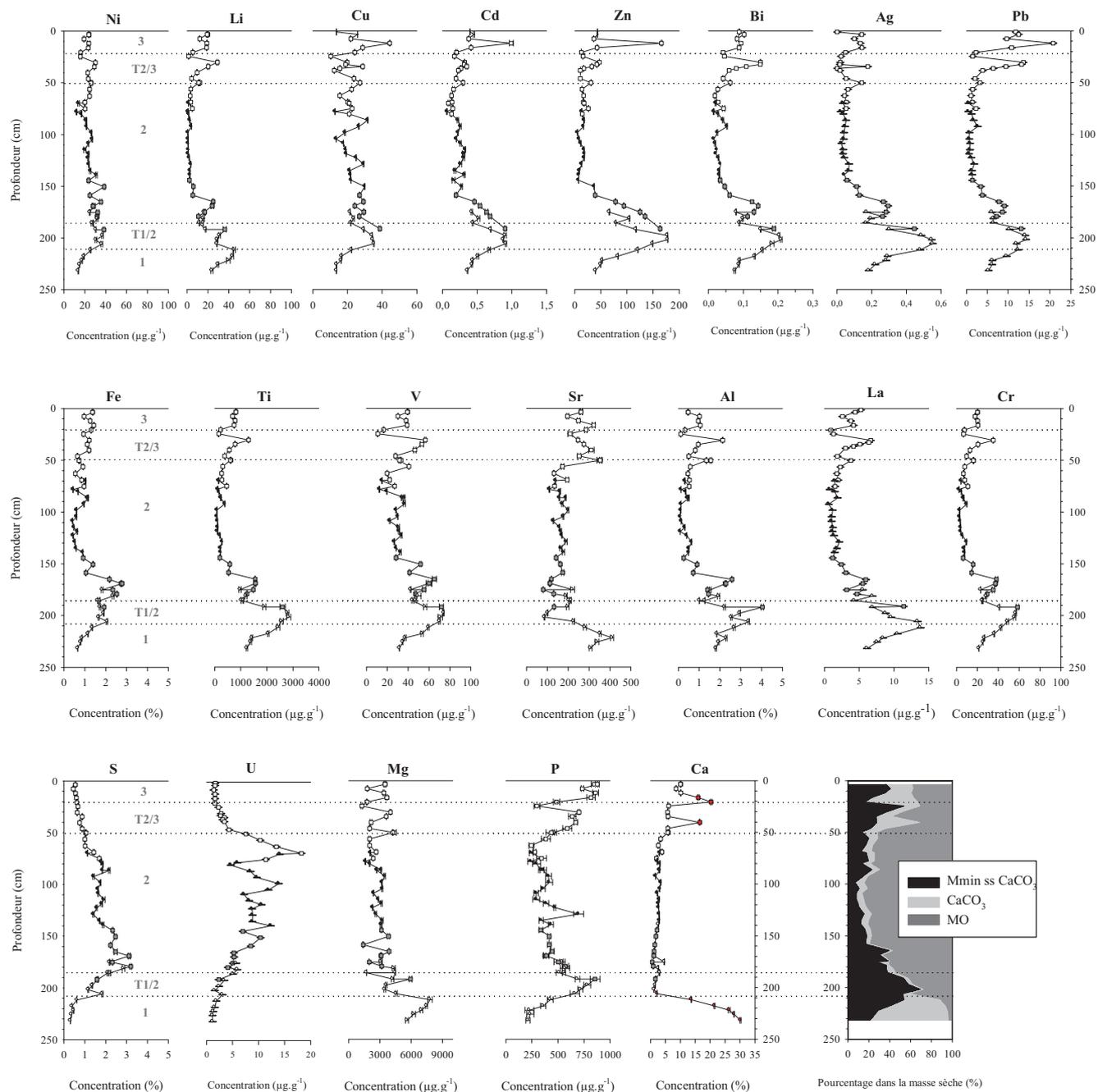
**Tableau 7 : Tableau récapitulatif des échantillons datés au radiocarbone et des résultats de la calibration réalisée à partir du modèle d'âge et grâce au logiciel Oxcal 4.0.**

Pour conclure, il semble que l'histoire sédimentaire de la tourbière, couvrant près de 5 000 ans, s'articule autour de deux épisodes principaux : l'un à environ 200 cm (soit ~5700 BP) et l'autre aux alentours de 80 cm (soit ~3200 BP).

## 2.2.2 Nature et origine des dépôts

### 2.2.2.1. Signature élémentaire

La figure 50 présente, en fonction de la profondeur (cm), l'évolution des compositions chimiques ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  ou %) mesurées au sein de la carotte A/B. La régularité des profils de variation confirme la bonne qualité des mesures. Une légère différence entre la base de la carotte A et celle de la carotte B est visible sur les profils de certains métaux en particulier le cuivre (Cu), le cadmium (Cd) et le zinc (Zn). L'hétérogénéité entre les carottes A et B demeure relativement faible et la majorité des éléments présente une évolution similaire qui concorde avec le séquençage déjà décrit en trois parties principales (1, 2 et 3) entrecoupées de deux zones de transition (T1/2 et T2/3).



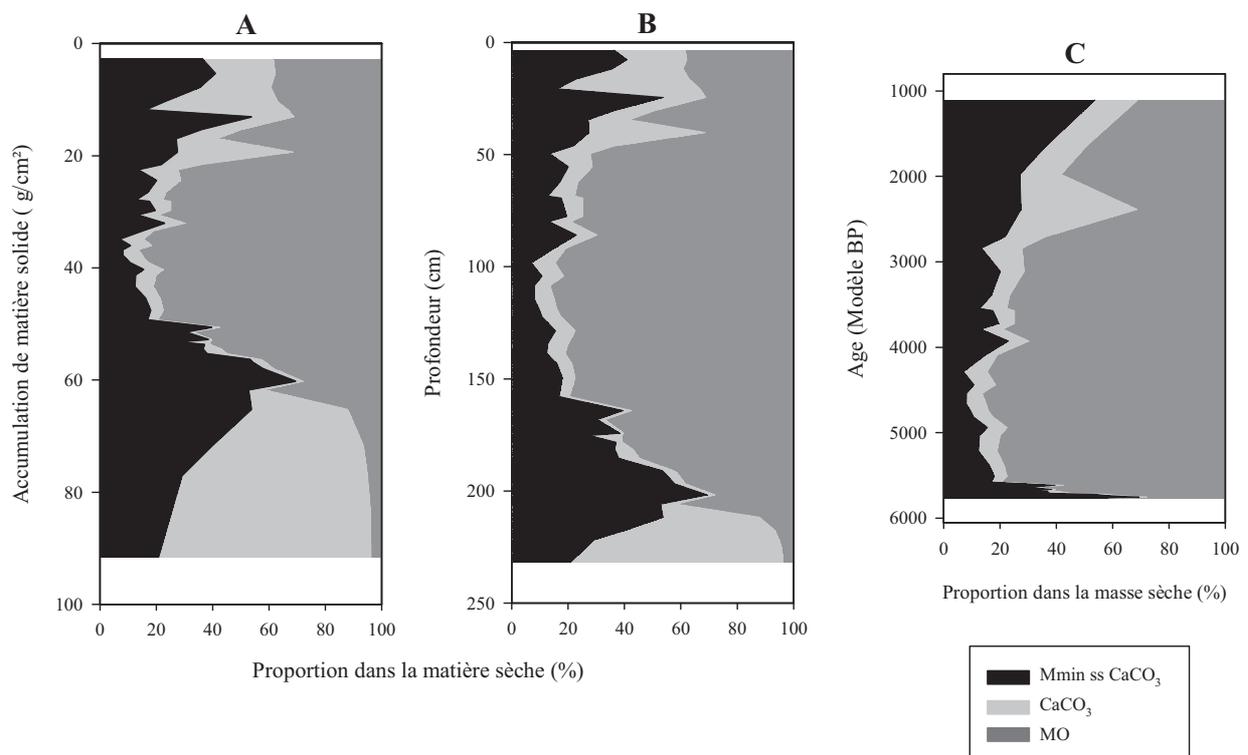
**Figure 50 : Concentrations ( $\mu\text{g/g}$  ou %) des éléments principaux mesurés sur échantillons secs et non tassés en fonction de la profondeur (cm) : cuivre (Cu), zinc (Zn), cadmium (Cd), bismuth (Bi), lantane (La), plomb (Pb), argent (Ag), uranium (U), chrome (Cr), titane (Ti), lithium (Li), aluminium (Al), fer (Fe), nickel (Ni), magnésium (Mg), strontium (Sr), phosphore (P), vanadium (V), soufre (S) et calcium (Ca).**

Les concentrations sont présentées en % dès qu'elles dépassent  $10\,000\ \mu\text{g.g}^{-1}$ .

Les pourcentages dans la masse sèche de carbonates et de Mmin hors carbonates ont été établis d'après la concentration équivalente en Ca et les valeurs LOI mesurées sur échantillons non tassés.

La partie basale (zone 1) présente cependant une évolution inverse de celle observée sur les autres paramètres pour la quasi-totalité des éléments sauf le calcium (Ca). Les affleurements dans le bassin versant sont majoritairement de type calcaire ou marno-calcaire, il y a donc une forte probabilité que la base minérale soit très riche en carbonates. Afin de mieux comprendre les fluctuations de la plupart des éléments à ce niveau, les carbonates doivent être dissociés du reste de la matière minérale. Le pourcentage de carbonates dans la matière sèche a donc été calculé à partir des concentrations en calcium en supposant que tout le Ca mesuré est sous forme de  $\text{CaCO}_3$ .

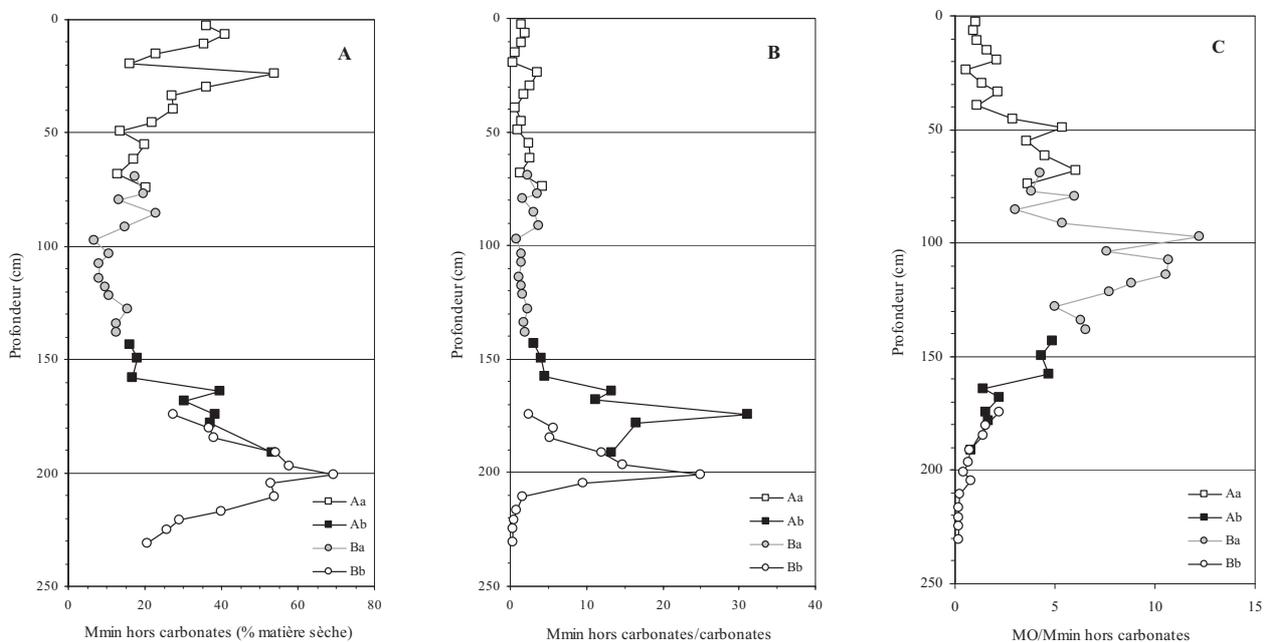
Les valeurs de pourcentage obtenues ont été soustraites aux pourcentages de matière minérale dans la matière sèche mesurés sur échantillons non tassés. Il est alors possible de dissocier la proportion de MO, de carbonates et de matière minérale hors carbonates dans les échantillons (Figure 49). La projection de ces résultats en fonction de l'accumulation de matière solide ( $\text{g.cm}^{-2}$ ) et en fonction du modèle d'âge permet de mieux appréhender les variations observables en fonction de la profondeur (Figure 51).



**Figure 51 : Variation des pourcentages dans la matière sèche de MO (gris), carbonates (gris clair) et matière minérale hors carbonates (noir) en fonction de l'accumulation de matière solide en  $\text{g.cm}^{-2}$  (A), de la profondeur en cm (B) et du modèle d'âge (C).**

Il apparaît très nettement que la partie très organique représente relativement peu de matière solide comparativement aux parties plus minérales. Comme présenté lors du calcul du taux d'accumulation, le grand volume occupé par la MO est principalement du aux propriétés de rétention d'eau de la tourbe.

La base minérale apparaît tout d'abord comme principalement carbonatée. La proportion de carbonates dans la matière minérale décroît cependant assez rapidement et la partie non carbonatée de la matière minérale devient très largement majoritaire juste avant que la MO commence à s'accumuler. Le substrat carbonaté semble donc avoir été comblé par de la matière minérale d'une autre source, peut être détritique. Le rapport entre masse minérale non carbonatée et carbonates au sein de la matière sèche, illustré à la figure 52 B, montre clairement une différence entre les tronçons finaux des carottes A et B. Le rapport entre MO et Mmin hors carbonates ne montre cependant pas de changement notable entre A et B (Figure 52 C). Des différences de proportions relatives en matière minérale carbonatée ou non semblent donc responsables des comportements divergents de A et B à leur base. La Figure 52 figure 52 C fait également apparaître un changement radical de l'évolution générale du signal à environ 100 cm de profondeur.



**Figure 52 : Variation en fonction de la profondeur (cm) de : A) la proportion de Mmin sans carbonates dans la matière sèche (%), B) du rapport entre teneur en Mmin sans carbonates et en carbonates, C) du rapport entre MO et Mmin sans carbonates.**

La plupart des éléments lithophiles présentent une bonne corrélation entre eux et avec les variations de la matière minérale non carbonatée (Tableau 8). Les éléments lithophiles semblent donc de bons marqueurs de cette matière minérale, en particulier l'aluminium (Al) puisqu'il est généralement associé aux argiles. Dans un marais salé de la région proche du site d'étude, le lithium (Li) semble également pouvoir être associé aux dépôts argileux (Velde *et al.*, 2003). L'augmentation progressive des concentrations en éléments lithophiles entre 240 et 210 cm est donc induite par la baisse de la teneur en carbonates et par la dilution de la MO.

La composition chimique de la masse minérale non carbonatée semble avoir été relativement homogène au cours du temps, ce qui dénote une origine unique. Les concentrations estimées en divers éléments (matière minérale hors carbonates = 100% matière sèche) dans cette matière minérale sont assez proches de la signature élémentaire de la croûte continentale données par Wedepohl (Wedepohl, 1995) (Tableau 9). L'origine détritique de la phase minérale non carbonatée semble donc confirmée. Il s'agit sans doute d'apports alluviaux alors que les carbonates sont issus du colluvionnement.

	<b>Mmin</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Al</b>	<b>Zr</b>
<b>Mmin</b>	1,00	0,76	0,85	0,70	0,86	0,76	0,83
<b>Sc</b>	0,76	1,00	0,95	0,84	0,94	0,97	0,94
<b>Ti</b>	0,85	0,95	1,00	0,87	0,98	0,94	0,98
<b>V</b>	0,70	0,84	0,87	1,00	0,89	0,84	0,84
<b>Cr</b>	0,86	0,94	0,98	0,89	1,00	0,95	0,95
<b>Al</b>	0,76	0,97	0,94	0,84	0,95	1,00	0,92
<b>Zr</b>	0,82	0,94	0,98	0,84	0,95	0,92	1,00

P<0.001 pour tous

**Tableau 8 : Matrice de corrélation entre Sc, Ti, V, Cr, Al, Zr et la matière minérale hors carbonates**

	<b>Al</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Zr</b>	<b>Sr</b>	<b>La</b>
Croute cont.*	79 400	16	4 010	98	126	42 000	203	333	30
C° à 100%	43 270	6,7	3 470	127	76	39 100	121	554	15,6

\*(Wedepohl, 1995)

**Tableau 9 : Comparaison des concentrations ( $\mu\text{g/g}$ ) en Al, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Zr, Sr et La dans la croûte continentale et celles estimées dans la matière minérale hors carbonates de cette étude en supposant que Mmin hors carbonates =100%**

Deux hypothèses peuvent expliquer le passage (zone T1/2, Figure 49) de dépôts de matière minérale à une accumulation rapide de MO : soit le bassin a été rapidement recouvert par la matière minérale détritique ; soit la mise en eau du bassin (baisse du niveau d'énergie) a permis le dépôt d'argiles par décantation. Dans les deux cas, des conditions hydrophiles se sont mises en place, permettant ainsi la colonisation du milieu par des plantes adaptées. A ce niveau et jusqu'à environ 50 cm, le taux de carbonate est extrêmement faible. La matière minérale alluviale représente la quasi-totalité de la matière minérale. Le fer (Fe) et le soufre (S) présentent une évolution similaire dans les zones a et b mais se dissocient par la suite, au moment où la MO commence à s'accumuler (zone b). S décroît progressivement jusqu'à la surface tandis que Fe semble suivre les variations de la matière minérale (alluviale). La formation de sulfure de fer est très courante pendant la décomposition de la MO lorsque le soufre excrété par les bactéries et le carbone des plantes s'associent puis se réduisent. En cas d'incursions marines, l'eau de mer peut également de nombreux ions dont  $\text{SO}_4^{2-}$  permettant ainsi la formation de pyrite syngénétique (Dellwig *et al.*, 2001). De par la distance du site de la Trézence par rapport au trait de côte, il est cependant très peu probable que de petites transgressions côtières entre 5700 et 3200 BP associées à la transgression flandrienne (Joly and Visset, 2009) et leur arrêt puissent expliquer la progression du soufre jusqu'à ~140 cm puis sont déclin.

Dans la zone 2, la proportion de matière minérale décroît mais ne descend jamais en dessous des 20 % de matière sèche grâce à des apports détritiques permanents. Le marais de la Trézence s'apparente donc plus à un sol organique qu'à une tourbière à proprement parler. C'est dans cette partie que les concentrations en éléments lithophiles sont les plus faibles.

A partir de 50 cm (zone T2/3), la matière minérale évolue à la hausse en grande partie à cause de l'augmentation de la proportion des carbonates, la matière minérale considérée comme d'origine alluviale augmentant relativement peu. Ceci entraîne la hausse des concentrations élémentaires. Certains éléments dont la plupart sont métalliques (Bi, La, Pb, Cr, Ti, Li, Al, P, V, Mg et Ni) montrent un pic très marqué à 30 cm suivie par une baisse conséquente jusqu'à 20 cm. Cette baisse est sans doute liée au pic de calcium à la même hauteur.

L'horizon de labour (zone 3) est caractérisé par des valeurs homogènes et est visible sur le profil de la plupart des éléments.

Par rapport aux autres éléments, l'uranium (U) présente cependant un comportement très différent. Sa concentration, toujours croissante depuis la base, décroît très rapidement à ~70 cm puis plus progressivement jusqu'à se stabiliser dans la zone labourée. L'uranium étant un élément très mobile, cette progression particulière pourrait être due aux fluctuations du niveau de la nappe phréatique entre les périodes sèches et humides. Les zones humides minérotrophes agissent en effet comme des dé-ioniseurs d'eau, induisant un apport important en  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{Ca}^{2+}$  issus des eaux de ruissellement et de surface (López-Buendía *et al.*, 2007). La formation de carbonates est donc favorisée dans ce type de milieu, ce qui explique en partie la présence de carbonates dans la partie très organique de la carotte A/B. Il demeure difficile de comprendre pourquoi la proportion de carbonates augmente à partir de 50 cm à moins d'envisager un impact anthropique. Les pics de Ca pourraient correspondre à deux phases d'exploitations du marais : une première phase suivie d'un arrêt d'exploitation de durée indéterminable mais suffisante pour que la MO s'accumule de nouveau et enfin la phase d'exploitation actuelle. Cette hypothèse expliquerait également la faible épaisseur (~20 cm) de dépôts postérieurs à 732 BP à cause des labours successifs.

### 2.2.2.2. Signature isotopique

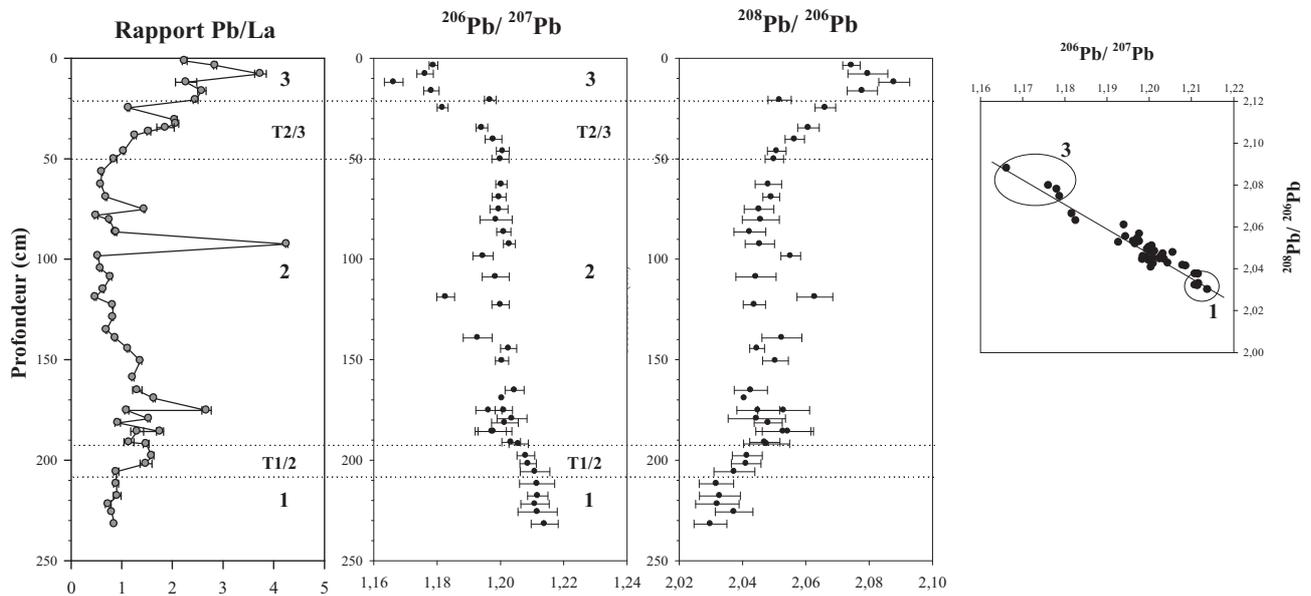
Le plomb (Pb) est l'un des éléments les plus révélateurs des activités anthropiques. Il est émis dès les prémices de la métallurgie attestées en Asie mineure et sur le pourtour méditerranéen vers 5000 BP (Klaminder *et al.*, 2008).

Le plomb est transporté par voie atmosphérique (Komárek *et al.*, 2008) sur de très longues distances, facilitant ainsi sa dispersion dans les sols. Ses isotopes sont utilisés comme traceurs de pollution anthropique (MacKenzie *et al.*, 1997; Grousset *et al.*, 1999; Weiss *et al.*, 1999; Monna *et al.*, 2000a; Renberg *et al.*, 2002; Weiss *et al.*, 2002b; Miralles *et al.*, 2004; Négrel *et al.*, 2004; Ettler *et al.*, 2006; Farmer *et al.*, 2006; Mihaljevic *et al.*, 2006; Monna *et al.*, 2006; Fernandez *et al.*, 2008).

Les données obtenues pour cette étude<sup>19</sup> sont représentées en fonction de la profondeur à la figure 53 sous la forme de rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  conjointement au rapport Pb/La. La relation métal/lithophile permet de mieux visualiser l'apport anthropique en s'affranchissant des variations naturelles traduites par le lanthane, qui ne possède pas de

<sup>19</sup> Les principes de base de la chimie isotopique du plomb (Pb) sont expliqués dans la Partie II, § 2.2.2.2 Géochimie.

source anthropique. L'évolution des rapports isotopiques présentent la même zonation que celle des concentrations élémentaires.



**Figure 53 : Représentation en fonction de la profondeur (cm) du rapport des concentrations entre plomb (Pb) et lanthane (La), des rapports isotopiques  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  à 95% de confiance.**

La zone 1 se démarque par une très grande stabilité tant au niveau du rapport Pb/La ( $\sim 1$ ) que pour les isotopes ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,215$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \sim 2,03$ ). Le rapport Pb/La prouve que le plomb et le lanthane proviennent de la même source. Les valeurs de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  correspondent avec le rapport moyen admis pour la période pré-anthropique *i.e.*  $\sim 1,21$  (Kylander *et al.*, 2010) mais surtout avec la signature isotopique de carbonates du Jurassique (Monna *et al.*, 2000a). Les résultats isotopiques semblent confirmer que la base de la carotte A/B est issue du substrat carbonaté.

A partir de 210 cm (zone T1/2), les rapports isotopiques varient progressivement à la baisse pour  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et à la hausse pour  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  jusqu'à un maximum à environ 180cm ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,195$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \sim 2,55$ ). Cette phase de variation correspond à une zone instable sur Pb/La avec des valeurs toujours supérieures à 1. Du plomb issu d'une autre source vient donc clairement s'ajouter à la première.

L'ensemble se stabilise vers 185 cm (zone 2): Pb/La retrouve des valeurs proches de 1 et les ratios évoluent peu ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,20$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \sim 2,5$ ) jusqu'à 50 cm de profondeur. Les valeurs isotopiques sont proches de la signature isotopique de la croûte continentale supérieure en France (Monna *et al.*, 1995). La deuxième source semble donc naturelle, et

compatible avec l'hypothèse d'une matière minérale d'origine alluviale de plus en plus présente.

La zone T2/3 voit son rapport Pb/La augmenter progressivement puis fortement jusqu'à approcher de 4. L'évolution est la même pour les ratios isotopiques :  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  augmente jusqu'à environ 2,80 et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  diminue jusqu'à des valeurs comprises entre 1,17 et 1,18. Ces valeurs isotopiques et temporelles concordent avec celles mesurées sur la même période chronologique dans le delta de la Gironde (Alfonso et al., 2001). Ceci semble confirmer que l'activité humaine, en particulier métallurgique, a débuté avec la période romaine aux alentours de 2300/2500BP dans la région soit ~550 avant J-C.

L'impact humain sur les rapports isotopiques du plomb apparaît généralement entre la fin de l'âge du Bronze et le début de l'âge du Fer dans toute l'Europe de l'Ouest (hors bassin méditerranéen) que ce soit au pays basque (Monna *et al.*, 2004), en Espagne (Martínez Cortizas *et al.*, 2002a; Kylander *et al.*, 2005) ou en Allemagne (Monna *et al.*, 2000b). Cet impact est visible plus tardivement en Scandinavie (Dunlap *et al.*, 1999). La mine argentifère la plus proche, située à Melle (79) a une période d'exploitation attestée entre 602 et 995 après J.-C. Les rapports isotopiques de sa galène sont d'environ 1,18 pour le  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et 2,1 pour le  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (Florian Terygéol, communication personnelle). La pollution anthropique ne provient donc pas de cette mine, mais une origine locale reste possible.

Les deux pics du Pb anthropique à 35 cm et 12 cm rappellent également ceux observés dans de nombreuses tourbières et interprétés comme témoignant respectivement de la révolution industrielle et de l'usage des énergies fossiles à grande échelle, majoritairement sous forme d'essence (Shotyk et al., 2000). Mais les datations ne correspondent pas du tout et l'impact du labour est plus qu'important dans cette zone. Cependant, il est possible que la tourbe effectivement déposée au moyen-âge (~732 BP) se soit trouvée en contact avec une atmosphère contenant du plomb anthropique et des particules issues de l'industrie.

La métallurgie du plomb induit des résidus métalliques (Pb, Cu, Sb) et sulfurés (galène, pyrrhotite, etc.) (Ettler and Johan, 2003) qui s'altèrent naturellement en oxydes de fer hydratés, en sulfures (dont le gypse) et en carbonates (Ettler et al., 2003). Ces particules sont ensuite transportées par les eaux de surface et intégrées dans les sédiments fluviaux (Ettler et al., 2006). Ceci expliquerait en partie l'enrichissement en plomb et en particules métalliques de l'horizon de surface.

Tous les paramètres étudiés ont montré des variations cohérentes qui ont permis d'expliquer l'histoire de la mise en place des dépôts organiques dans le marais de la Trézence.

Malgré les quelques zones d'ombres qui subsistent néanmoins pour la partie sommitale de l'enregistrement, il nous est désormais possible de comparer les variations de signal magnétique avec celles des conditions environnementales au cours de l'histoire du site.

## 2.3 Analyse magnétique de la minéralogie

La susceptibilité magnétique en champ faible ( $\kappa$ ) a permis d'aborder les variations générales de la matière minérale déposée. Cependant, ce paramètre ne permet qu'une étude globale de la matière du fait de sa sensibilité à l'ensemble des comportements magnétiques possibles (cf. Annexe 1)

L'utilisation des techniques d'acquisition et de désaimantation de l'aimantation rémanente permet de limiter l'étude à la population de minéraux magnétiques à proprement parler, sans que le reste de la matière ne puisse interférer. Cette méthode est donc la meilleure pour déterminer les changements de composition (nature, taille de grains, proportion, etc.) de la phase minérale magnétique d'un échantillon.

### 2.3.1 Aimantation rémanente : Phase 1

Cette première phase de mesure a pour but de réaliser une étude détaillée du signal magnétique d'un certain nombre d'échantillons représentatifs (pilotes) de la population d'échantillons. Le temps nécessaire à une étude détaillée par échantillon est trop long pour permettre l'application de ce protocole à la totalité des échantillons. Cette étape doit permettre de mieux connaître la gamme de variation du signal magnétique dans les pilotes afin de réduire ensuite le temps d'acquisition (et donc le degré de précision) tout en conservant les informations essentielles lors de la deuxième phase de mesure, appliquée à l'ensemble des échantillons de toutes les carottes.

#### 2.3.1.1. Choix des échantillons « pilotes »

Nous avons vu avec les échantillons destinés à tester la durée de conservation du signal magnétique à court et moyen terme (ECR) que le signal magnétique des échantillons de tourbe du marais de la Trézence semble largement dominé par la magnétite. Cependant, des variations inter-échantillons existent clairement. Les échantillons pilotes ont été sélectionnés à partir de la courbe de susceptibilité magnétique sur la carotte présentant l'enregistrement le plus long donc la plus large gamme de variations, *i.e.* la carotte A/B, de manière à avoir une population représentative des différentes zones observées sur ce profil ainsi que de leurs variations internes.

### *2.3.1.2. Mesures*

L'acquisition des aimantations et désaimantation successives a été très progressive afin d'avoir une vision la plus fine possible des variations du signal magnétique. En quatre cycles de modification des aimantations, 56 mesures ont été réalisées par échantillon, avec de 12 à 16 mesures par cycle (Partie II- Chapitre 1, section 1.2.1). Les échantillons ont été étudiés en trois séries à quelques mois d'intervalle. Ces séries représentent respectivement une population de 26, 15 et 26 échantillons, soit un total de 67 échantillons répartis tout le long de la carotte A/B, de sa surface à sa partie la plus profonde.

### *2.3.1.3. Paramètres de base*

La figure 54 montre les variations de l'ARAs (C), de l'ARIs (D), de l'ARN (B), de la susceptibilité magnétique (A) ainsi que du rapport ARAs/ARN (E) en fonction de la profondeur. Sur la figure 54, l'échelle des abscisses est logarithmique pour tous les paramètres sauf le rapport ARAs/ARN.

Les valeurs brutes des aimantations à saturation de type ARAs et ARIs donnent de précieuses indications sur la teneur en minéraux moyennement résistants au champ magnétique pour l'ARAs et sur l'ensemble des minéraux magnétiques, même les plus fortement coercitifs pour l'ARIs.

L'ARN n'apporte pas d'information réelle quant à la nature et la taille de grains des particules magnétiques présentes mais est un bon marqueur de l'aimantation résiduelle et par conséquent de la représentativité des valeurs des aimantations artificielles. L'ARAs est la valeur à saturation de plus faible intensité mais est généralement de deux ordres de grandeur au dessus de l'ARN. Le rapport entre les valeurs d'ARN et d'ARAs permet d'identifier les échantillons aux plus faibles capacités d'aimantation pour lesquelles les valeurs d'aimantation se rapprochent du seuil de détection instrumentale. Sur la carotte A/B, ceux-ci sont dispersés entre environ 150 et 80 cm de profondeur ( $0,1 < \text{ARN/ARAs} < 0,4$ ) avec un pic plus marqué entre 100 et 80 cm ( $\text{ARN/ARAs} \sim 0,4$ ), ce qui correspond à la zone de la carotte A/B la plus riche en MO. La faible intensité du signal magnétique peut donc être un facteur réduisant de la qualité des mesures dans cette zone.

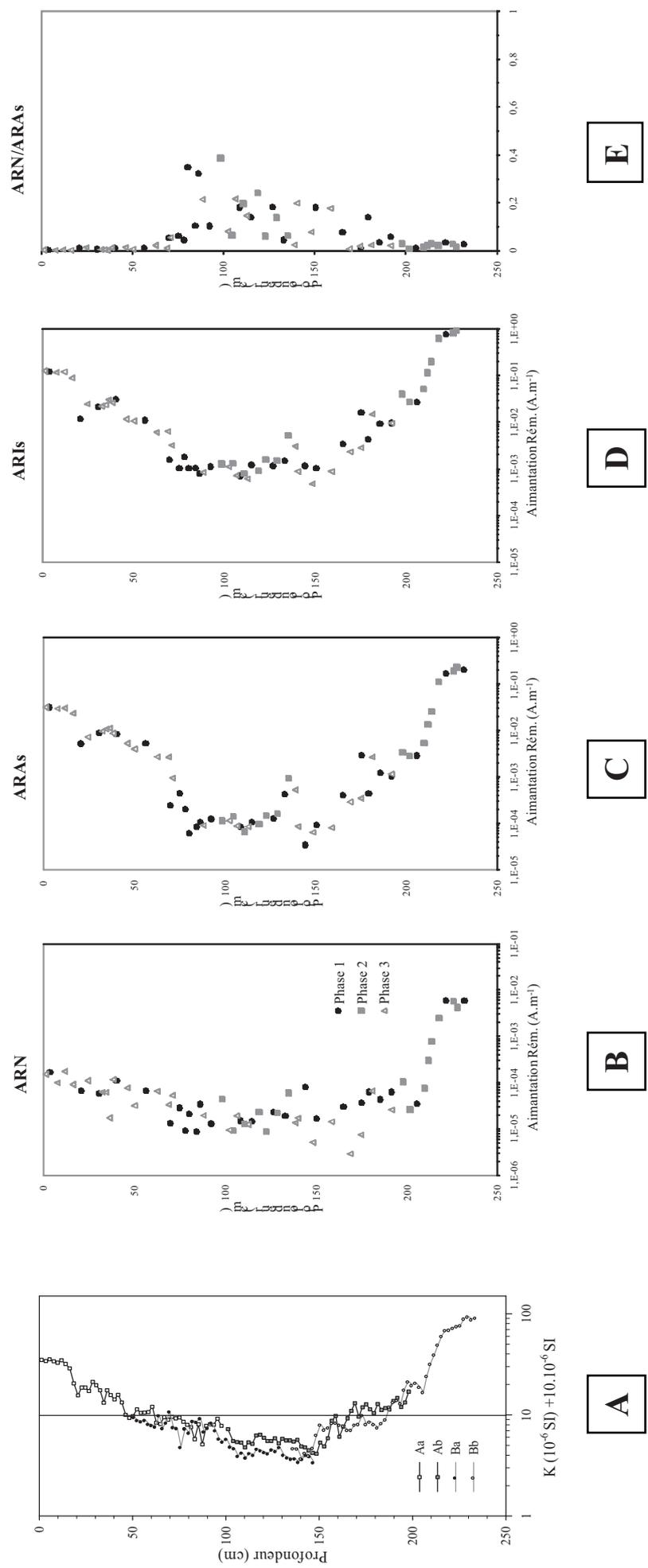


Figure 54 : Susceptibilité magnétique (A), valeurs d'aimantation naturelle (B), valeurs d'ARA à saturation *i.e.* 200 mT (C), valeurs d'ARI à saturation *i.e.* 3T (D) et rapport ARN/ARAS (E) mesurés sur les échantillons tassés et humides de la carotte A/B en fonction de la profondeur (cm).

Les phases de mesures des pilotes sont représentées : phase 1 (rond noir), phase 2 (carrés gris), phase 3 (triangles blancs)

La chronologie des mesures *i.e.* les séries de pilote dont les échantillons mesurés sont issus est également présentée. Les variations sont cohérentes d'une série de mesure à l'autre. Le facteur temporel entre les phases 1,2 et 3 ne semble donc pas jouer un rôle significatif sur le signal magnétique mesuré.

Les zones de comportements différents observées sur les valeurs de susceptibilité magnétique, de concentrations élémentaires et de signatures isotopiques sont en effet parfaitement visibles sur les profils d'ARAs et d'ARIs. Les variations de ces deux derniers paramètres en fonction de la profondeur sont similaires à la seule différence que les valeurs d'ARIs sont généralement d'un ordre de grandeur supérieur par rapport à celles d'ARAs. L'intensité du signal magnétique marque un léger pic entre environ 140 et 130 cm qui n'était identifiable sur aucun autre paramètre.

#### *2.3.1.4. Etude des spectres d'aimantations partielles*

En ce qui concerne l'étude des ARA et ARI partielles, l'information recherchée est un changement de comportement vis-à-vis des champs variables appliqués. En effet, les spectres d'acquisition d'aimantation permettent l'étude des variations minéralogiques (nature et taille de grains<sup>20</sup>) des particules magnétiques. Par conséquent, ces mesures sont présentées normalisées aux valeurs à saturation correspondantes (ou à une autre valeur qui sera précisée) afin de pouvoir comparer des échantillons aux capacités d'aimantations différentes et vérifier si les variations d'intensité en fonction de la profondeur sont associées à des changements de signature du signal magnétique.

La nature minéralogique et la taille de grains des particules magnétiques sont les deux facteurs majeurs influençant le profil d'acquisition ou de désaimantation progressive des aimantations à saturation. Suivant la nature de ces dernières (dans notre cas, ARAs ou ARIs), les spectres de désaimantation AF traduisent préférentiellement l'un ou l'autre de ces facteurs bien que les deux jouent un rôle. Ainsi, la désaimantation AF de l'ARAs est plutôt influencée par la taille de grains des particules tandis que la désaimantation AF de l'ARIs est un bon indicateur de la minéralogie. L'acquisition progressive de l'ARIs et de son équivalent en sens inverse (ARIs BF) donne en effet avant tout des informations sur la nature minéralogique des

<sup>20</sup> Les interactions entre grains, qui croissent avec la concentration en particules magnétiques, sont aussi un facteur déterminant la réponse des échantillons aux stimulations magnétiques.

particules magnétiques présentes. Cependant, la taille de grains a également une influence sur les profils d'acquisition (*cf.* Annexe 1) et la valeur du champ d'aimantation correspondant à 50 % d'acquisition de l'aimantation à saturation ( $H_{cr}$  pour ARIs BF et  $H_{cr}'$  pour ARIs) est largement utilisée comme indicateur de taille de grains dans le cas d'échantillons dont les particules magnétiques sont toutes de même nature (Dekkers, 1988; Dunlop and Argyle, 1991; Maher and Thompson, 1999; Walden *et al.*, 1999). Le spectre d'acquisition de l'ARIs est plus affecté par la taille de grains des particules que celui de l'ARIs BF. Dans le cas de populations mixtes, la valeur d' $H_{cr}'$  ou d' $H_{cr}$  peut servir d'indicateur minéralogique. Plus la valeur de champ est faible, plus les minéraux magnétiques présents sont de faible coercivité.

Les paramètres magnétiques utilisés dans cette permettent ainsi de détecter la présence de phases de faible coercivité aussi appelée « phases *soft* » dans la littérature ainsi que celles de phases de coercivité élevées (phases *hard*) et des phases intermédiaires (phases *medium*). Par contre, ils ne permettent pas une interprétation univoque quant à la nature exacte des minéraux magnétiques présents. Pour cela, il faudrait la mesure d'autres paramètres par analyse thermique ou extraction des particules mag. Nous baserons donc notre étude sur la présence de phases de coercivité basse, médiane et/ou élevée au sein des échantillons.

- Exemples de comportements typiques

Le nombre d'échantillons mesurés étant relativement élevé, 7 échantillons représentatifs des différents comportements observables sur la carotte A/B ont été choisis et sont présentés séparément du reste de la population (Figure 55) afin d'expliquer plus facilement les différences minéralogiques que ces comportements traduisent.

Les sept échantillons (A8, A28, A34, A84, B11, B82 et B97) ont été choisis indépendamment de leur position stratigraphique. Celle-ci est cependant présentée à la figure 58 à titre indicatif, en parallèle des résultats d'analyse normalisés aux valeurs à saturation comprenant : l'acquisition progressive de l'ARIs et de l'ARIs BF, la désaimantation AF progressive de l'ARAs et de l'ARIs. Afin de comparer la signature des phases de coercivité basse à moyenne, l'acquisition de l'ARIs et de l'ARIs BF ont été normalisées à la valeur à 300 mT (Figure 56). Pour les mêmes raisons, les phases de désaimantation AF ont traitées de telle manière à retirer la contribution de la valeur à 200 mT qui correspond à l'aimantation résiduelle de la phase de coercivité élevée (non atteinte par la désaimantation).

*Taille de grains ; étude de la désaimantation AF de l'ARAs:*

Dans un premier temps, nous allons considérer qu'il n'y a qu'une seule mineralogie dans tous les échantillons afin d'expliquer le cas général (Figure 55). Les grains très fin de type monodomaine sont plus résistants à la désaimantation que les particules de plus grande taille. Le début de la désaimantation AF est donc très progressif pour les particules fines (Ex : échantillon A28). A l'inverse, si les particules sont plus grosses ou de type polydomaine (pseudo-monodomaines en l'occurrence), la résistance à la désaimantation est moindre car la structure interne des minéraux permet un changement plus rapide de leur orientation (Ex : échantillon B97). Ainsi, le début de la désaimantation AF de l'ARAs est un indicateur de taille de grains. Plus la désaimantation est acquise rapidement, plus la taille de grains est élevée.

Les échantillons B11 et B82 présentent un début de désaimantation intermédiaire à celle de A28 et de B97. Cependant, ils présentent une forte résistance en fin de désaimantation ce qui dénote la présence de minéraux à forte coercivité. La résistance aux paliers élevés de fin de désaimantation est un indicateur de la nature des particules : plus la valeur d'aimantation résiduelle est forte, plus les particules présentes sont de coercivité élevée. Les échantillons B11 et B82 contiennent donc des particules de taille de grains moyenne et des particules à forte coercivité.

L'échantillon A84 présente un signal magnétique très perturbé qui rend difficile son interprétation. Cet échantillon fait partie des ceux dont l'intensité de l'ARAs est la plus faible, d'où une erreur totale sur chaque mesure plus forte. La qualité de l'information s'améliore notablement en cours d'analyse, dès le début de l'acquisition de l'ARIs. Sur les échantillons de faible intensité, la désaimantation AF de l'ARAs risque donc d'être trop bruitée pour être informative mais la bonne qualité des phases d'acquisition suivantes devrait permettre de compenser cette lacune lors de l'étude de l'ensemble de la population des pilotes.

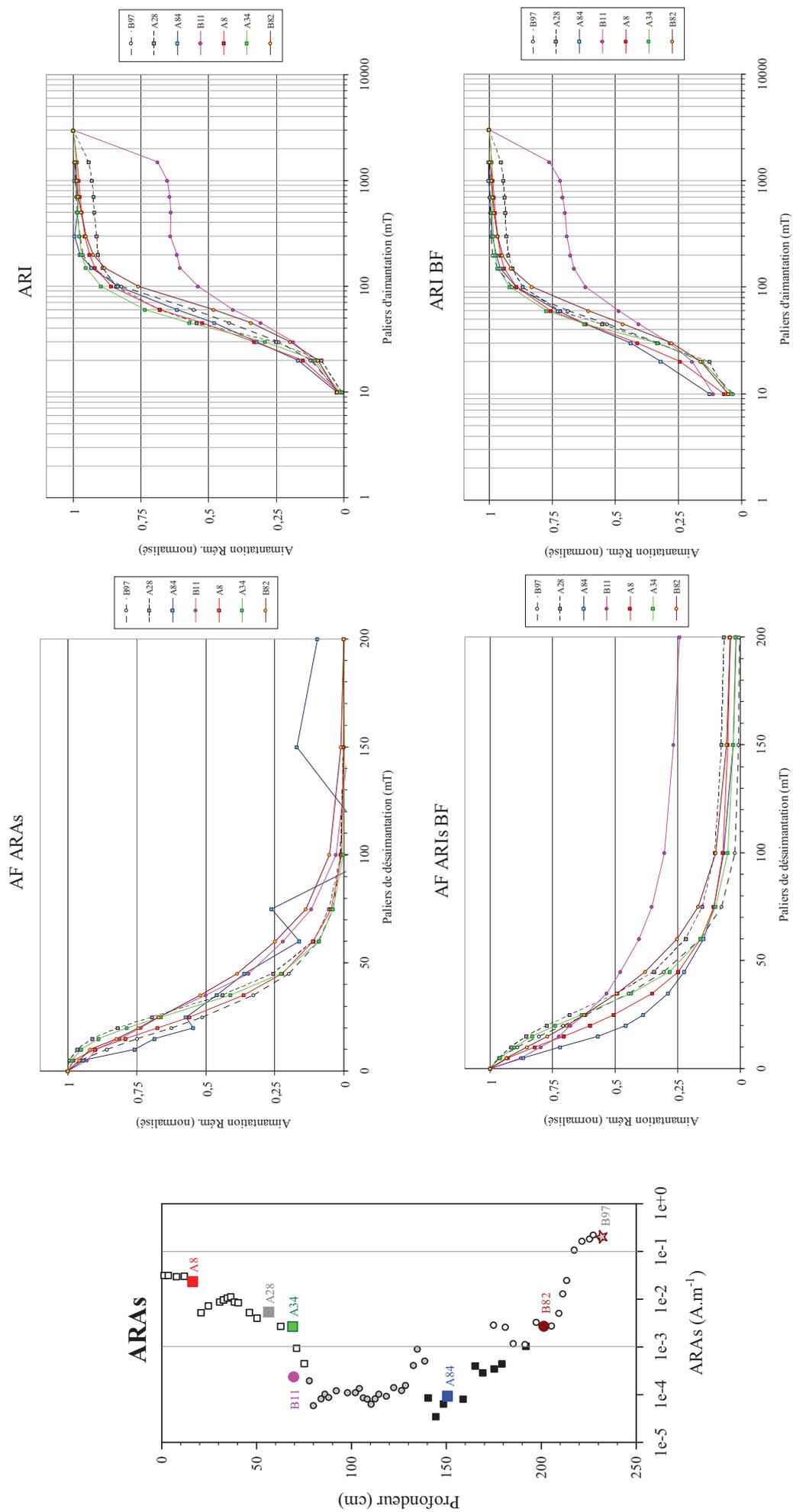


Figure 55 : Position stratigraphique en fonction de leur ARAs des 7 échantillons représentatifs de la gamme de variation du comportement des échantillons pilotes et leur signal magnétique total à travers les spectres de désaimantation de l'ARAs (AF ARAs) et de l'ARIs BF (AF ARIs BF) et d'acquisition de l'ARIs (ARI) et de l'ARIs BF (ARI BF) en échelle logarithmique.

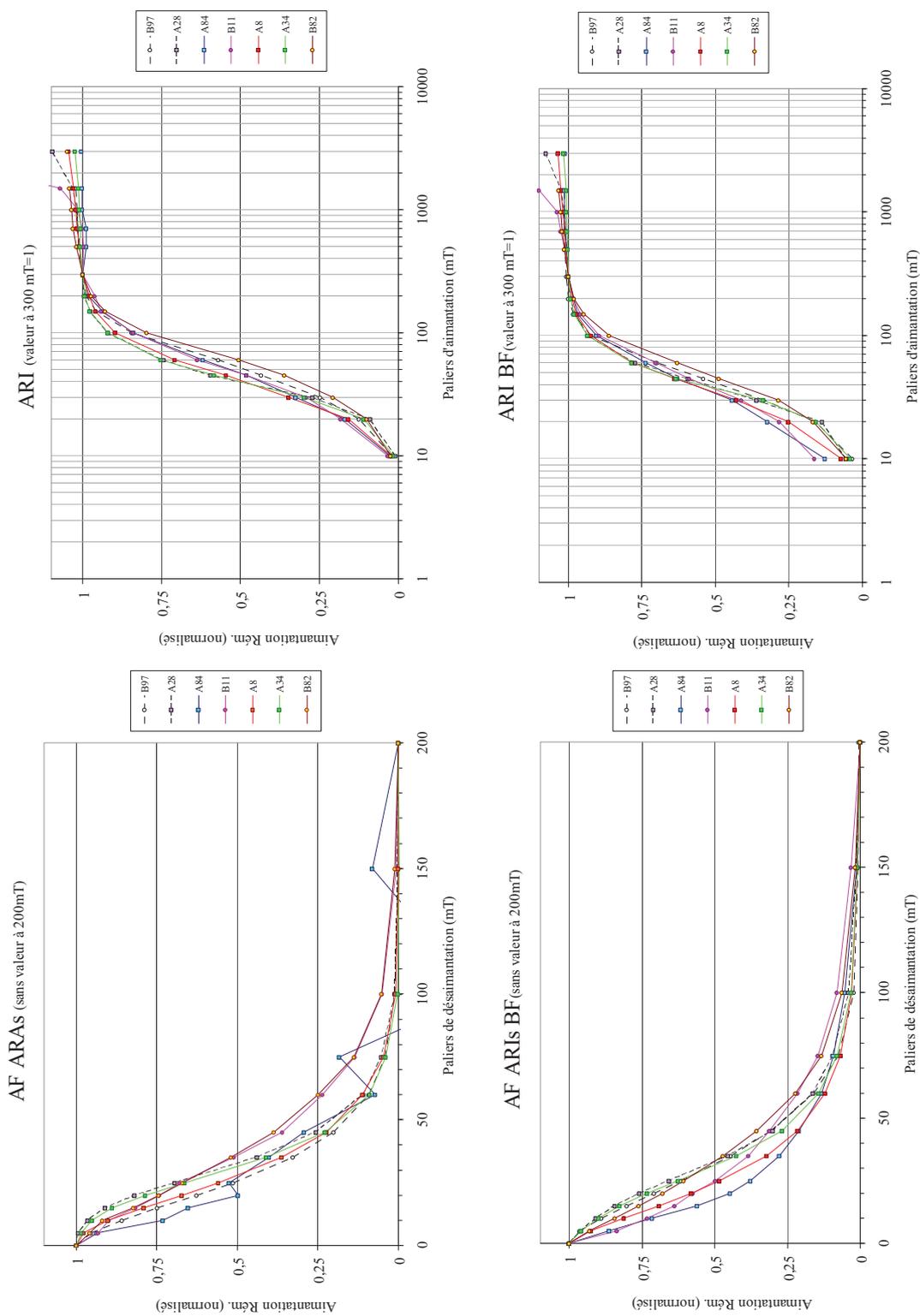


Figure 56 : Signal magnétique des phases *soft* et médiane à travers les spectres de désaimantation de l'ARAs (AF ARAs) et de l'ARIs BF (AF ARIs BF) tels qu'AF AR(X)s à 200 mT = 0 et d'acquisition de l'ARIs (ARD) et de l'ARIs BF (ARI BF) normalisées à la valeur à 300 mT.

*Analyse des phases magnétiques : étude de l'acquisition de l'ARIs et de l'ARIs BF*

Les principes généraux de l'analyse reposent sur les paliers d'aimantation correspondant à l'acquisition de l'état de saturation à 50 % ( $H_{cr}$  et  $H_{cr}'$ ) et à 100 %. Une saturation acquise à 200 mT traduit la présence d'une phase de faible coercivité. Entre 200 et 500 mT, la phase est de coercivité médiane. A partir de 1 T, la matière minérale contient une phase à haute coercivité. Si le signal d'un échantillon n'est pas saturé au-delà de 3 T, de la goethite est présente. Les valeurs d' $H_{cr}$  et  $H_{cr}'$  augmentent généralement avec la coercivité mais l'interaction de la taille de grains peut être importante sur  $H_{cr}'$ .

L'échantillon **B11** se distingue nettement des autres par un palier intermédiaire très marqué entre 200 mT et 1 T. En effet, près de 60 % de l'ARIs sont acquis à 200 mT et les 40 % restant sont essentiellement acquis entre 1 et 3 T, soit la valeur de champ maximale (Figure 55). La minéralogie magnétique de cet échantillon correspond à un mélange entre une phase de coercivité relativement faible mais non totalement saturée à 200 mT et une autre phase très résistante représentant près de 40% du signal. L' $H_{cr}'$  de la phase à plus faible coercivité est compris entre 45 et 50 mT (Figure 56). Les valeurs sont trop élevée pour appartenir à une phase *soft*, qui serait saturée à 200mT (Thomson and Oldfield, 1986) et dont le  $H_{cr}'$  dépasse exceptionnellement les 35 mT (Hunt *et al.*, 1995b) si les particules sont très fines. La résistance limitée de la désaimantation AF de l'ARAs et de l'ARIs dans les premiers paliers n'est pas en faveur de particules très fines qui expliqueraient des valeurs élevées de  $H_{cr}'$  de cette phase. Il s'agit donc d'une phase de coercivité médiane. La phase de haute coercivité, dont la saturation n'est pas amorcée à 3 T, ne peut correspondre qu'à la goethite.

Une phase de coercivité réduite ( $H_{cr}' \sim 40$  mT, Figure 59) domine le signal de l'échantillon **A28** car 90 % de l'aimantation à saturation est acquise à 200 mT sur la figure 55. Cependant, une phase de coercivité élevée est présente puisque l'état de saturation n'est jamais atteint, même à 3 T. Le signal magnétique montre une forte résistance aux premiers paliers de désaimantation, ce qui dénote une taille de grain faible. Il est donc difficile de trancher entre phase *soft* à faible de taille de grains et phase médiane. Par contre, le signal total dénote indubitablement la présence de goethite.

Le comportement d'A28 semble comparable à celui de B11 en ce qui concerne les phases d'acquisition de l'aimantation. Il serait donc possible que la différence essentielle entre B11 et A28 soit due à une variation de proportions relatives entre les phases de coercivité médiane et forte, la phase médiane dominant plus le signal de A28. Cependant, la comparaison des

phases médianes/soft (Figure 56) montre une différence très claire entre les deux échantillons. Les échantillons B11 et A28 ne semblent donc avoir en commun que la présence de goethite. La phase *soft*/médiane de A28 est très comparable à celle de **A34**, à la fois en terme de taille de grain et de comportement magnétique (Figure 56).

L'échantillon A34 n'est pas saturé non plus à 300 mT mais la faible dynamique du signal total (Figure 55) entre 300 mT et 3 T (la phase médiane domine le signal à près de 98 %) ne permet pas de dire si cette phase *hard* est de la goethite ou non.

L'échantillon **A8** présente un état de saturation acquis à ~90% à 200 mT puis marque une progression régulière continue jusqu'à 3 T (Figure 55). Comme pour A34, la présence d'une phase *hard* est certaine mais il est impossible d'en connaître la composition. Le reste du signal magnétique est composé d'une phase dont l'Hcr' est d'environ 40 mT (Figure 56) soit une phase plus de coercivité médiane que *soft*. La taille de grains de cette phase (AF ARAs) est intermédiaire entre fine (A28) et plus grossière (B97) dans les premiers paliers de désaimantation. La désaimantation de A8 est ensuite similaire à celle de l'échantillon **B97** à partir de 15 mT.

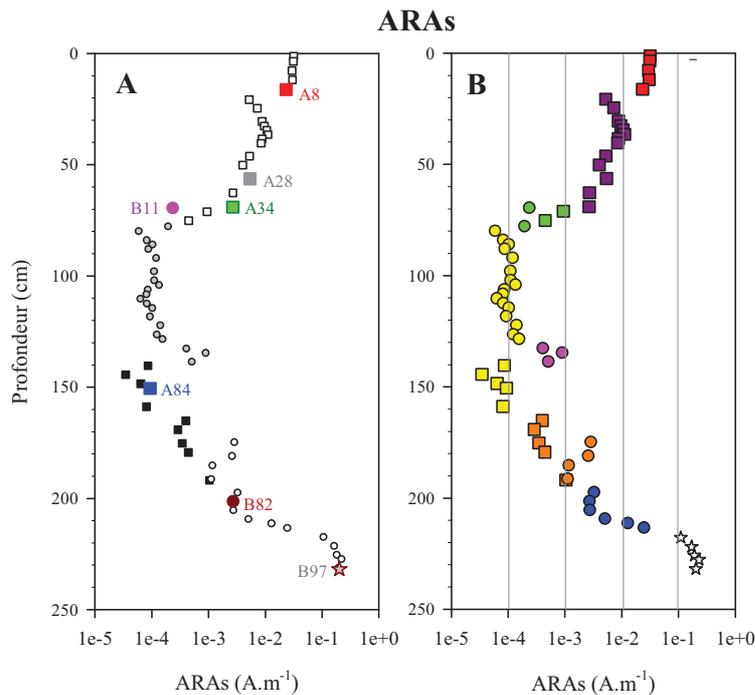
Ce dernier (B97) est l'échantillon qui présente le plus faible résidu d'aimantation (AF ARIs BF à 200 mT quasi nul) et l'état de saturation est quasi atteint à 300 mT. Si une phase *hard* est présente, sa contribution n'est pas suffisante pour être détectée. Le signal de l'échantillon est ainsi dominé par une phase dont le Hcr' dépasse à peine 40 mT. Puisque la taille de grains ne peut pas être considérée comme fine (AF ARAs, Figure 55), la phase très dominante est de coercivité médiane.

L'état de saturation n'est pas atteint à 300 mT pour l'échantillon **B82** qui présente également une aimantation résiduelle (AF ARIs BF à 200 mT) non négligeable (Figure 56). Ceci démontre l'existence d'une phase *hard*. Le signal du reste de la matière minérale magnétique (Figure 55) se démarque de celles des autres échantillons par des valeurs de Hcr et Hcr' particulièrement élevées (Hcr'~60 mT). Le comportement de cette phase sur l'AF ARAs après 25 mT est très comparable à celui de B11, ce qui confirme la nature particulièrement coercitive de cette phase que l'on peut cependant considérer comme médiane.

L'échantillon A84 est presque totalement saturé à 300 mT et présente un résidu d'aimantation très faible. Cet échantillon est donc dominé par une phase de coercivité médiane dont le Hcr' est d'environ 45 mT. Sa signature magnétique semble très similaire à celle de la phase médiane de B11 (Figure 56) à la fois sur les phases d'acquisition de l'aimantation et sur la désaimantation AF de l'ARIs BF. L'AF ARAs est trop bruitée pour être exploitée.

- Etude de l'ensemble de la population des pilotes

Représenter tous les échantillons pilotes sur une seule figure reprenant le même mode que la figure 55 aurait rendu illisible les différences de comportements. Pour faciliter l'étude de la population entière, les échantillons pilotes ont été divisés en plusieurs groupes suivant la profondeur et l'intensité de l'ARAs (Figure 57 B). Chaque groupe a ensuite été associé à une couleur pour faciliter la lecture (Tableau 10).



**Figure 57: Variations en fonction de la profondeur (cm) de l'intensité de l'ARAs avec la position stratigraphique des échantillons pris en exemple dans la section précédente (A) et du code couleur qui sera utilisé dans cette section (B).**

**Les échantillons de la carotte A sont figurés par des carrés, ceux de la carotte B par des ronds.**

Les échantillons des carottes A et B sont figurés différemment (carrés pour A, ronds pour B) afin que la variabilité inter-carottes puisse être distinguée. A première vue, seuls les échantillons B69 et B72 (groupe orange) semblent porter une information différente par rapport aux échantillons de la carotte A à la même profondeur.

Puisque le signal est d'autant plus bruité que son intensité est faible, les groupes dont les échantillons présentent une intensité du signal relativement forte sont présentés en premier. Soit, dans l'ordre :

- 1- Groupes blanc et bleu : zone 1 et début T1/2 (Figure 58)
- 2- Groupe bleu et orange : zone T1/2 en entier (Figure 59)
- 3- Groupe rouge et groupe rose : zone 3 et une partie zone 2 (Figure 60)
- 4- Groupe violet et vert : zone T2/3 (Figure 61)
- 5- Groupe jaune : zone 2 (Figure 62)

Trois échantillons au comportement extrême (A28, B82 et B97) sont présentés en noir dans chaque figure afin de servir de repère pour faciliter la comparaison des différents groupes.

couleur	Zone	Profondeur (cm)	Echantillons	
			Carotte A	Carotte B
rouge	c	0 à 20	(5) A1, A2, A4, A6, A8	(0)
violet	Tb/c	21 à 40	(10) A10, A12, A15, A16, A19, A20, A23, A28, A31,	(0)
vert	Tb/c	45 à 70	(2), A34, A37	(2) B11, B15
jaune	b	71 à 160	(5) A79, A81, A83, A84, A88	(17) B16, B18, B19, B20, B22, B25, B27, B28, B29, B30, B31, B32, B33, B35, B37, B39, B40
rose	b	130 à 140	(0)	(3) B42, B43, B45
orange	b	160 à 195	(5) A91, A93, A96, A98, A104	(4) B69, B72, B74, B77
bleu roi	Ta/b	200 à 215	(0)	(6) B80, [B81], B82, B84, B87, B88
blanc	a	220 à 240	(0)	(5) B90, B92, B94, B95, B97

**Tableau 10 : code couleur utilisé pour l'étude des variations de la minéralogie et de la taille de grains sur l'ensemble de la population des échantillons pilotes.**

**Le nombre et le nom des échantillons de chaque groupe sont indiqués par carotte.**

### *1- groupes blanc et bleu (Figure 58)*

Les échantillons de la base minérale sont en blanc, ceux correspondant au groupe bleu (tableau 10) sont présentés dans un gradient de couleur du plus clair au plus foncé en allant du plus profond au moins profond pour faciliter l'interprétation.

Les échantillons du groupe blanc présentent un comportement généralement homogène et semblable à celui décrit précédemment pour l'échantillon B97 : saturation quasi acquise à 300 mT,  $H_{cr}'$  compris entre 40 et 60 mT, résidu d'aimantation à saturation quasi inexistant. Du point de vue taille de grain, les caractéristiques concordent également et font pencher pour une taille de grains relativement élevée à la base de la carotte.

Une différence notable apparaît néanmoins entre B97 ( $H_{cr}' \sim 50$  mT) et B95 ( $H_{cr}' \sim 40$  mT). Les échantillons suivants B95 dans la stratigraphie résentent des valeurs de  $H_{cr}'$  qui tendent de plus en plus vers celles de B97, traduisant ainsi une baisse puis une hausse de la coercivité des particules magnétiques au sein de la base.

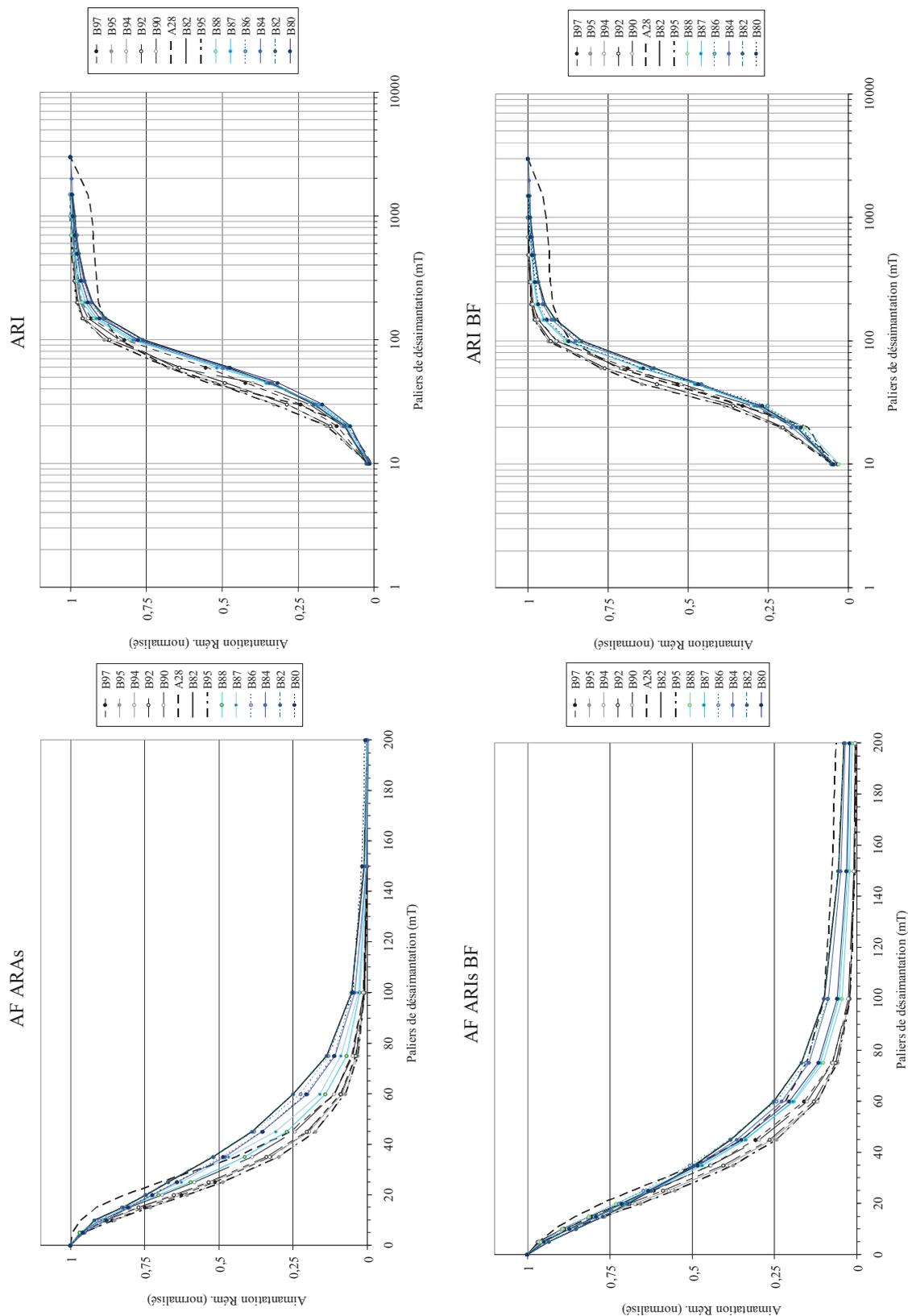
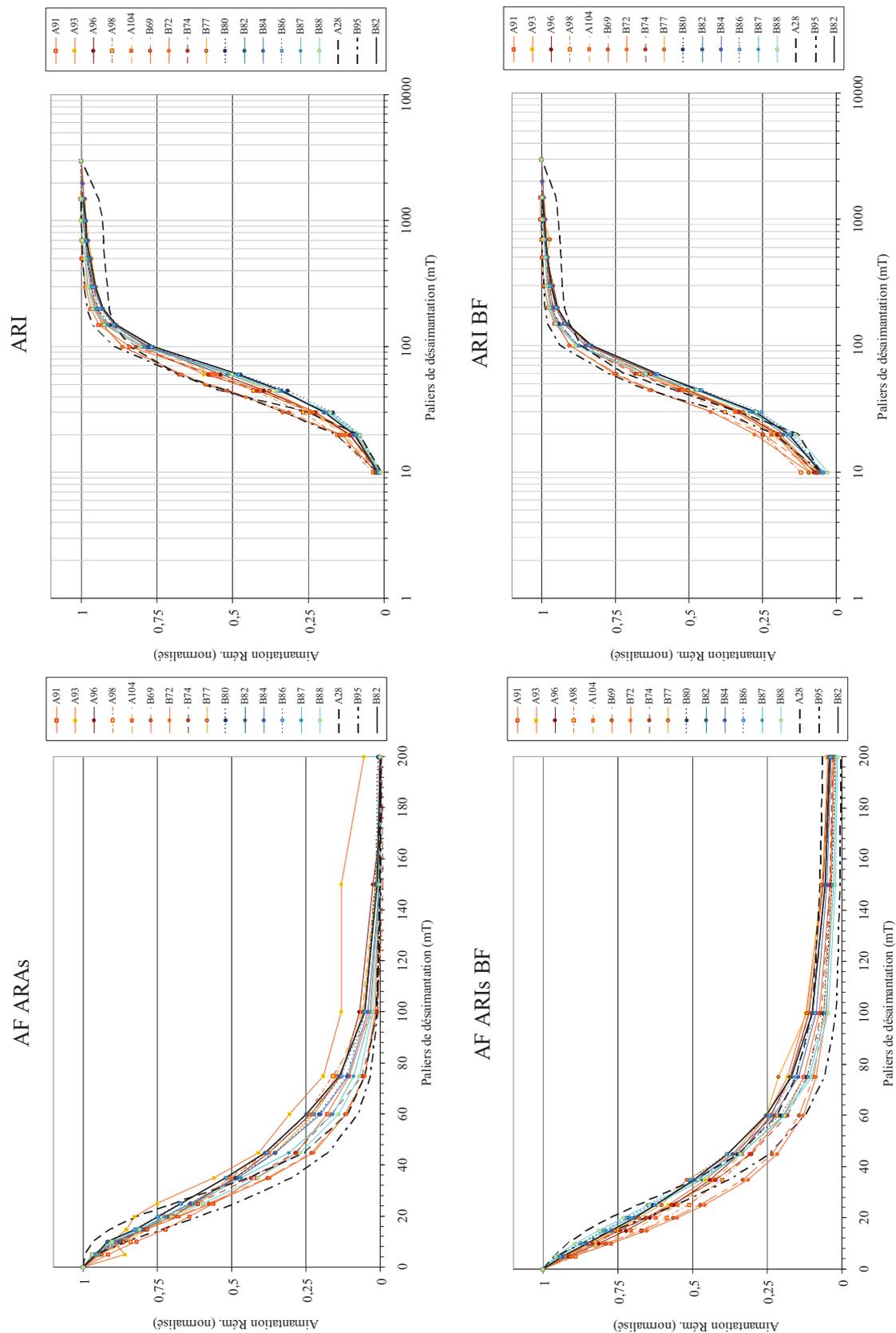


Figure 58 : Spectre de désaimantation de l'ARAs (AF ARAs) et de l'ARIs BF (AF ARIs BF) et d'acquisition de l'ARIs (ARI) et de l'ARIs BF (ARI BF) en échelle logarithmique pour les échantillons de la base (B97 à B90 ; figurés blancs) et ceux de la transition bas/partie tourbeuse (B88 à B80 ; figurés bleus)



**Figure 59 : Spectre de désaimantation de l'ARAs (AF ARAs) et de l'ARIs BF (AF ARIs BF) et d'acquisition de l'ARIs (ARI) et de l'ARIs BF (ARI BF) en échelle logarithmique pour les échantillons du groupe bleu et ceux du groupe orange.**

Le gradient de couleur sur les échantillons du groupe bleu met en lumière la continuité de cette augmentation progressive de la teneur en phase de plus haute coercivité comme en témoignent : la hausse de  $H_{cr}'$  et  $H_{cr}$ , le pourcentage d'acquisition de l'état de saturation à 200 mT de plus en plus faible et la résistance à la fin des phases de désaimantation de plus en plus forte (particulièrement visible à 60 mT). La taille de grains semble en effet ne pas varier notablement puisque le début de la désaimantation AF (ARAs et ARIs BF) reste similaire à celle du groupe blanc.

Le décalage progressif de l'état de saturation concorde avec une matière minérale largement dominée par une phase de coercivité médiane mais contenant de plus en plus de particules à forte coercivité.

### 2- Groupe bleu et orange (Figure 59)

La variabilité de comportement des échantillons bleus et oranges demeurent dans la même gamme de variation que les échantillons du groupe bleu décrits auparavant: il s'agit donc d'une seule population avec un  $H_{cr}'$  compris entre 50 et 60 mT et un état de saturation acquis après 500 mT. Ce qui confirme la présence de plus en plus notable d'une phase *hard* dans la phase médiane majoritaire. L'augmentation de la résistance au début de la désaimantation témoigne de la présence de grains plus fins par rapport à ceux de la base minérale (groupe blanc). La zone de transition entre les zones a et b semble donc s'étendre de 215 à environ 160 cm de profondeur.

Deux échantillons présentent un comportement très différent : B69 et B72. La plus faible résistance à la désaimantation AF (ARAs et ARIs BF) dénote une taille de grain plus forte celle des autres échantillons de la transition Ta/b. Leur valeur d' $H_{cr}'$  est comprise entre 40 et 45 mT mais l'acquisition de l'état de saturation suit la même évolution que le reste du groupe. Ceci traduit une phase médiane moins coercitive, sans doute sous l'influence de la taille de grains qui est plus importante.

Leur spécificité sur le profil d'ARAs en fonction de la profondeur (Figure 65) semble être liée à un changement de minéralogie.

### 3- Groupe rouge, groupe rose, B69 et B72 (Figure 60)

Les échantillons de l'horizon de labour (groupe rouge) présentent un comportement très homogène et sont quasiment indifférenciables les uns des autres. A ce titre, l'interprétation de leur signal magnétique est la même que celle décrite pour l'échantillon A8 dans la section

précédente. Leur matière minérale magnétique est composée principalement d'une phase de coercivité médiane ( $H_{cr}' \sim 40$  mT) mais contient également une phase *hard* (saturation non acquise à 1 T)

Les trois échantillons du groupe rose situés vers 130/140 cm de profondeur (zone 2) ainsi que les échantillons B69 et B72 (180/170 cm) du groupe orange décrit plus haut présentent un comportement très comparable. Il est possible que les processus liés au signal magnétique des échantillons des groupes rouge, rose et orange (B69 et B72 uniquement) soient de nature différente mais le résultat converge du point de vue minéralogique.

Les datations radiocarbones (Figure 48) montrent un point d'inflexion à la même période que le dépôt des échantillons du groupe rose (environ 5100 BP), correspondant à une reprise de l'accumulation de matière. Le comportement des échantillons B69 et B72 confirme une divergence entre les carottes A et B déjà observée sur de nombreux paramètres (densité, géochimie élémentaire, etc.)

#### 4- Groupe violet et groupe vert (Figure 61)

La variabilité des comportements est un peu plus importante dans cette zone de transition Tb/c que dans ceux déjà décrits. L'état de saturation entre 300 mT et 3 T est fluctue assez notablement. Cependant, les caractéristiques générales demeurent proches (valeur de  $H_{cr}'$  est comprise entre 40 et 50 mT) ce qui permet de vérifier qu'il s'agit bien d'une seule population. Les échantillons du groupe vert se distinguent uniquement par un début d'acquisition de l'ARIs BF très rapide par rapport à tous les échantillons du groupe violet.

L'étude séparée des échantillons A28, A34 et B11 (section précédente) a permis de mettre en lumière que les échantillons contiennent une phase de coercivité médiane et une phase *hard* en proportions variables. Certains échantillons présentent en effet une proportion bien plus grande de goethite : A28 (50,2 cm), A25 (56,3 cm), B11 (70 cm) et A37 (75,15 cm). Les caractéristiques de la phase médiane semblent changer également au sein du groupe (*cf.* comparaison A28 et B11, section précédente) ce qui explique la variabilité plus importante des comportements dans le groupe violet/vert.

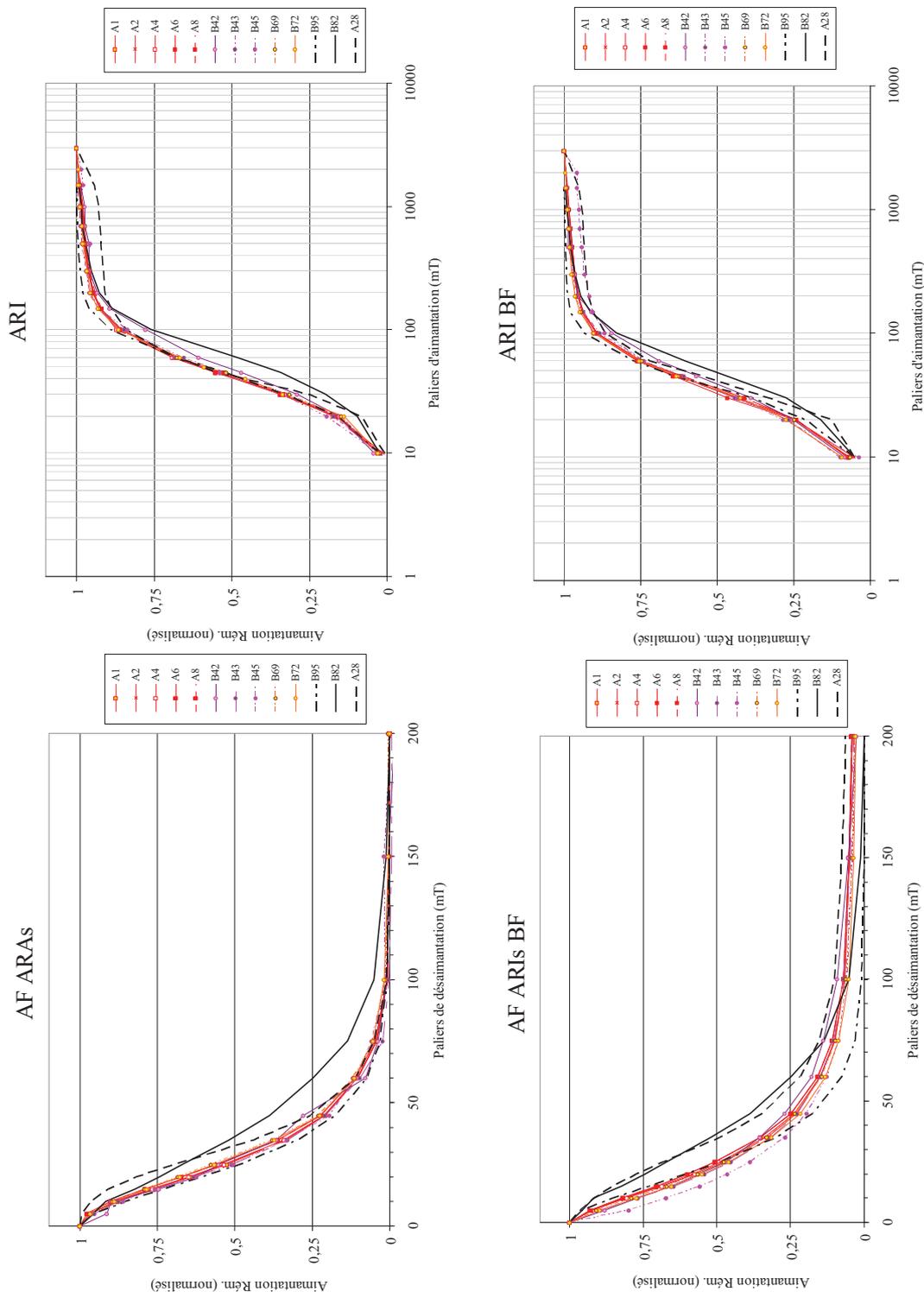


Figure 60 : Spectre de désaimantation de l'ARAs (AF ARAs) et de l'ARIs BF (AF ARIs BF) et d'acquisition de l'ARIs (ARI) et de l'ARIs BF (ARI BF) en échelle logarithmique pour les échantillons de l'horizon de labour (groupe rouge), ceux du groupe rose et les échantillons B69 et B72 (groupe orange).

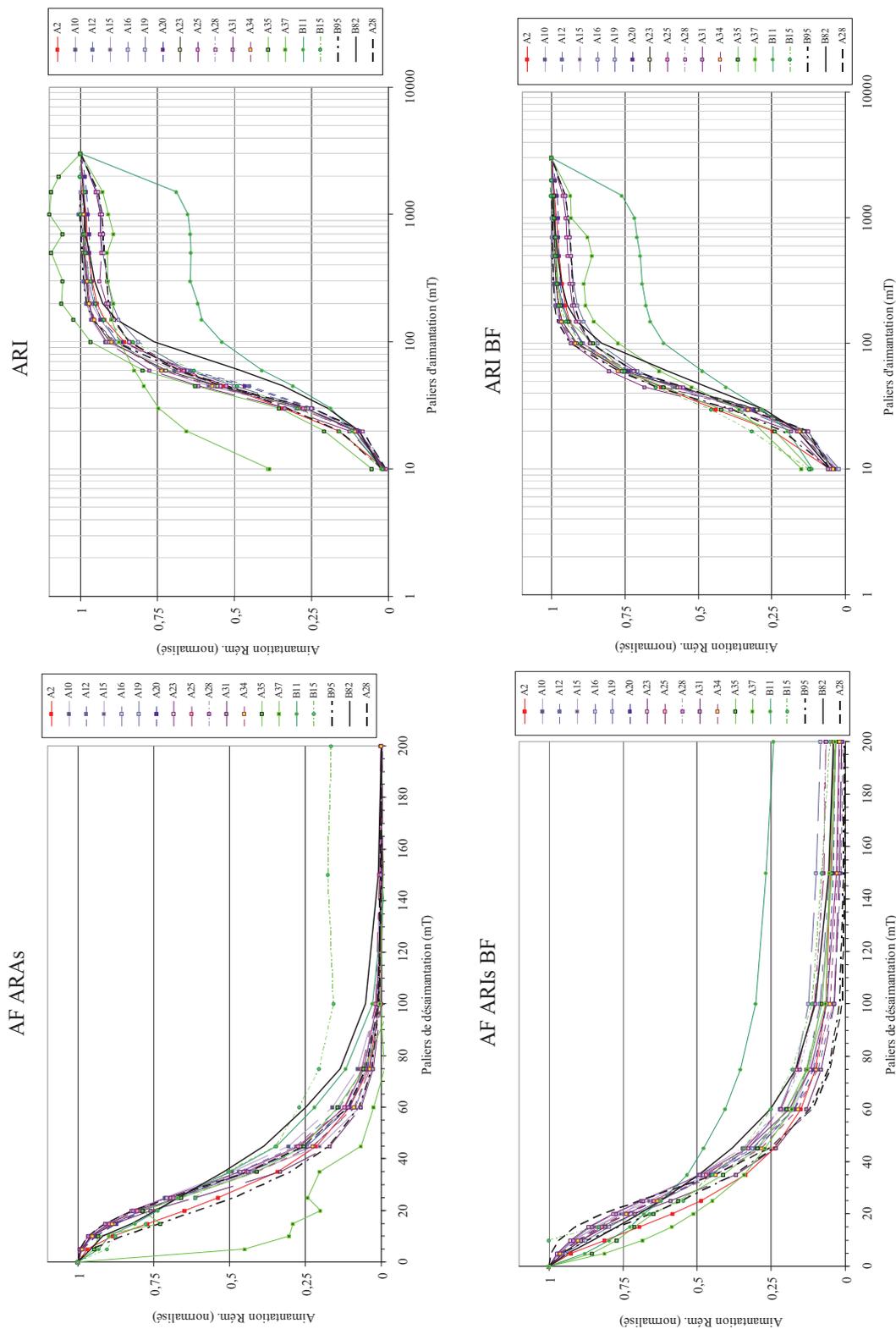


Figure 61 : Spectre de désaimantation de l'ARAs (AF ARAs) et de l'ARIs BF (AF ARIs BF) et d'acquisition de l'ARIs (ARI) et de l'ARIs BF (ARI BF) en échelle logarithmique pour les échantillons du groupe violet et vert. Un échantillon de l'horizon de labour (A2) est figuré pour comparaison.

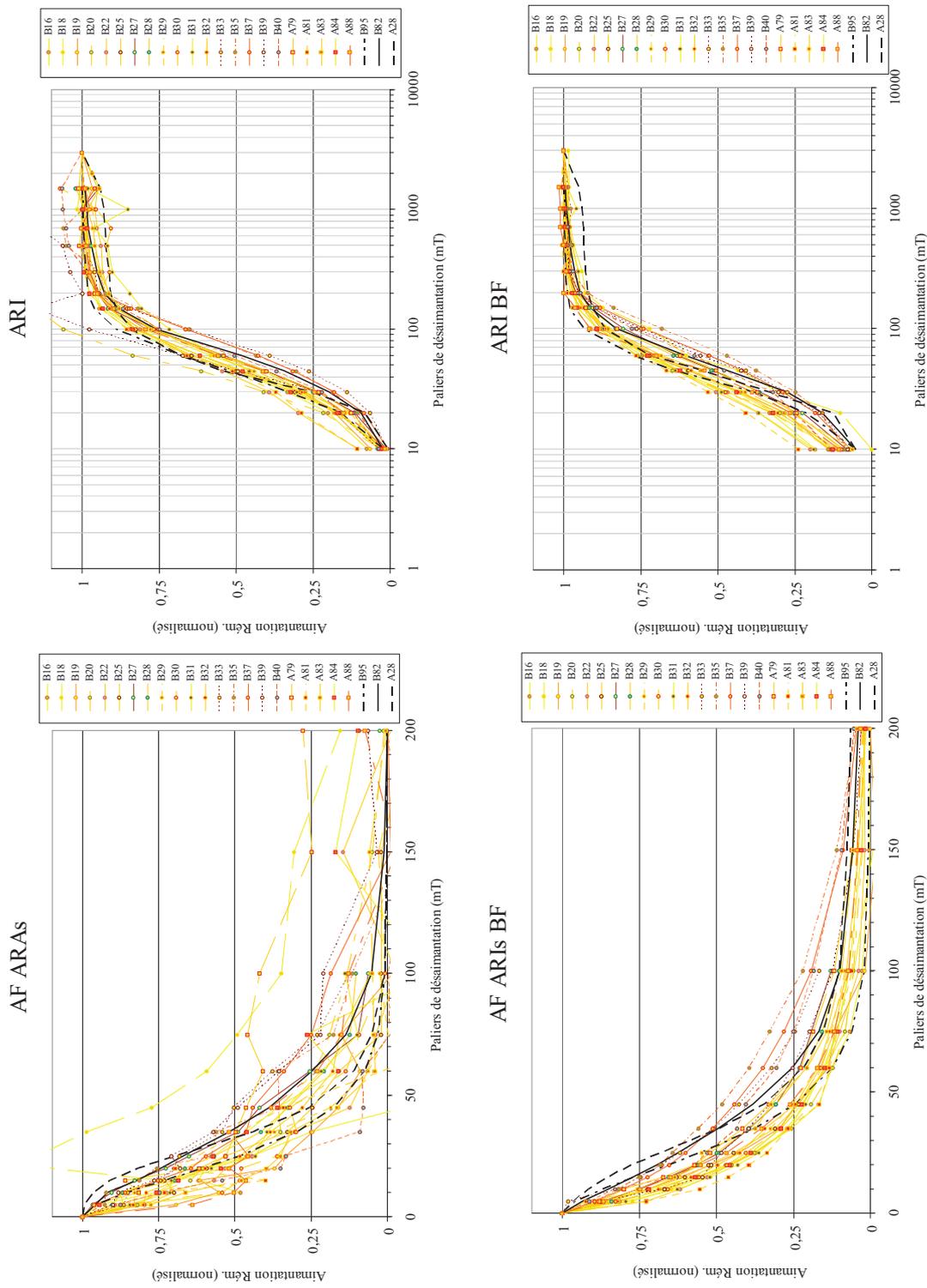


Figure 62 : Spectre de désaimantation de l'ARAs (AF ARAs) et de l'ARIs BF (AF ARIs BF) et d'acquisition de l'ARIs (ARI) et de l'ARIs BF (ARI BF) en échelle logarithmique pour les échantillons du groupe jaune (zone b, très organique)

### 5- Groupe jaune (Figure 62)

L'intensité du signal est si faible dans cette zone que les mesures sont très bruitées, en particulier l'AF de l'ARAs et l'acquisition de l'ARIs, mais la qualité s'améliore pour les phases suivantes. L'utilisation des phases liées à l'ARIs BF est donc plus pertinente.

Les valeurs d'Hcr sont comprises entre 30 et 40 mT et l'état de saturation atteint entre 95 et 100 % à 200 mT. La désaimantation AF de l'ARIs BF est aussi très rapide car 50 % de la désaimantation est acquise entre 15 et 30 mT. Les échantillons du groupe jaune présentent donc un signal magnétique très largement dominé par une phase *soft*/médiane de taille de grains relativement élevée.

Certains échantillons présentent un comportement notablement différent avec des valeurs d'Hcr approchant les 60 mT couplées à une grande résistance à la fin de la désaimantation de l'ARIs BF. Ceci dénote un signal magnétique influencé par des particules magnétiques de forte coercivité. Ces échantillons, B33 (115 cm), B35 (118,7 cm), B37 (122,7 cm) et B40 (129 cm) suivent stratigraphiquement les échantillons du groupe rose. Un changement minéralogique progressif à ce niveau semble donc confirmé.

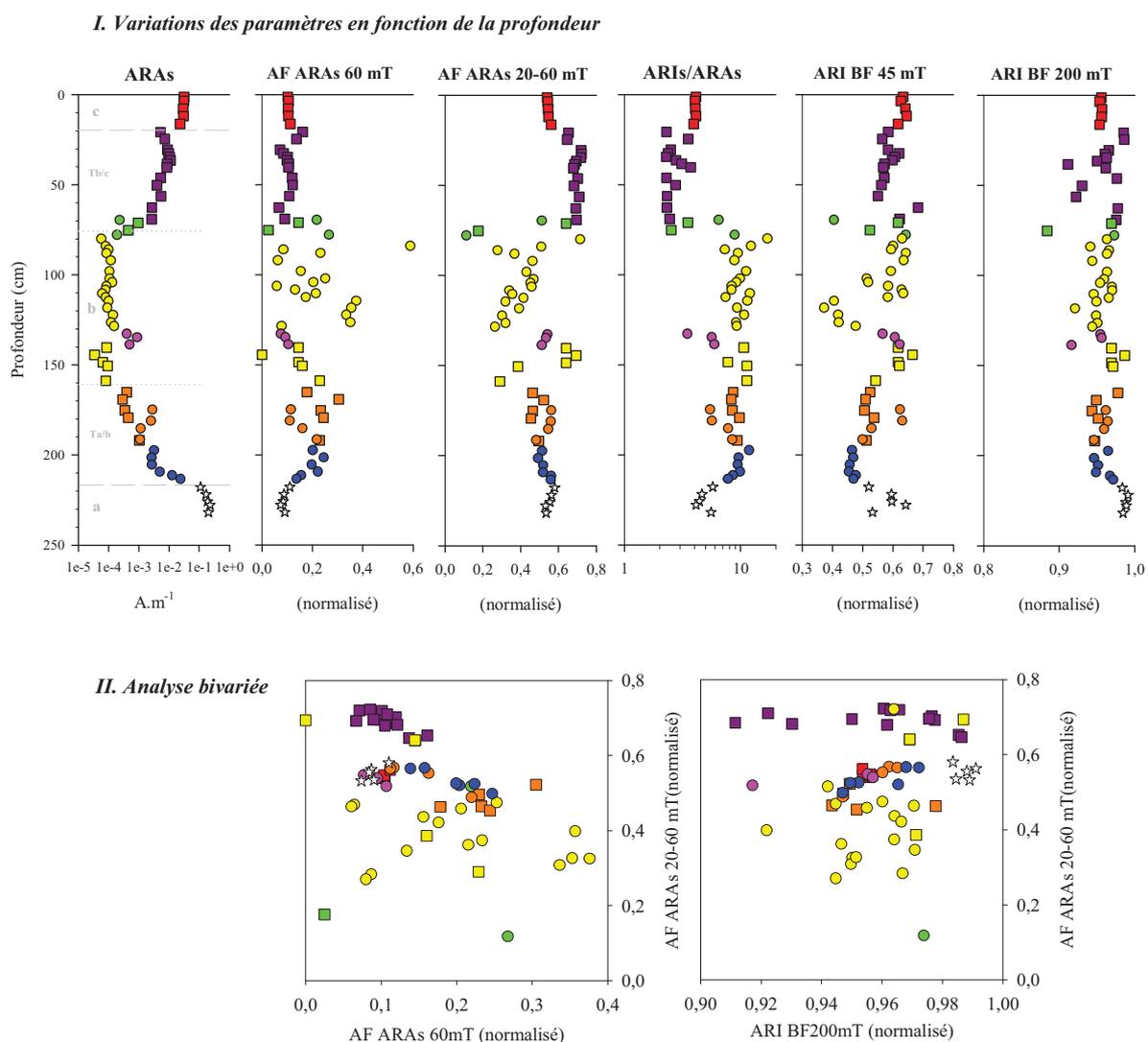
L'étude de la population des échantillons pilotes par groupes dissociés démontre donc que les variations d'intensité du signal magnétique à saturation (ARAs ou ARIs) en fonction de la profondeur sont liées à des changements minéralogiques, que ce soit en termes de nature des minéraux et/ou de leur taille de grains.

- Recherche d'identification des phases magnétiques

Le protocole de mesure utilisé pour les échantillons pilotes peut être appliqué à l'ensemble des échantillons prélevés mais ceci impliquerait un temps considérable pour un degré de précision supplémentaire tout relatif. Les paramètres utilisés mettent en exergue les changements minéralogiques mais ne permettent pas de déterminer la nature exacte des minéraux magnétiques présents. Il semble donc possible de réduire le nombre de mesure par échantillon, tout en gardant le niveau d'information nécessaire à l'identification des phases *soft*, médiane et *hard*. Cette section propose plusieurs méthodes pour parvenir à ce résultat.

### 1- A travers les paliers les plus discriminants

Cette méthode se propose de vérifier, à l'aide des paramètres les plus discriminants, si les groupes définis selon l'intensité de l'ARAs (concentration en minéraux magnétiques) sont cohérents et montrent des spécificités propres. Leurs variations sont présentées en fonction de la profondeur (Figure 63.I) ainsi qu'une analyse bivariable permettant de visualiser la cohérence du dégroupage (Figure 63.II). Les zones décrites tout au long de ce chapitre sont rappelées à titre indicatif sur le profil d'ARAs.



**Figure 63 : Variations en fonction de la profondeur et des groupes (code couleur) des paramètres les plus discriminants (I) : ARAs, désaimantation à 60 mT de l'ARAs et différence entre désaimantation à 20 mT et 60 mT ; rapport ARIs/ARAs, ARI BF à 45 mT, ARI BF à 200 mT.**

**Analyse bivariable de trois de ces paramètres (II) : AF ARAs à 60 mT, différence entre désaimantation AF à 20 et 60 mT, ARI BF à 200 mT.**

Il est possible représenter les variations de la taille de grains à travers le rapport entre ARAs et ARIs si la phase minérale magnétique est homogène (Maher and Thompson, 1999; Egli, 2003) puisque les grains les plus gros (pseudomonodomaines, polydomaines) ne sont que peu affectés par l'ARAs contrairement à l'ARIs. Ce paramètre est aussi affecté par la teneur en minéraux antiferromagnétiques si elle est non négligeable.

Bien que la phase minérale magnétique ne soit pas homogène dans notre cas, le rapport ARIs/ARAs permet néanmoins d'identifier des zones de changement (Figure 66). Ce paramètre varie relativement peu (entre 1 et 15) par rapport à certaines études antérieures, le rapport entre ARIs et ARAs pouvant être de l'ordre de 200. Cette valeur faible témoigne de la prédominance d'une phase de coercivité peu élevée, *soft* ou médiane, dans tous les échantillons. Ceci est confirmé par les valeurs généralement hautes de l'ARI BF à 200 mT (entre 0,9 et 1) qui montre néanmoins les niveaux stratigraphiques où la phase *hard* est plus présente (valeurs plus proches de 0,9).

L'analyse bivariée confirme que les échantillons de la base minérale (groupe blanc ~ zone 1) forment un ensemble homogène composé d'une phase *soft*/médiane. Les variations visibles sur le rapport ARIs/ARAs et l'ARI BF à 45 mT sont sans doute dues à un changement progressif et ténu de taille de grains.

Les groupes bleu et orange forment un ensemble cohérent marqué par une évolution progressive de la minéralogie (phase *hard* plus importante) entre la partie basale de la carotte (zone 1) et la partie très riche en MO (zone 2) illustrée par l'analyse bivariée.

La variabilité est plus importante sur les échantillons du groupe orange à la limite du groupe jaune, qui montre une dispersion très forte particulièrement visible sur l'analyse bivariée. La faible intensité du signal dans cette zone très organique est en effet un facteur limitant le rapport signal/bruit. De plus, les boîtes sélectionnées pour contenir les échantillons sont les plus neutres mais possèdent néanmoins un signal de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-4}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  max) après ARI à 3 T. Le signal magnétique des échantillons dont la valeur d'ARAs se rapproche de cette valeur (tout le groupe jaune et une partie des oranges) est donc perturbé par l'influence du signal du contenant en plus d'être soumis à une marge d'erreur instrumentale plus importante.

Le groupe violet se caractérise par des valeurs de rapport ARIs/ARAs les plus faibles ( $< 2$ ) et relativement homogènes comme les valeurs d'AF ARAs 60 mT et ARI BF 45 mT. Cette homogénéité se retrouve sur l'analyse bivariée utilisant l'AF ARAs à 60 mT (Figure 63.II gauche). Par contre, le rapport ARIs/ARAs ainsi que l'ARI BF à 200 mT montrent une

dispersion due aux fluctuations de teneur en phase *hard*, qui est particulièrement visible sur l'analyse bivariée correspondante (Figure 63.II droite). La variabilité de comportement au sein du groupe violet est donc portée par les changements de teneur entre phase *soft*/médiane et phase *hard*.

L'horizon de surface (groupe rouge ~zone 3) est aussi très homogène mais sur l'ensemble des paramètres et l'analyse bivariée. La cohérence de comportement est très forte entre les échantillons du groupe mais aussi avec ceux du groupe rose ainsi que les échantillons B69 et B72 (Figure 63.II). Il y a donc réellement convergence de comportement entre tous ces échantillons malgré leurs différentes positions stratigraphiques.

Le découpage des échantillons en groupes suivant les variations stratigraphiques de la concentration en minéraux magnétiques est donc cohérent avec l'analyse conjointe des paramètres les plus discriminants. L'étude de ces derniers permet des conclusions proches de celles de l'analyse détaillée des spectres d'acquisition sur les échantillons dont le signal magnétique est d'intensité suffisante. Par contre, le comportement général du signal magnétique dans la partie la plus riche en MO de la carotte A/B est difficilement interprétable.

## 2- A travers la modélisation mathématique des courbes d'acquisition/désaimantation

La mise en place d'un modèle mathématique adapté à la forme des courbes d'acquisition est une solution permettant de déterminer les points discriminants entre les phases magnétiques présentes dans les échantillons. Le principe est basé sur l'identification d'une composition minéralogique à partir de comportements type des minéraux magnétiques les plus courants dans les échantillons naturels et représentatifs des phases *soft*, médiane et *hard* observées dans les groupes d'échantillons pilotes déterminés. La finalité est d'obtenir des informations permettant d'expliquer les différences entre groupes.

L'approche mathématique choisie a été mise en place et testée sur les profils d'acquisition de l'ARIs BF, qui est le paramètre le moins influencé par les variations de taille de grains. Le signal magnétique final est considéré comme étant la somme des influences des différentes phases qui le composent. La démarche complète ainsi que sa mise en place sont détaillées

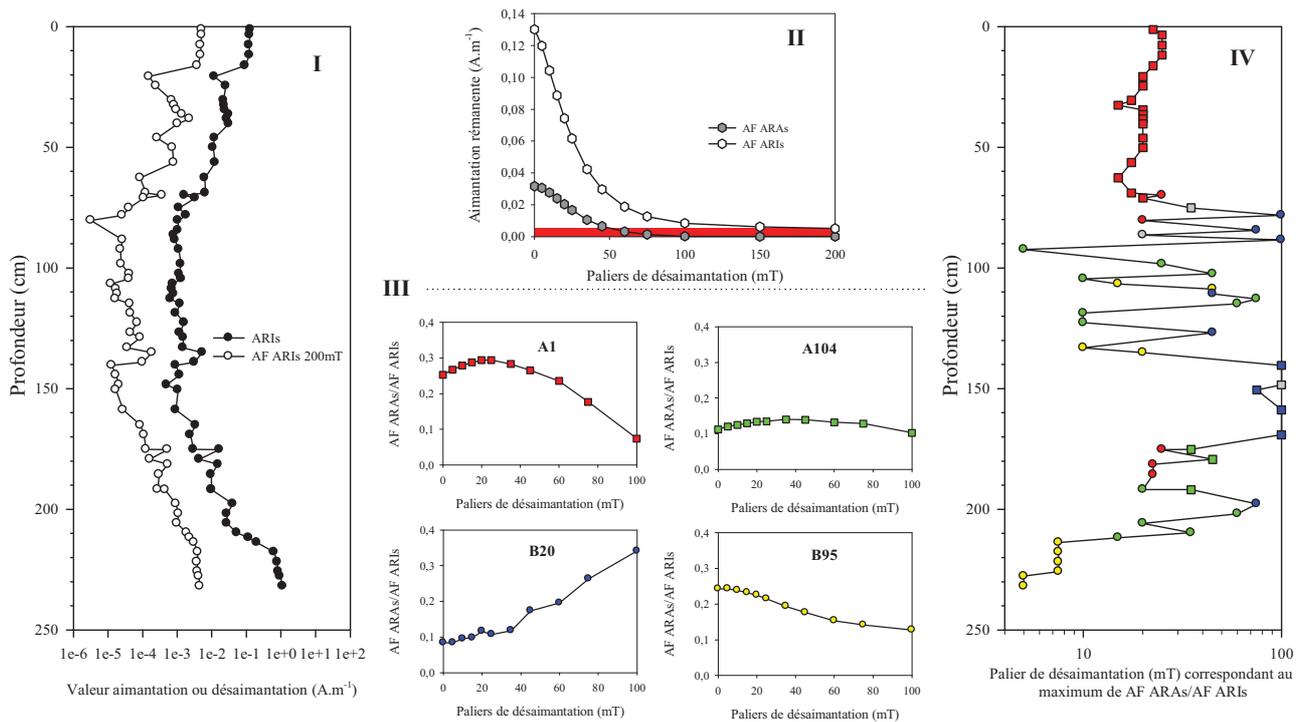
dans l'Annexe 7. Afin de faciliter la lecture de ce chapitre, seule la conclusion de ce travail est abordée ici.

Le modèle développé nécessite l'intégration de plusieurs paramètres par phase minérale considérée : la concentration minéralogique, les valeurs des points d'inflexion de la sigmoïde, la pente basale et sommitale de la sigmoïde. Si l'on considère que quatre phases minérales sont potentiellement présentes dans les échantillons de la Trézence (magnétite, goethite, hématite et pyrrhotite), pas moins de 16 paramètres doivent être intégrés. Pour que ces paramètres soient représentatifs du signal, une mesure par paramètre est un minimum. Or, par rapport à la phase 1, réaliser 16 mesures par phase d'acquisition augmente le nombre de mesures à réaliser au lieu de le réduire. Il est sans doute possible d'améliorer ce modèle mais, faute de temps, cette approche n'a pas pu être poursuivie jusqu'à trouver une solution convenant à notre problème initial.

### 3- A travers l'étude des désaimantations AF

Les phases de coercivité faible à moyenne présentent un comportement différent lors d'une désaimantation AF suivant si l'aimantation à saturation a été acquise par ARA ou par ARI. L'intensité de la désaimantation maximale de l'ARIs (AF ARIs 200 mT) d'un échantillon dépend entièrement de sa teneur en phase *hard*. Il est donc possible de dissocier cette population du reste des particules magnétiques moins coercitives. Les variations de l'ARIs et AF ARIs 200 mT en fonction de la profondeur (Figure 64.I) sont quasi identiques malgré un décalage positif de deux ordres de grandeurs de l'ARIs par rapport à AF ARIs 200 mT. Ceci est en partie dû au fait que l'intensité de l'ARIs dépend de la proportion de matière minérale alors que celle de l'AF ARIs à 200 mT ne représente que la phase à haute coercivité.

La part de particules fortement coercitives apparaît visuellement sur la désaimantation AF de l'ARIs et non sur celle de l'ARAs puisque ces particules ne sont pas atteintes par l'ARA (ex : Figure 64.II). En soustrayant cette valeur résiduelle à celle de l'ARIs, il est possible de s'affranchir de la part de particules fortement coercitives et de travailler sur le reste de la population. Les particules affectées par l'ARA sont les moins résistantes au champ magnétique.



**Figure 64 : Paramètres d'étude différenciée des particules magnétiques selon leur degré de coercivité.**

- (I) ARIs et AF ARIs 200 mT mesurées sur l'ensemble des pilotes ;  
 (II) AF ARAs et AF ARIs (AF ARIs 200 mT figuré en rouge) mesurées sur A1 ;  
 (III) Rapport AF ARAs/AF ARIs-AF ARIs 200mT sur A1, A104, B20 et B95;  
 (IV) Palier de désaimantation correspondant à l'inflection maximale de AF ARAs/AF ARIs pour 60 pilotes.

Le rapport palier par palier de désaimantation des AF de l'ARAs et de l'ARIs après soustraction de l'AF ARIs 200 mT met en lumière quatre type de comportement majeurs au sein de la population testée (Figure 64.III). Du fait de la faible intensité du signal en fin de désaimantation, les mesures sont moins fiables au-delà de 100 mT. Les variations du rapport sont donc figurées pour les paliers compris entre 0 et 100 mT.

Ce paramètre permet également de déterminer à quel palier de désaimantation correspond la différence maximale entre les deux désaimantations AF (AF ARAs/AF ARIs maximum). Cette valeur de palier a été établie et prise comme base de comparaison. Le profil obtenu est présenté en fonction de la profondeur (cm) en parallèle de la localisation des types de comportements (code couleur) à la figure 64.IV.

Deux zones se distinguent nettement par leur cohérence de comportement et de valeur de différence maximale entre les deux AF: 1- la partie basale très minérale (jaune) dont les valeurs toujours inférieures à 10 mT ; 2- la zone comprise entre 80 cm et la surface (rouge) aux valeurs très stables approchant 20 mT. Trois échantillons entre 190 et 170 cm de

profondeur présentent un comportement et des valeurs similaires. Il s'agit des échantillons B69, B72 (et B74) dont la signature magnétique a déjà été décrite comme proche de celle de l'horizon de labour.

Entre 170 et 80 cm, la variabilité est trop importante pour y distinguer des informations cohérentes. Il semblerait toutefois qu'entre 180 et 140 cm un type de comportement prédomine (bleu, type B20)

Les résultats obtenus semblent informatifs et cohérents avec les observations précédentes. Cependant l'approche utilisée est basée sur des désaimantations AF dont l'acquisition est certes principalement inféodée à la minéralogie mais sur laquelle la taille et l'interaction de grains ont tout de même une influence. Il est impossible à l'heure actuelle de déterminer l'impact de ces deux derniers facteurs sur le rapport AF ARAs/AF ARIs utilisé.

#### *2.3.1.5. Conclusion*

Les zones déterminées précédemment et parfaitement visibles tant sur les courbes de susceptibilité magnétique que sur celles de l'aimantation rémanente à saturation correspondent à des comportements magnétiques différents mais sont sujettes à des fluctuations internes. L'analyse des pilotes n'a pas permis d'isoler de valeur de paliers particulièrement discriminant qui permettraient de réduire très notablement le nombre de mesures. Le choix des paliers pertinents s'est donc effectué à partir des paramètres de base utilisés pour l'étude de la minéralogie, en prenant en compte les découvertes sur les spécificités de la matière minérale magnétique dans le marais de la Trézence.

Nous avons vu à quel point les valeurs d'ARA et d'ARI (direct et/ou BF) à saturation sont discriminantes sur les échantillons pilotes, ces paramètres sont donc à conserver. Par contre, la désaimantation AF de l'ARAs est généralement très bruitée pour les échantillons faiblement aimantés (signal proche du seuil instrumental) et n'apporte pas d'indications vraiment pertinentes puisque ses caractéristiques majeures *i.e.* la perte rapide d'aimantation dans les premiers paliers, caractéristique de la phase minérale faiblement résistante au champ, se retrouvent dans la désaimantation AF de l'ARIs BF. Cette dernière nous donne en plus une information supplémentaire quant à la teneur en minéraux fortement coercitifs dans l'échantillon (AF ARIs BF à 200 mT nottament).

L'acquisition progressive de l'ARIs subit l'influence de la taille et de l'interaction de grains, phénomènes qui tendent à disparaître une fois tous les minéraux saturés et orientés par l'aimantation à saturation (3 T). La forme des courbes d'acquisition varie peu entre l'acquisition de l'ARI et de son équivalent en sens inverse. Nous avons donc choisi de baser l'étude du signal magnétique sur l'acquisition de l'ARIs BF afin d'obtenir les informations voulues tout en s'affranchissant de l'influence de la taille et de l'interaction de grains de la phase minérale magnétique. Le signal magnétique des échantillons pilotes est largement dominé par une phase de coercivité médiane puisque la saturation est acquise en moyenne à 90 % entre 200 mT et 500 mT.

L'acquisition à 50 %, qui marque l'un des points d'inflexion de la courbe, varie entre 45 et 60 mT et donne des indications sur la nature plus ou moins coercitive des minéraux magnétiques. Le protocole choisi consiste à mesurer sur l'ARI BF: 1- un palier à 20 mT afin d'avoir le premier point d'inflexion de la courbe ; 2- les paliers 45 et 60 mT ; 3- un palier entre 300 et 500 mT marquant le point à partir duquel tous les minéraux de la phase médiane sont saturés ; 4- le palier à 1T afin de voir la progression entre 1 T et 3 T au cas où de la goethite serait présente ; 5- l'ARIs BF à 3 T (valeur maximale de l'instrument utilisé).

### 2.3.2 Aimantation rémanente : Phase 2

Grâce au travail préparatoire sur les échantillons pilotes, la variabilité de comportements au sein de la carotte A/B est mieux connue. L'application d'un protocole de mesure plus rapide à l'ensemble des échantillons nous permettra d'étudier plus en détail les variations du signal magnétique, tant au niveau temporel (carotte A/B) qu'au niveau spatial (carottes A/B, C et D).

#### 2.3.2.1. Méthode

Le mode opératoire simplifié appliqué à l'ensemble des échantillons hors pilotes des carottes A, B, C et D consiste en :

- l'acquisition d'une ARAs
- la désaimantation AF de l'ARAs en 2 paliers: 10 mT et 25 mT
- l'acquisition d'une ARIs à 3T
- l'acquisition de l'ARIs BF en six paliers *i.e.* : 20 mT, 45 mT, 60 mT, 500 mT, 1 T et 3T
- la désaimantation AF de l'ARIs BF en 1 palier: 200 mT

Le temps d'analyse est ainsi réduit à environ 30 minutes par échantillon. L'ensemble des mesures a été réalisé en un mois, garantissant ainsi la comparabilité des données. Avant les mesures d'aimantation rémanente, la susceptibilité magnétique et la masse des échantillons ont été remesurées<sup>21</sup>. Les données ont été utilisées pour contrôler l'évolution temporelle à long terme du signal magnétique<sup>22</sup>.

### *2.3.2.2. Comparabilité des données magnétiques*

Avant d'entamer l'interprétation de la totalité des données magnétiques collectées au cours des phases 1 et 2 du protocole, il est impératif de vérifier que les deux populations mesurées sur la carotte A/B (pilotes/ non-pilotes) présentent des variations analogues afin d'être réunies en une seule.

La figure 65 présente conjointement les valeurs d'aimantation rémanente mesurées au cours des différentes phases d'acquisition de l'ARIs BF sur les échantillons pilotes avec celles des autres échantillons en fonction de la profondeur. Les valeurs présentées ont été normalisées à l'ARIs BF, l'échelle des abscisses indique la proportion de minéraux saturés.

Les variations stratigraphiques sont parfaitement cohérentes entre les échantillons pilotes et le reste de la population d'échantillons, et ce pour tous les paliers d'acquisition de l'ARIs BF.

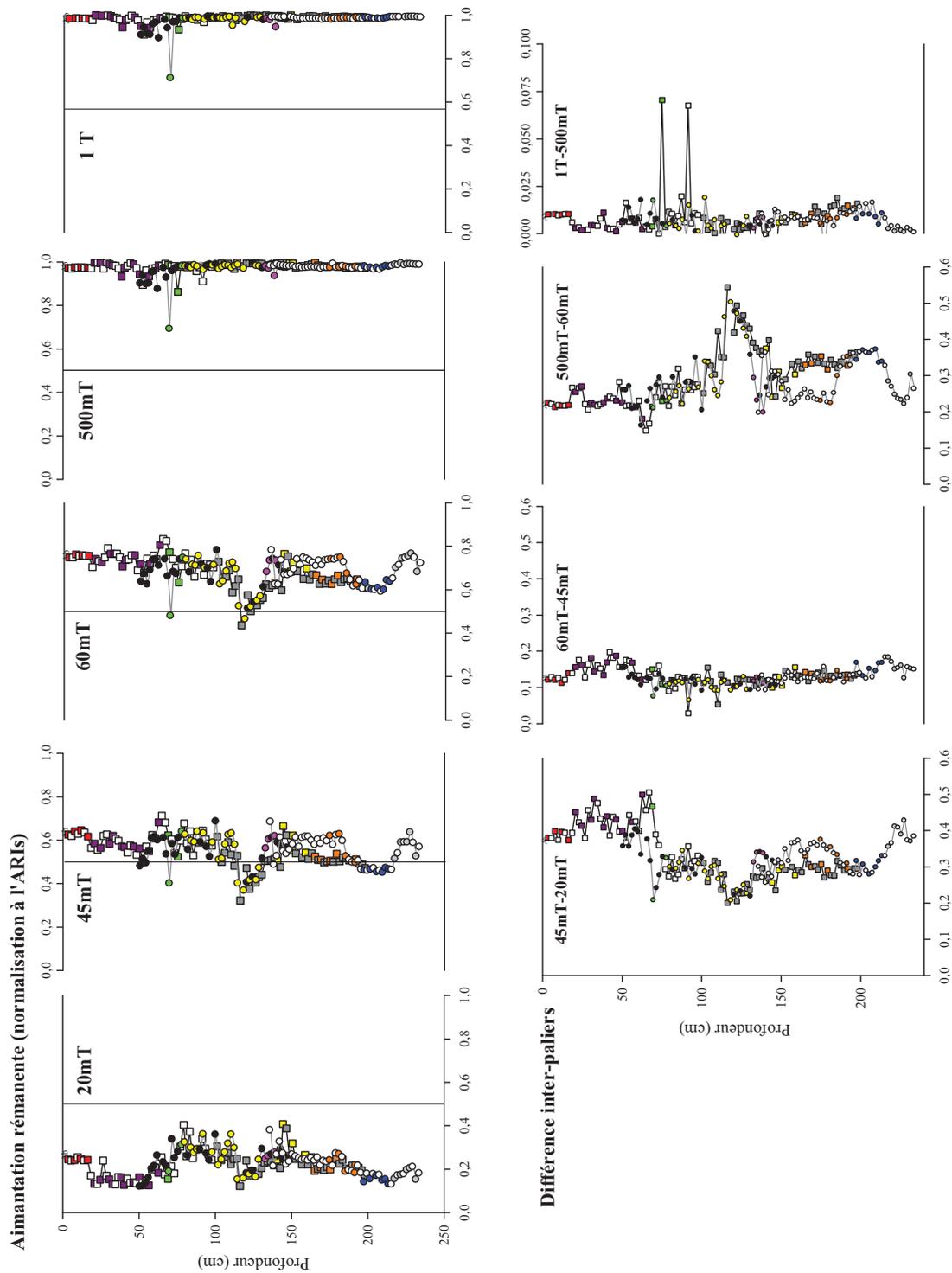
Les différences inter-paliers révèlent les variations d'acquisition d'aimantation à chaque palier. Ainsi, la différence entre le palier à 45 mT et celui à 20 mT permet de s'affranchir de l'effet du palier à 20 mT et indique directement le pourcentage d'ARIs BF acquis grâce à l'aimantation à 45 mT. Ici aussi, les données correspondantes aux échantillons pilotes montrent des fluctuations en adéquation avec le reste de la population.

Les échantillons pilotes et non-pilotes peuvent donc être considérés comme une seule population.

---

<sup>21</sup> La variation de masse entre la préparation des échantillons pour analyses magnétiques et leur mesure est figurée dans l'Annexe 6.

<sup>22</sup> Voir Partie II- Chapitre 1.1.3.3. § Contrôle 1 : évolution à long terme



**Figure 65 : Haut -Acquisition progressive de l'ARIs BF (données normalisées) ; Bas - différence inter-paliers en fonction de la profondeur (cm) pour les échantillons non-pilotes (blancs, noirs ou gris foncés suivant le tronçon de carotte) et les échantillons pilotes présentés suivant leur code couleur utilisé dans la section 2.3.1**

### 2.3.2.3. Variations du signal magnétique

- Traitement des données

Afin de prendre en compte les variations de la masse minérale, les données d'aimantation rémanentes initialement mesurées en  $A.m^{-1}$  ont été transformées en  $A.m^2.kg^{-1}$ .

La figure 66 montre l'exemple de la carotte A/B et compare les variations de l'ARAs et de l'ARIs suivant l'unité employée sur une échelle logarithmique. Des différences apparaissent aux mêmes endroits pour les deux paramètres *i.e.* : I- entre 200 cm et 160 cm de profondeur ; II- de 80 à 20 cm. Ces endroits correspondent aux zones de transition observées précédemment entre la base argileuse et la tourbière proprement dite (T1/2) et entre cette dernière et l'horizon de surface (T2/3).

Les variations au sein de la première transition (T1/2) sont de plus fortes amplitudes sur la carotte B que sur la carotte A. Ceci rappelle le profil de nombreux paramètres et atteste une nouvelle fois que les carottes A et B ne présentent pas rigoureusement le même enregistrement sur cette zone précise.

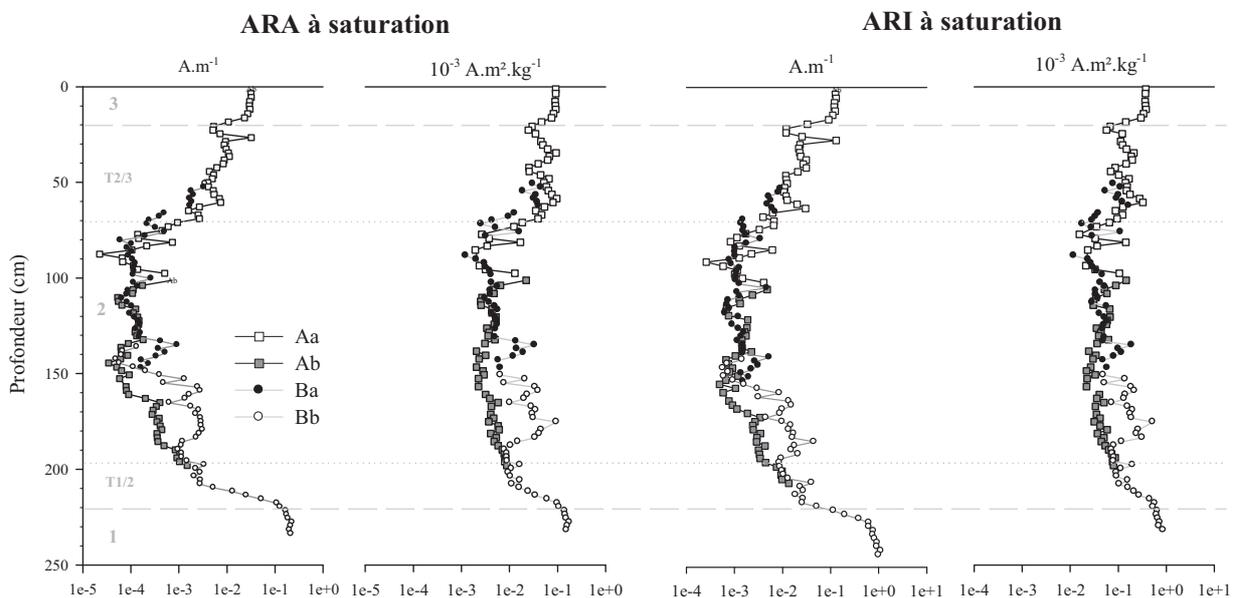


Figure 66 : Echelle logarithmique, comparaison des variations des valeurs en  $A.m^{-1}$  et en  $A.m^2.kg^{-1}$  de l'ARAs et de l'ARIs mesurées sur les échantillons tassés et humides de la carotte A/B.

Les résultats de la phase 2 sont présentés en deux parties : l'une est consacrée à une meilleure compréhension de la nature des processus en jeu à travers l'étude fine des fluctuations temporelles enregistrées dans la carotte A/B ; l'autre aborde les variations spatiales du signal magnétique à travers l'étude de quelques paramètres sur les carottes A/B, C et D.

- Etude fine des variations temporelles du signal magnétique : carotte A/B

Les mesures correspondantes à chaque palier retenu pour le protocole de la phase 2 sur les carottes A et B sont présentées en fonction de la profondeur à la figure 67.

Cas général : l'ensemble des échantillons, quelle que soit leur profondeur, présentent un signal magnétique largement dominé par une phase de coercivité faible à moyenne : leur  $H_{cr}$  est compris entre 45 et 60 mT et leur saturation est quasi complète dès 500 mT. Ces valeurs sont trop élevées pour de la magnétite (Hunt *et al.*, 1995b) mais elles semblent compatibles avec la présence de minéraux de type sulfure (Dunlop, 1986a; Maher and Taylor, 1988; Walden *et al.*, 1999; Özdemir *et al.*, 2002). La formation de cristaux de gypse sur la surface aérée des carottes témoigne en effet de la présence de sulfate, ce qui laisse présager la présence de sulfures de fer également. La phase *hard* représente entre zéro et 10 % du signal pour une valeur moyenne de 5 % environ (Désaimantation AF ARIs BF à 200 mT).

#### Fluctuations en fonction de la profondeur

La partie basale de A/B se différencie jusqu'à environ 215 cm par des valeurs très stables et très faibles ( $\sim 0,01$ ) d'aimantation résiduelle de l'ARIs (AF ARIs BF à 200 mT). La désaimantaion de l'ARAs à 25 mT montre cependant une augmentation progressive de la résistance à la désaimantation jusqu'à environ 205 cm, témoignant ainsi d'une baisse progressive de la taille de grains. Les paliers d'acquisition de l'ARIs à 45 et 60 mT présentent également une baisse de la valeur d' $H_{cr}$  (proportion de minéraux saturés de plus en plus importante) de la base jusqu'à environ 230 cm, puis une augmentation de ce paramètre de 230 à 215 cm où il se stabilise.

Ces observations confirment une évolution à la base de la carotte que les résultats sur les échantillons pilotes laissaient entrevoir. La matière minérale de la partie basale tendrait d'abord vers un contenu de moins en moins coercitif, suivit par une augmentation progressive de la coercivité.

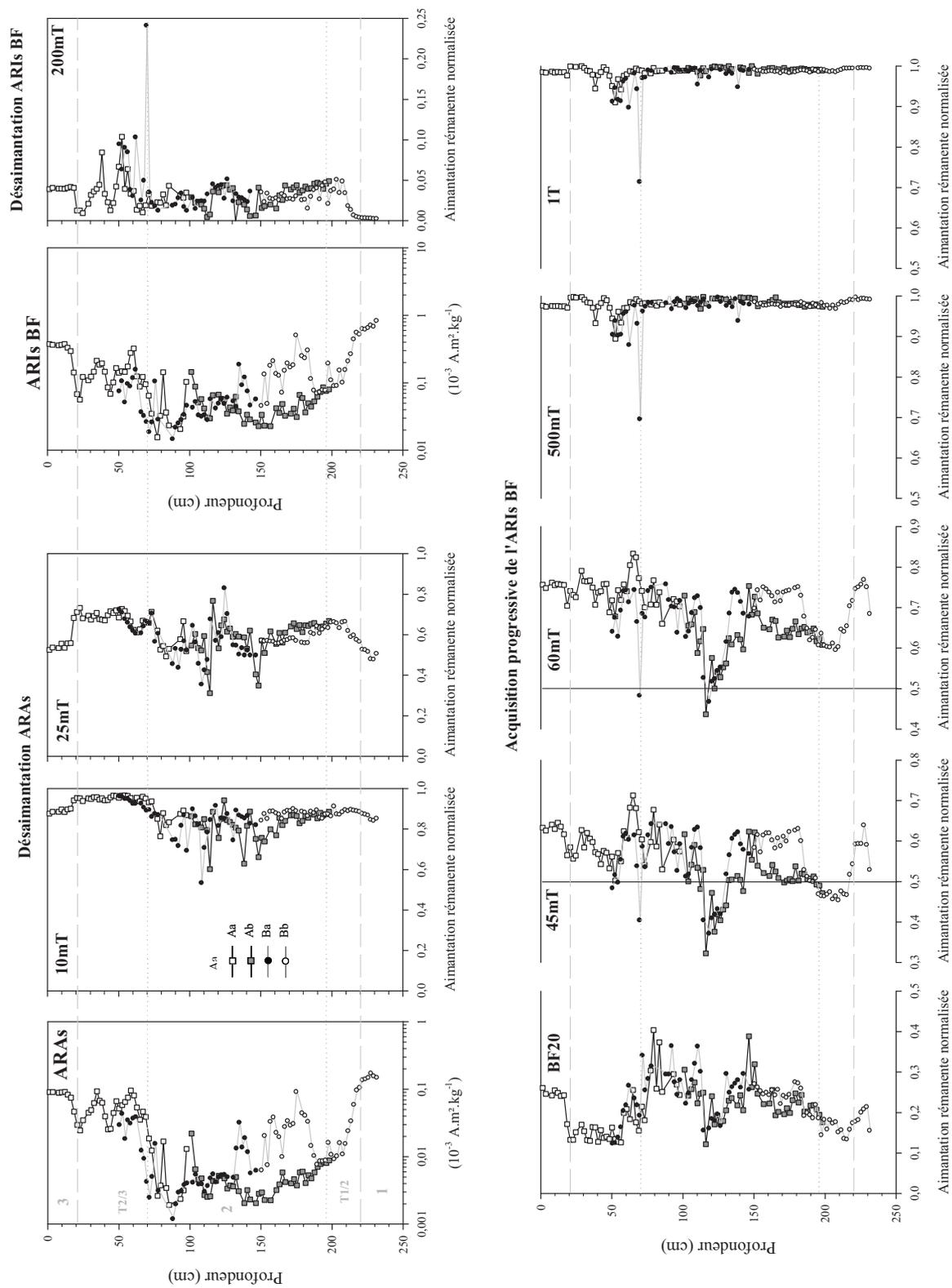
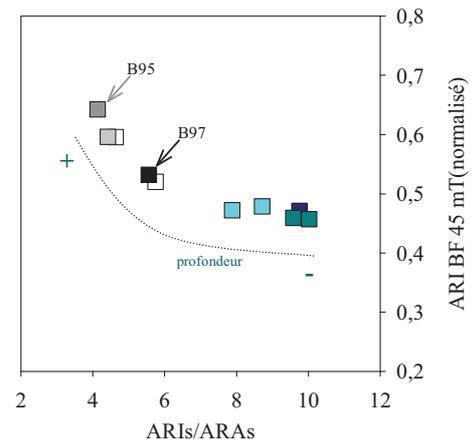


Figure 67 : Récapitulatif des données obtenues pour tous les paliers d'aimantation et de désaimantation mesurés sur l'ensemble des échantillons (tassés + humides) de la carotte A/B.

Cette évolution peut être liée à un changement de nature de la minéralogie et/ou de la taille de grains ainsi qu'à un impact différent des interactions de grain.

La figure 68 démontre qu'un changement minéralogique est à l'origine de ces variations sans qu'il soit possible d'identifier si c'est la nature ou la taille des grains qui prédomine.



**Figure 68 : Variation de l'ARIs/ARAs en fonction de la valeur d'ARI BF à 45 mT entre 240 et 190 cm de profondeur.**

A partir de 215 cm, les minéraux magnétiques tendent à être de nature moins coercitive de manière progressive et jusqu'à environ 150 cm pour la carotte A (la valeur d'ARI BF à 45 mT passe de 0,45 à 0,6). La carotte B se différencie à partir de 185 cm lorsque la coercivité des minéraux présents chute : l'ARI BF à 45 mT passe de 0,5 à 0,65 en quelques centimètres. Ce paramètre reste dans des valeurs similaires jusqu'à environ 155 cm.

Ensuite, les carottes A et B montrent une évolution similaire : la coercivité de la phase magnétique augmente très nettement entre 150 et 115 cm environ, comme en atteste l'augmentation de la teneur en minéraux de haute coercivité sur les profils de désaimantation de l'ARAs et de l'ARIs. Le premier tronçon de la carotte B (Ba) présente cependant un pic à 130 cm visible sur les profils d'aimantation à saturation et sur ceux des paliers à 45 et 60 mT de l'acquisition de l'ARIs BF.

A partir de 110 cm, la tendance s'inverse nettement et la proportion de minéraux ferrimagnétiques augmente progressivement jusqu'à 70 cm de profondeur.

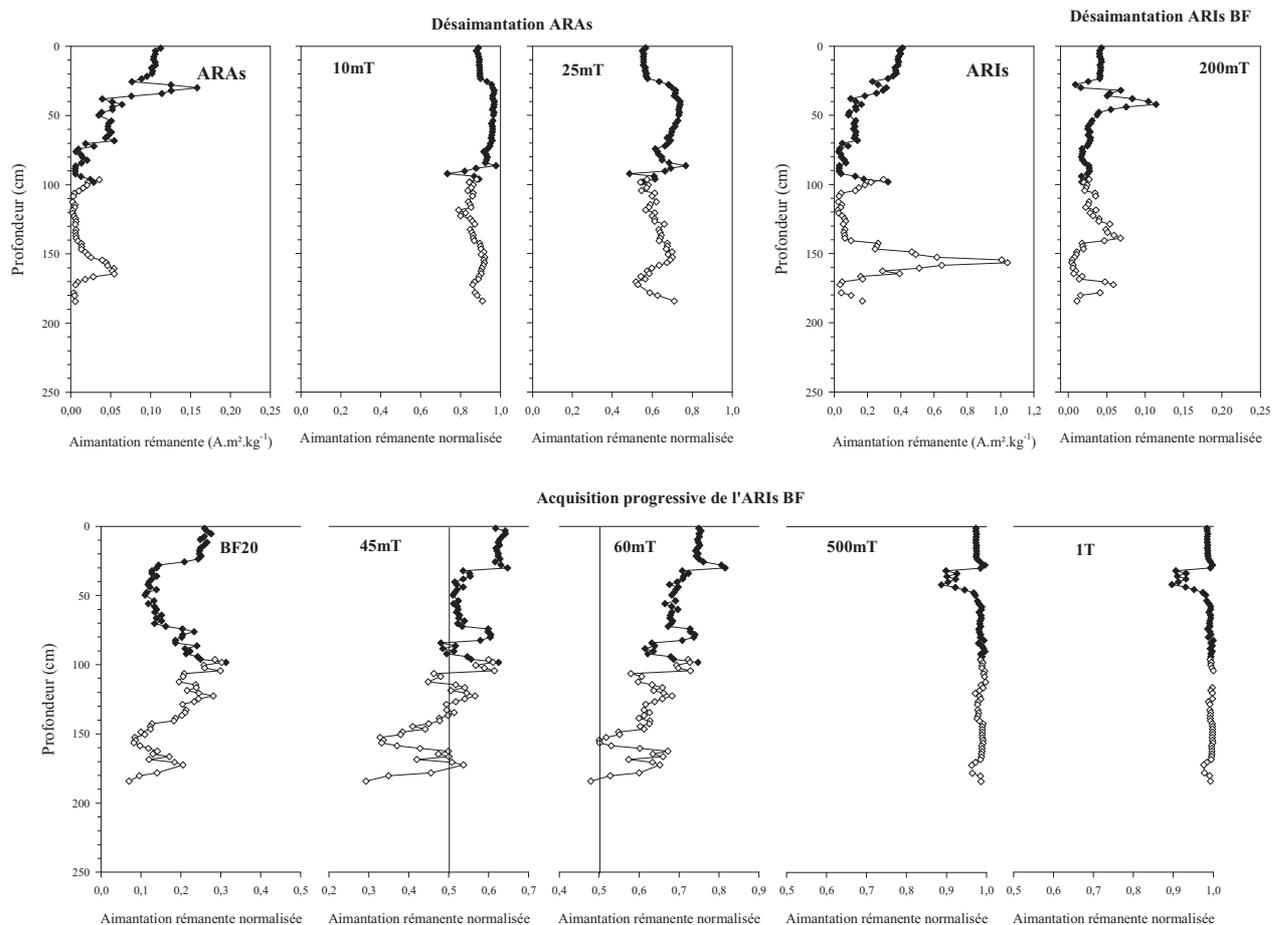
L'évolution de la zone entre 70 et 20 cm (T2/3) est soumise à de fortes variations et diffère légèrement suivant les paramètres. L'AF de l'ARAs à 25 mT ainsi que le palier à 20mT de l'acquisition de l'ARIs BF montrent une inflexion entre 70 et 50 cm puis présentent des valeurs stables, typiques de minéraux assez résistants au champ appliqué. Les paliers à 500 mT et 1T de l'acquisition de l'ARIs BF ainsi que sa désaimantation AF à 200 mT prouvent que la matière minérale contient une phase à très forte coercivité (non saturée à 1T) en deux pics à 50 et 40 cm. La phase à faible coercivité semble ensuite augmenter progressivement jusqu'à l'horizon de labour (20 cm à la surface).

- Variations spatiales du signal magnétique : carottes A/B, C et D

La présentation conjointe de tous les résultats étant difficile, les variations minéralogiques des carottes C et D seront abordées séparément dans un premier temps. Puis les variations spatiales du signal magnétique au sein du marais de la Trézence (carottes A/B, C et D) seront décrites à travers la présentation de quelques paramètres de base.

### Carotte C (Figure 69) :

Les variations de la minéralogie magnétique de la base et de l'horizon de labour de la carotte C sont très similaires à celles décrites sur la carotte A/B. La zone entre 70 et 20 cm se distingue par sa stabilité sur les paramètres : AF ARAs (10 et 25 mT), acquisition de l'ARIs BF (20, 45 et 60 mT). Les valeurs respectives correspondent à des minéraux de coercivité principalement médiane et de faible taille de grains, comme c'est le cas à la même profondeur sur A/B.



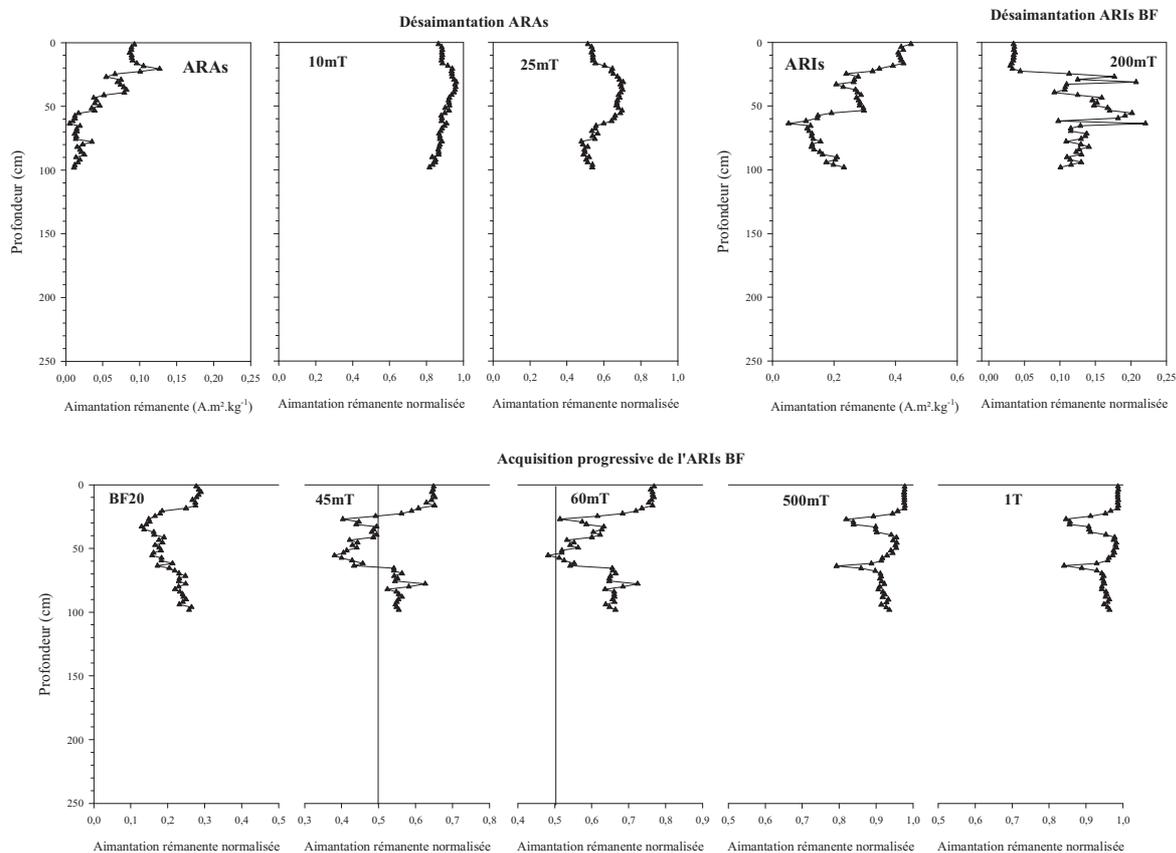
**Figure 69 : Récapitulatif des données obtenues pour les paliers de mesures de la phase 2 sur la carotte C.**

Les paliers de champ fort (ARI BF 500mT et 1T, AF ARIs BF à 200 mT) montrent également une forte proportion de la phase *hard* juste en dessous de l'horizon de labour *i.e.* entre 50 et 20

cm de profondeur. L'acquisition partielle de l'ARIs BF (paleirs à 45 et 60 mT) montrent des zones où la phase minérale semble contenir plus de minéraux faiblement coercitifs à 120, 100 et 80 cm de profondeur. Le pic à 100 cm est visible sur tous les paramètres sauf les paliers les plus élevés qui ne sont sensibles qu'à la phase *hard*. Quels que soient les processus en œuvre à cette profondeur, ils semblent donc favoriser la présence de particules magnétiques de coercivités faibles à moyenne.

### Carotte D (Figure 70) :

Dans la mesure où la carotte D présente très peu de dépôts organiques, il est très peu probable d'y observer des variations traduisant les mêmes processus que les carottes A/B et C.



**Figure 70 : Récapitulatif des données obtenues pour les paliers de mesures de la phase 2 sur la carotte D.**

Les pics de concentrations élevées en phase *hard* sont cependant également visibles à 25 et 65 cm (ARI BF à 500 mT et 1T), qui concordent avec la fin de partie basale et le début de l'horizon de labour. Entre ces deux pics, la phase *soft*/médiane semble dominer (ARI BF 20, 45 et 60 mT) en même temps que la taille de grains s'amenuise (désaimantation AF de l'ARAs à 25 mT). La zone la plus basale (de 100 à 65 cm environ) semble constituée de minéraux de taille de grains plus élevée.

Analyse spatiale

Afin d'observer conjointement les variations de teneur en phases *soft*/médiane et *hard* au sein des trois carottes, les variations d'ARAs, d'ARI BF à 1T et du rapport ARIs/ARAs sont représentées en fonction de la profondeur à la figure 71.

L'**ARAs** présente la part de la phase minérale touchée par l'ARA, c'est-à-dire la phase *soft*/médiane. Ce paramètre est également dépendant de la concentration en matière minérale. Pour toutes les carottes, l'ARAs oscille entre des valeurs quasi nulles et des valeurs extrêmes à environ  $0,15 \cdot 10^{-3} \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ .

En ce qui concerne la carotte A/B, ces valeurs fortes sont principalement issues de la partie basale (zone 1), ce qui n'est pas le cas sur C et D. Par contre, les trois carottes montrent un pic de l'ARAs à 100 cm sur les trois carottes. Ce pic n'est visible que sur les valeurs à saturation et ne traduit donc pas un changement minéralogique mais plutôt une augmentation de la concentration en matière minérale.

Une augmentation des valeurs d'ARAs entre 70 cm et la surface est visible du centre vers l'extérieur du bassin et correspond à une zone stable sur les variations du rapport **ARIs/ARAs** (valeur  $\sim 2$ ). Ce rapport exprime la proportion entre phase *soft*/médiane touchée par l'ARAs et l'ensemble des phases magnétiques (ARIs). Ses valeurs varient entre 1 et 15 sauf à la base des carottes C et D ainsi qu'entre 160 et 140 cm sur la carotte C (valeurs entre 25 et 30).

Il semblerait donc que la contribution de la phase *soft*/médiane soit relativement élevée partout dans le bassin, en particulier à la base des carottes A/B et C (valeur  $\sim 5$ ) ainsi qu'entre 70 cm et la surface.

La contribution de la phase *hard* n'est cependant pas négligeable comme le montrent les pics de résistance à l'acquisition de l'**ARI BF à 1T**. Le pic à environ 30 cm est commun aux trois carottes. Les carottes A/B et C présentent également un pic à 50 cm. Un autre à environ 70 cm est commun aux carottes B et D. La valeur des pics baissent entre les carottes A/B et D (A/B  $\sim 0,91$  ; C  $\sim 0,88$  ; D  $\sim 0,82$ ). La teneur en phase *hard* semble donc augmenter du centre vers l'extérieur du bassin.

La variation intra-site n'est pas spécifique à cette étude (Novak et al., 2008). Il est cependant difficile de déterminer la nature exacte des processus à l'origine de ces fluctuations. Une synthèse de tous les résultats analytiques présentés devrait permettre de mieux comprendre les mécanismes en œuvres et leurs influences respectives sur le signal environnemental final enregistré sur le site d'étude

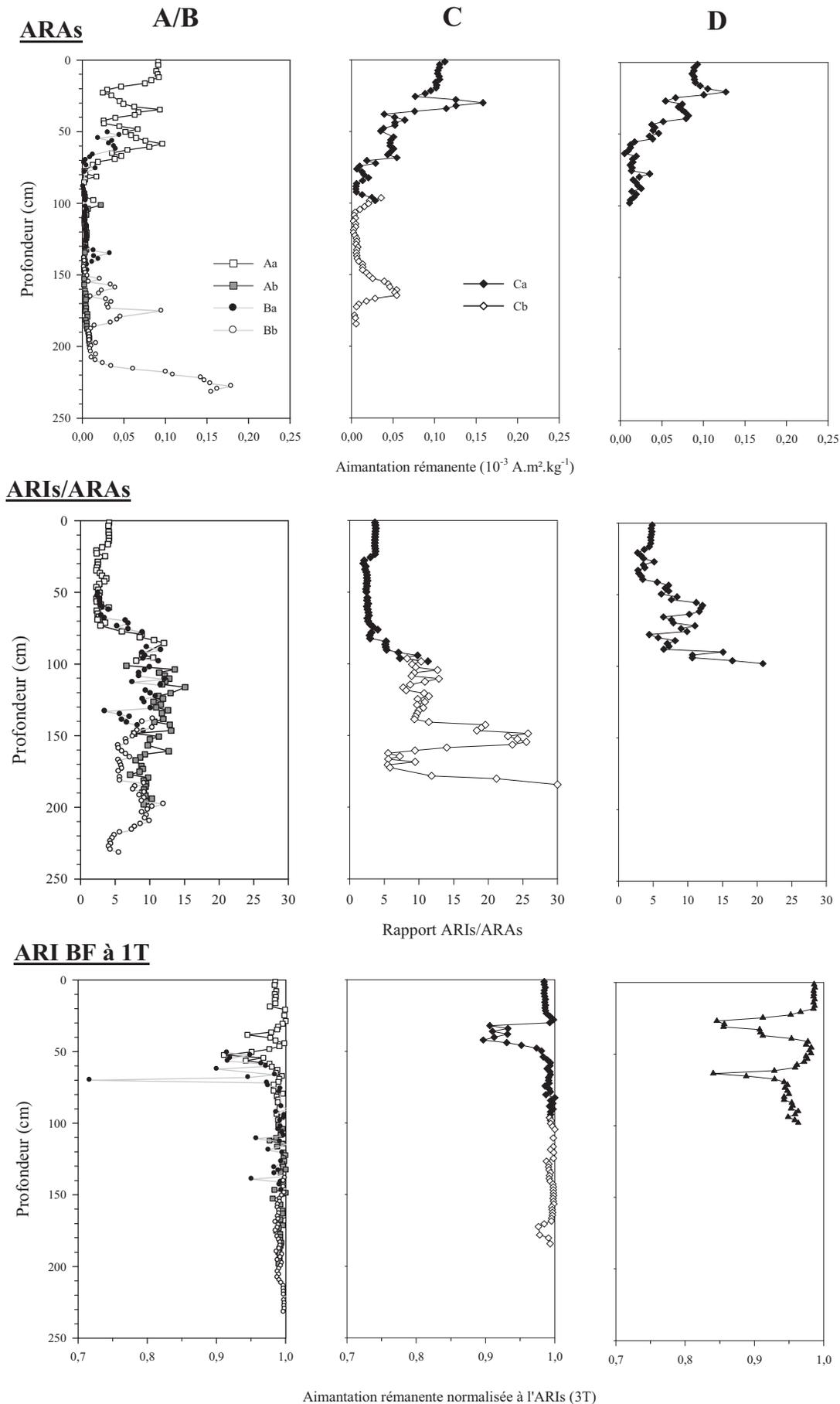


Figure 71 : Variations de l'ARAs, ARIs ( $10^{-3} \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ ) et du rapport ARIs/ARAs en fonction de la profondeur (cm) mesurées sur les échantillons tassés et humides des carottes A/B, C et D



## CHAPITRE 3. SYNTHÈSE ET DISCUSSION

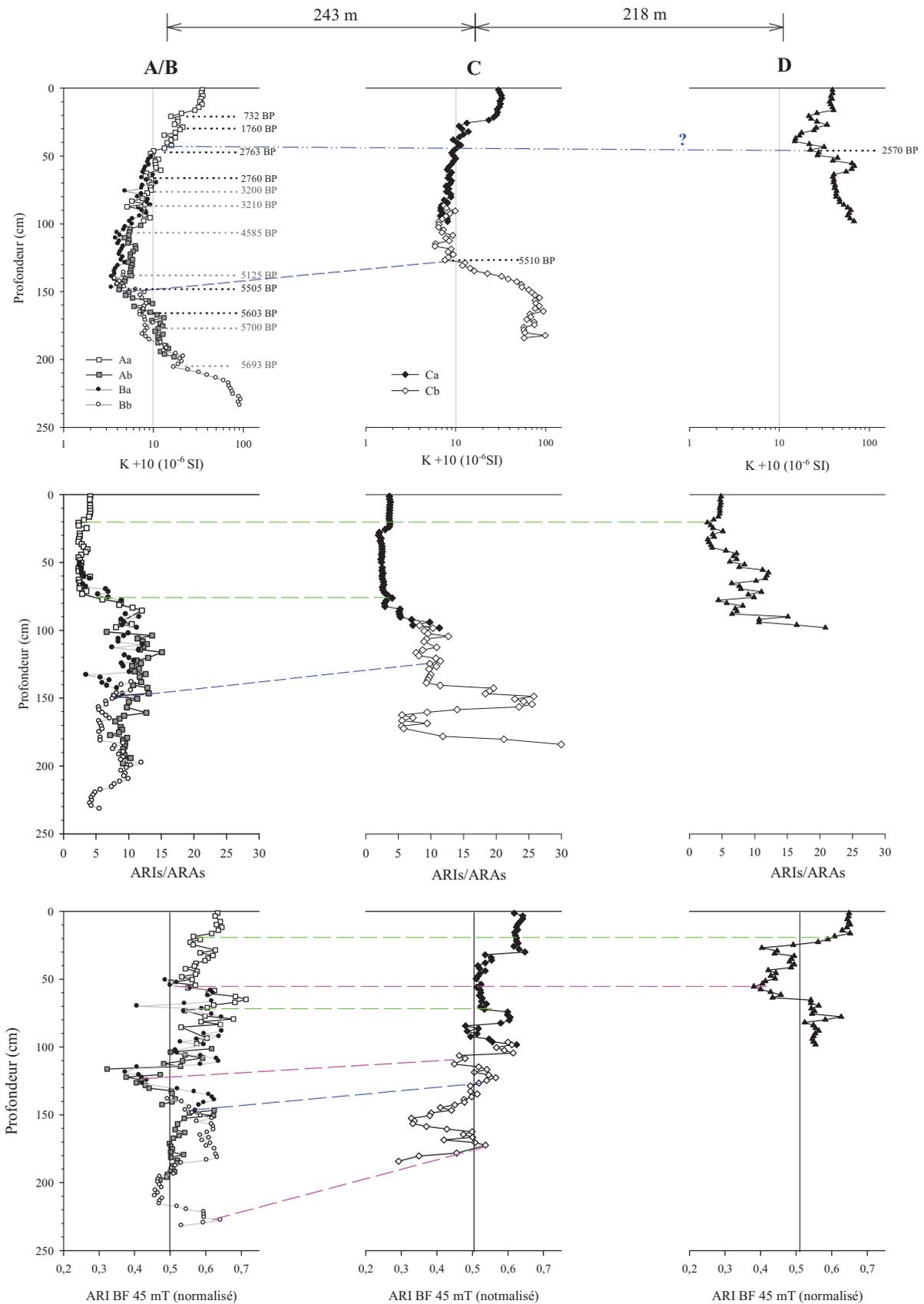
Déterminer dans quelle mesure les variations du signal magnétique du marais de la Trézence traduisent les changements de conditions environnementaux nécessite la mise en commun de toutes les informations disponibles.

Afin de faciliter la compréhension générale des résultats, ceux-ci sont synthétisés en deux parties. La première présente d'abord le fonctionnement général du bassin à travers l'étude des carottes A/B, C et D. Il sera ainsi plus aisé, dans la seconde partie, d'étudier la réalité d'un lien entre fluctuations du signal magnétique et variations environnementales à travers les résultats obtenus sur la carotte A/B.

### 3.1 Fonctionnement général du bassin de la Trézence

L'étude de l'ensemble du bassin a été réalisée à travers la mesure de paramètres magnétiques. Les plus représentatifs des variations générales observées sur les carottes A/B, C et D ( $\kappa$ , ARIs/ARAs, ARI BF à 45 mT) ont été choisis afin de tenter de déterminer le mode de remplissage du bassin (Figure 72). Les datations radiocarbone permettent un calage stratigraphique absolu sur A/B mais ne sont pas assez nombreuses sur les autres carottes pour confirmer la synchronicité de l'ensemble des variations entre les différentes carottes car seule la limite inférieure de la partie tourbeuse a été datée sur toutes les carottes.

Les niveaux supposés synchrones entre la carotte A/B et les autres carottes sont reliés par une ligne bleue (Figure 72). Toute la zone comprise entre 205 et 150 cm sur la carotte A/B semble absente sur les carottes C et D. De plus, la partie tourbeuse de la carotte D ne semble couvrir que l'horizon de labour et une partie de la zone de transition qui le précède. En comparant les variations générales de la carotte A/B avec la carotte C, il est possible que cette dernière soit située légèrement plus en hauteur. Il est cependant impossible de vérifier cette hypothèse puisque la microtopographie des lieux nous est inconnue et que les mesures adéquates n'ont pas été prises au moment du carottage.



**Figure 72 : Datations radiocarbones réalisées (calibrées BP) et variations en fonction de la profondeur de K, du rapport ARIs/ARAs et de l'ARI BF à 45 mT mesurées sur les échantillons tassés et humides des carottes A/B, C et D.**

Les informations stratigraphiques apportées par chaque paramètre sont figurées par des couleurs différentes : bleu (datations radiocarbones) ; vert (ARIs/ARAs) ; rose (ARI BF à 45 mT).

L'acquisition de l'ARI BF à 45 mT montre un comportement comparable à la base des carottes A/B et C. La matière minérale semble donc constituée d'un mélange similaire de particules magnétiques même si leur taille de grains varie (*cf.* ARIs/ARAs et  $\kappa$ ). De plus, la base de la carotte D présente des sédiments très grossiers. Les dépôts minéraux en fond de bassin présentent donc une granulodécroissance du bord vers le centre du bassin et semblent le résultat du colluvionnement.

A partir de 5700 BP, le bassin se comble rapidement de dépôts de plus en plus organiques en commençant par les zones basses proches du centre, comme le lieu de prélèvement de la carotte A/B. L'accumulation de tourbe ralentit vers 5500 BP. Il est possible que le niveau d'eau ait alors été moins favorable au développement de la MO, réduisant ainsi l'espace disponible. La hauteur de base était tout de même suffisante pour atteindre les zones plus hautes comme le lieu de prélèvement de C. Entre 150 et 70 cm, certains niveaux stratigraphiques présentent une plus forte contribution de minéraux à haute coercivité (ARI BF à 45 mT) : entre 130 et 110 cm puis entre 80 et 65 cm sur A/B ; entre 120 et 110 cm puis entre 95 et 80 cm sur C alors que le rapport ARIs/ARAs demeure relativement stable autour de la valeur 10. Le niveau présentant un signal magnétique proche de celui de l'horizon de labour (~135 cm) semble être également visible sur la carotte C (~115 cm) malgré un certain décalage vertical.

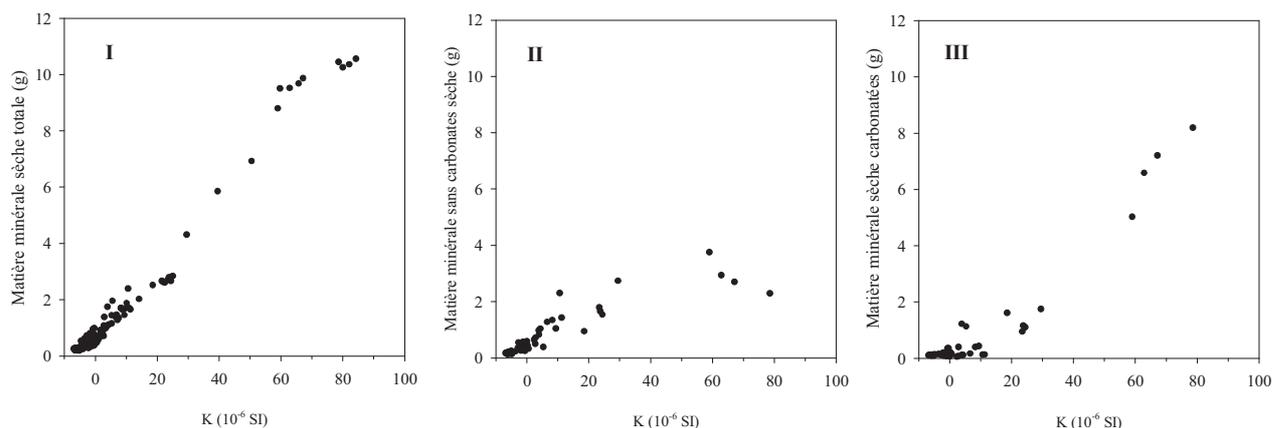
A partir de 70 cm environ, ce dernier paramètre montre une rupture nette sur les carottes A/B et C. Ce niveau concorde avec une phase de reprise de la croissance de la tourbière vers 3200 BP. La stabilité du rapport ARIs/ARAs sur A/B et C entre 70 et 20 cm environ peut également faire penser que les deux carottes subissent l'influence d'un même processus, capable de favoriser des minéraux magnétiques de faible taille de grains. L'acquisition de l'ARI BF à 45 mT présente des variations notables dans cette zone sur A/B à environ 50 cm, qui semble concorder avec la carotte D. Des alternances de phases sèches et humides peuvent être à l'origine de ces variations. Les fluctuations de la limite entre conditions oxiques et anoxiques peuvent en effet avoir une zone d'influence relativement large dont la limite est difficile à déterminer (Knorr *et al.*, 2009). Les phases sèches induisent une réoxydation des formes réduites du fer d'où une disparition de la magnétite (Williams, 1992) mais des conditions rédox différentes peuvent coexister dans la zone de fluctuation du niveau d'eau dans les tourbières du fait de l'hétérogénéité du milieu (Paul *et al.*, 2006). Ceci peut expliquer les variations complexes du signal magnétique. Il est donc envisageable de considérer qu'entre 50 cm et la surface, le signal soit sous l'influence des variations moyennes du niveau d'eau. La zone entre 70 et 50 cm, traduirait les variations maximales de la zone d'étiage entre hiver et été.

## 3.2 Etude du lien entre variations du signal magnétique et fluctuations des conditions environnementales

Il est impossible de vérifier les hypothèses faites sur le mode de remplissage général du bassin, faute d'un nombre de datations suffisantes. Cependant, la bonne connaissance des variations temporelles sur la carotte A/B couplée aux informations sur les changements de composition minéralogique, élémentaire et isotopique de la matière nous donneront une bonne vue d'ensemble des processus en œuvre au cours du temps.

### 3.2.1 Susceptibilité magnétique en champ faible et matière minérale

Une première synthèse a démontré les liens existants entre les variations de  $\kappa$  avec celles de la masse de matière minérale. La matière minérale semble contenir plusieurs composantes de densité différentes mais dont les valeurs exactes sont impossibles à déterminer précisément (*cf.* Partie III-2.1.3.1 § Susceptibilité magnétique en champ faible). La connaissance du profil de concentration en calcium nous permet désormais d'estimer la masse de carbonates et de l'isoler du reste de la matière minérale puis de comparer ses variations avec celles de  $\kappa$  (Figure 73 Figure 73).



**Figure 73 : Variations de la susceptibilité magnétique en champ faible ( $\kappa$ ) mesurée sur échantillons tassés et humides de la carotte A/B en fonction de : la masse de matière minérale sèche (I), la masse de matière minérale sèche non carbonatée (II) et la masse de matière minérale sèche carbonatée (III).**

La phase minérale non carbonatée contient les minéraux magnétiques *sensu stricto* alors que les carbonates sont de nature diamagnétique. Cependant, il semblerait que la susceptibilité

magnétique soit principalement sensible à la teneur en matière minérale totale, sans distinction de phase.

### 3.2.2 Minéralogie magnétique et changements environnementaux

Les profils de variations en fonction de la profondeur de quelques paramètres d'aimantation rémanente et de géochimie (éléments et isotopes) sont comparés aux fluctuations de composition de la matière sèche et des datations radiocarbones calibrées à la figure 74. Les variations des mêmes paramètres sont représentées en fonction des âges établis par la modèle (Partie III-§2.2.1.) à la figure 75. L'utilisation des âges du modèle permet cette représentation en fonction du temps, tout en préservant la haute résolution des mesures magnétiques.

Les paramètres d'aimantation rémanente sont les mêmes que ceux utilisés dans l'étude du fonctionnement général du marais de la Trézence (ARIs/ARAs, ARI BF à 45 mT), mis à part la susceptibilité magnétique qui a été remplacée par les variations de l'intensité du signal magnétique à saturation (ARAs).

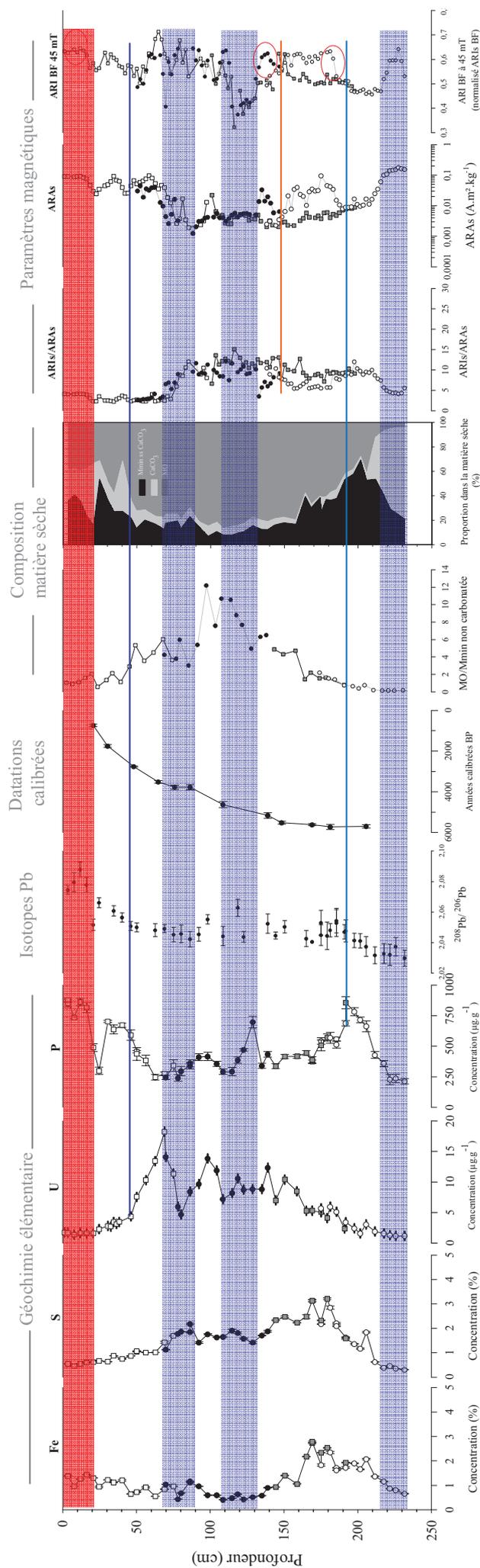
Les éléments fer (Fe) et soufre (S) ont été choisis pour cette synthèse car ils sont liés à la composition des minéraux magnétiques principaux. Le soufre est également lié à la matière organique (*cf.* Partie I- Chapitre 3). L'uranium (U) est un élément très labile, donc un bon indicateur de l'influence des fluctuations du niveau d'eau. Quant au phosphore (P), ses liens avec le processus d'eutrophisation<sup>23</sup> en font potentiellement un indicateur de choix sur la mise en place des dépôts organiques au sein du bassin. L'élément P est en effet un facteur limitant dans les milieux d'eau douce car ce sont ses composés, en particulier les phosphates (orthophosphates, polyphosphates) qui permettent l'emballage ou non du processus et donc la transformation d'un milieu aquatique en zone marécageuse.

Chaque paramètre est révélateur d'un processus selon un angle qui lui est propre d'où une grande variabilité des comportements. Malgré cela, les fluctuations générales des profils présentent les mêmes zones d'inflexions (zones grisées).

La première d'entre elles, entre 240 et 215 cm environ, correspond à la base de la carotte. La zone est très distincte et relativement stable sur la plupart des paramètres mais ne forme pas un ensemble rigoureusement homogène du point de vue minéralogique (Figure 74). Les espèces

<sup>23</sup> eutrophisation : n.f. enrichissement d'une eau en sels minéraux (nitrates et phosphates notamment), entraînant des déséquilibres écologiques tels que la prolifération de la végétation aquatique ou l'appauvrissement du milieu en oxygène. Ce processus, naturel ou artificiel (dans ce cas, on parle aussi de *dystrophisation*), peut concerner les lacs, les étangs, certaines rivières et les eaux littorales peu profondes. (Petit Larousse, 2006)

magnétiques présentes sont très majoritairement de type ferrimagnétique (magnétite et/ou pyrrhotite) mais la coercivité des particules semble augmenter entre 240 et 230 cm puis diminuer jusqu'à 215 cm.



**Figure 74 : Profils de variations en fonction de la profondeur (cm) de certains paramètres géochimiques (Fe, S, U, P, rapport  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) et minéralogiques (ARIs/ARAs, ARAs, ARI BF à 45 mT), comparés aux datations radiocarbone calibrées et aux fluctuations de composition de la matière sèche.**

L'horizon de labour est figuré en rouge.

Les bandes grises correspondent aux zones d'inflexions communes à tous les paramètres et les lignes de couleurs à celles communes à quelques paramètres seulement.

Les ellipses rouges marquent les niveaux présentant un signal magnétique comparable.

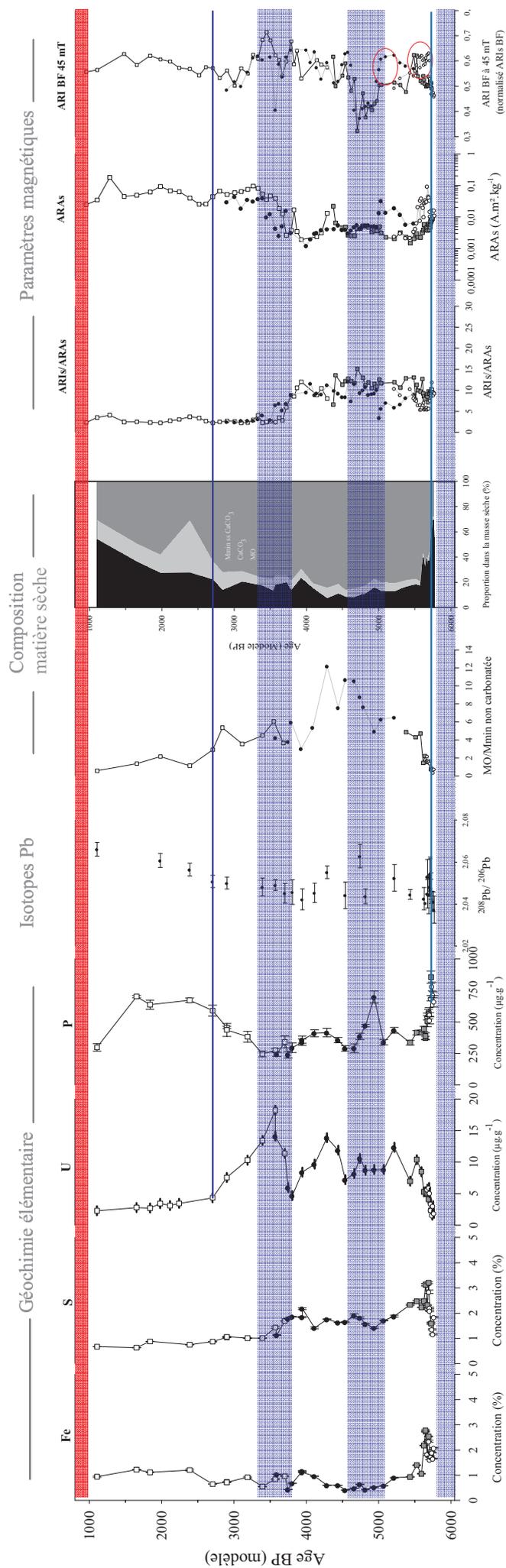


Figure 75 : Profils de variations en fonction des âges (années BP) donnés par le modèle d'âge (Partie III-§2.2.1) de certains paramètres géochimiques (Fe, S, U, P, rapport  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) et minéralogiques (ARIs/ARAs, ARAs, ARI BF à 45 mT), comparés aux fluctuations de composition de la matière sèche.

Il n'existe aucune datation dans l'horizon de labour et dans la partie basale, d'où l'absence de données représentées dans ces zones.

Les bandes, lignes et ellipses de couleur correspondent à celles de la figure précédente.

Ce changement peut être induit par différents processus :

- 1- l'hétérogénéité du milieu ;
- 2- plusieurs phases de dépôts de la matière minérale de composition minéralogique légèrement différente mais de même origine (rapport  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  stable) ;
- 3- la baisse progressive de la proportion de carbonates.

Effectivement, la proportion de carbonates baisse très fortement et la matière minérale non carbonatée ainsi que la MO commencent à dominer les dépôts à partir de 210 cm (influence d'une deuxième source sur le rapport  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ). La concentration en P augmente notablement entre 215 et 190 cm environ. En parallèle, la présence de minéraux hautement coércitifs s'amorce, progresse puis semble se stabiliser aux mêmes niveaux. Il est possible que ces minéraux soient de l'hématite, ce qui concorderait avec une mise en place progressive sujette à des variations du niveau d'eau affectant les formes réduites du fer au profit des formes oxydées (Williams, 1992), d'où une plus grande proportion de phase *hard* dans la matière minérale par rapport à la phase *soft*/médiane. Cette zone correspond donc à la période de mise en place des conditions favorables à la transformation du site en marécage vers 5700 BP. L'augmentation du phosphore semble démontrer que les conditions hydromorphes se sont développées selon un processus proche de l'eutrophisation. Suite à la mise en eau (non pérenne) du bassin, la phase minérale non carbonatée (argiles) se serait ainsi déposée par attérissement pendant que la MO s'accumulait de plus en plus suite à la colonisation du milieu par les plantes.

Dans la littérature, la période entourant les 5700 BP correspond à une phase de développement de zones humides locales et au colmatage argileux de l'ensemble des dépressions littorales initié vers 7000 BP (Bourgueil, 1995; Clavé, 2001). Le site d'étude présente cependant des traces d'occupation datant du Néolithique Moyen (~7000 BP) au nord du bassin et du Néolithique Final/Âge du Bronze (~5500/4500 BP) sur la zone d'embouchure (Bolle *et al.*, 2005). Il est donc tout à fait possible que la stagnation d'eau à cet endroit est été initiée par la main de l'homme.

A partir de 190 cm (ligne bleue), il est difficile de discuter des variations du signal sans mentionner la différence de comportement des carottes A et B sur tous les paramètres magnétiques entre 190 et 150 cm environ. Le rapport isotopique  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  montre l'influence quasi constante d'une 2<sup>ème</sup> source entre 210 jusqu'à 50 cm. Ceci a été interprété jusqu'à présent comme témoignant d'une source unique des dépôts (phase minérale et MO). Et en effet, les valeurs d'ARIs/ARAs et d'ARAs (taille de grains et intensité du signal magnétique) sont relativement stable sur la carotte A entre 210 et 70 cm, ce qui semble confirmer une origine

constante des matériaux déposés. Cependant, la matière contenue dans la carotte B ne présente pas exactement les mêmes caractéristiques (paramètres magnétiques et concentrations en métaux différents). Au niveau minéralogique, les particules sont plus fines et moins coercitives.

Les raisons d'un enregistrement différent uniquement entre 190 et 150 cm entre deux carottes distantes de 50 cm demeurent obscures. Il est possible que la forme du bassin soit plus complexe que supposé initialement mais nous ne disposons d'informations permettant de confirmer cette hypothèse.

Une inflexion du signal magnétique apparaît à 150 cm (trait rouge) sur A et le deuxième tronçon de la carotte B (Bb), tendant vers des minéraux magnétiques plus coercitifs (ARI BF à 45 mT faible). Ce changement n'est pas visible sur les paramètres géochimiques, ni sur la composition de la matière sèche. Par contre, ce niveau correspond à un ralentissement de la croissance de la tourbière (~ 5500 BP).

Le premier tronçon de la carotte B présente la même tendance mais à partir de 130 cm seulement. Les analyses réalisées sur les échantillons pilotes ont permis d'identifier un comportement magnétique proche de celui de l'horizon de labour sur les échantillons de cette carotte à cette profondeur. Les profils de concentrations de U et P montrent également un changement à 130 cm. Les processus liés à la convergence des signaux magnétiques semblent donc d'origine environnementale. La zone entre environ 130 et 110 cm se distingue en effet nettement par une forte hausse de la concentration en phosphore suivie de sa décroissance et par l'augmentation de la proportion de minéraux magnétiques à forte coercivité (valeurs d'ARI BF à 45 mT inférieures à 0,4).

Une période d'arrêt de la croissance de la tourbière de durée indéterminée entre 5100 et 4600 BP est possible et pourrait expliquer ces changements, en particulier le pic du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  à cet endroit. Cette période temporelle correspond à la transition entre l'Atlantique et le Subboréal, soit le passage entre l'optimum climatique (~6000 BP) et une période climatique moins stable et généralement plus rigoureuse (Clavé, 2001). L'occupation du site d'étude est certaine à cette époque et les premières traces avérées de déboisement remonte à cette période en Gironde (Lesueur *et al.*, 1996).

Une nette phase de croissance de la tourbière débute à partir d'environ 90 cm de profondeur (~3200 BP). Ceci concorde avec la décroissance de la concentration en uranium et en soufre, ainsi que de la teneur en MO dans la matière sèche. Les dépôts plus importants à ce niveau semblent donc en grande partie dus à l'augmentation de la teneur en matière minérale. Des

alternances de dépôts éoliens et de formation de paléosols entre 3950 BP et 2450 BP ont été observées dans un marais côtier de l'estuaire de la Gironde (Clavé, 2001) et pourraient traduire une succession rapide d'épisodes climatiques secs puis humides. Ces observations semblent en concordance avec les variations d'accumulation entre MO et Mmin déterminées à partir du modèle d'âge (Figure 52).

Au-delà de 70 cm, le signal magnétique est généralement stable (ARIs/ARAs et ARAs) malgré quelques variations (ARI BF à 45 mT) en particulier à environ 50 cm. La concentration en uranium amorce une décroissance régulière jusqu'à la surface, ce qui semble confirmer une influence de la zone d'étiage sur le signal du marais de la Trézence (*cf.* Partie III- 3.1 Fonctionnement général du bassin de la Trézence). La zone entre 50 cm et la surface serait soumise aux fluctuations moyennes du niveau d'eau alors que la zone entre 70 et 50 cm serait influencée par ses variations maximales (été/hiver). Ces profondeurs d'influence relatives concordent avec les niveaux plus riches en phase magnétique *hard* (goethite) et tous les paramètres montrant un début de transition entre la zone la plus riche en MO et l'horizon de surface entre 75 cm et à 50 cm.

Le profil de concentration en phosphore augmente progressivement jusqu'à 20 cm, tout comme le rapport  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et la teneur en matière minérale (carbonatée et non carbonatée). Cette zone présente un enrichissement conséquent en carbonates jusqu'à la surface en deux phases respectivement à environ 40 et 25 cm. L'étude de la littérature n'a pas permis de déterminer si ce phénomène est général à l'échelle régionale ou s'il s'agit d'un processus local, spécifique au marais de la Trézence. Le rapport de concentration entre Pb et La (Figure 56) a confirmé l'influence d'une troisième source à partir de 50 cm. L'influence anthropique est quasi certaine compte-tenu de la période temporelle (fin de l'Age du fer/début de la période Gallo-romaine).

La dernière partie notable est celle de l'horizon de surface que les valeurs très homogènes à cause des labours successifs rendent très repérable d'un paramètre à l'autre. La présence de minéraux à haute coercivité est quasi certaine. Cette phase *hard*, majoritaire en proportions relatives, apparaît peu sur le signal magnétique total car la capacité d'aimantation des phases *soft*/médiane est beaucoup plus forte.

Il est impossible de connaître l'histoire de la tourbière après 800 BP environ car la dernière datation est sans aucun doute altérée par les activités humaines et le développement racinaire. Il est possible que les deux phases d'enrichissement en carbonates (40 et 25 cm) correspondent à

deux phases cultivées du marais bien qu'aucune trace formelle ne permette d'étayer cette hypothèse.

Malgré certaines lacunes dans les informations recueillies, il apparaît de manière indiscutable que les paramètres magnétiques traduisent d'une manière ou d'une autre les changements environnementaux qui se sont succédés au sein du site d'étude.

Les processus qui les lient sont sans aucun doute très complexes du fait de la nature même du milieu d'étude et il est presque impossible de les isoler pour l'instant.



## CONCLUSION GÉNÉRALE

Préalablement à l'étude de la minéralogie magnétique dans les tourbières, ce travail a nécessité la mise en place d'un protocole adapté au milieu d'étude et à la spécificité de ses dépôts : meubles, à faible concentration en minéraux et dont l'altération du signal après prélèvement est probable. La première partie de l'étude avait donc pour but de déterminer quelles techniques sont les plus adaptées puis de quantifier voire de limiter l'impact des sources d'erreur potentielles, principalement : le facteur technique, le contenant, le facteur thermique et le facteur temporel.

Ensuite, l'étude du signal enregistré dans le site d'étude choisis a été réalisée par des mesures en puits (diagraphie), sur carottes (densité) et sur échantillons ( $\kappa$ , aimantation rémanente, géochimie, datations radiocarbone). L'étude de la minéralogie a été réalisée à travers l'utilisation combinée de paramètres dépendant de la concentration en matière minérale (K, ARIs, ARAs) et de paramètres révélateurs de la nature et de la taille de grains des particules magnétiques (ARIs/ARAs et paliers d'acquisition partielle de l'état de saturation).

L'étude détaillée des spectres d'acquisition et de désaimantation progressive de l'aimantation rémanente a prouvé que les variations d'intensité du signal magnétique vont de paire avec des changements dans la minéralogie des particules magnétiques présentes (nature et taille de grains). L'altération intense de la magnétite dans les tourbières ombrothrophes est avérée (Williams, 1992). Cependant, le protocole d'étude a été appliqué à une tourbière minérotrophe et le signal magnétique ne présente a priori pas perturbations majeures du fait des conditions internes. En effet, tous les paramètres utilisés concordent entre eux et témoignent d'une même histoire environnementale.

Les tourbières sont des milieux hétérogènes soumis à des processus divers et complexes. Il est alors difficile de déterminer précisément leur nature et leurs effets respectifs (parfois combinés) sur le signal final. Cependant, dans notre étude, les changements environnementaux détectés par les paramètres géochimiques sont aussi visibles à travers les paramètres d'étude des variations minéralogiques. Malgré la mauvaise connaissance des processus complexes en œuvre, il est donc possible de lier signal magnétique et signal environnemental, comme présenté par N. Richardson (Richardson, 1986).

L'étude à haute résolution de la minéralogie magnétique permet même de visualiser des phénomènes qui ne sont pas observables à travers les autres paramètres. Dans le marais de la Trézence, elle a permis de démontrer :

- 1- La présence de deux zones au comportement magnétique convergeant avec celui de l'horizon de surface (carotte A/B). L'un d'eux semble se retrouver sur la carotte C et correspondre à une phase d'arrêt des dépôts qui précède une nouvelle phase de croissance de la tourbière.
- 2- Le fait que des carottes prélevées à 50 cm peuvent présenter un enregistrement différent, contrairement à ce qui est considéré généralement.

Les résultats de cette étude sont donc encourageants mais la compréhension des processus en jeu demeure très floue.

L'impact anthropique n'a pas pu être estimé avec certitude du fait de l'absence de données polliniques. De plus, il faudrait étendre ce type d'étude à d'autres sites afin de vérifier que nos conclusions sont répétables et cohérentes d'une tourbière à une autre, minérotrophe ou non.

Le protocole d'étude lui-même pourrait être amélioré afin de gagner en rapidité tout en conservant le niveau de détail nécessaire à la compréhension des changements minéralogiques. La modélisation mathématique des courbes d'acquisition peut être une solution mais demande à être améliorée, quelle que soit l'approche mathématique choisie *i.e.* statistique (Kruiver *et al.*, 2001) ou basée sur des échantillons réels (Annexe 7 de cette étude).

Le recours à la diagraphie peut être une autre solution présentant l'avantage d'être très rapide (pas d'échantillonnage, possibilité de mesures à de nombreux endroits sur un même site) mais surtout permettant de réaliser des mesures directement dans la tourbière, évitant ainsi les problèmes d'évolution temporelle du signal. La bonne calibration des axes de l'appareil peut néanmoins être un facteur limitant le degré de précision et les variations du signal ne correspondent pas strictement à la position stratigraphique réelle des anomalies magnétiques.

# ANNEXES



# Annexe 1 : Définitions et principes de base du magnétisme environnemental

Cette annexe reprend les bases du magnétisme environnemental. Les ouvrages de références suivants permettront au lecteur d'approfondir les notions abordées dans cette annexe : (Maher and Thompson, 1999; Walden *et al.*, 1999; Evans and Heller, 2003; Dunlop *et al.*, 2007)

## A. Grandeurs et unités magnétiques fondamentales

Le magnétisme environnemental se base sur quelques grandeurs fondamentales *i.e.* :

- le champ magnétique appliqué H (A.m<sup>-1</sup>)
- L'induction magnétique B (T)
- Le moment magnétique m (A.m<sup>2</sup>)
- L'intensité d'aimantation J, correspondant au moment magnétique moyen d'un corps par unité de volume (A.m<sup>-1</sup>) car  $J = M / V$  avec V : volume du corps (m<sup>3</sup>)

L'aimantation M (A.m<sup>-1</sup>) se définit comme le moment magnétique moyen.

La susceptibilité magnétique est une grandeur caractérisant l'aimantation induite dans un corps par un champ. Elle peut être exprimée en fonction du volume ( $\kappa$ , sans dimension généralement exprimé en SI<sup>24</sup>) ou par unité de masse ( $\chi$  en A.m<sup>2</sup>/kg) suivant les relations :

$$\kappa = M / H \quad \text{ou} \quad J = \chi \cdot H$$

Généralement, la susceptibilité magnétique est mesurée en champ faible *i.e.* avec un champ d'intensité de l'ordre du champ magnétique terrestre.

## B. Comportement de la matière en présence d'un champ

Suivant leurs caractéristiques physico-chimiques, les matériaux ne se comportent pas de la même manière en présence d'un champ magnétique extérieur induit (H), ce qui permet de les classer en différentes catégories de comportements magnétiques : diamagnétisme, paramagnétisme et ferromagnétisme *s.l.*

---

<sup>24</sup> SI = Système International

### **B.a. Comportement diamagnétique**

Ce comportement concerne tous les matériaux et résulte de l'interaction du champ magnétique externe avec les électrons gravitant autour du noyau atomique. A cause de sa charge, le déplacement d'un électron développe un phénomène de précession le long l'axe Y (précession de Larmor) sous l'effet de la force de Lorentz induite par le champ. Ceci donne naissance à un moment magnétique de sens opposé au champ magnétique induit (H). L'aimantation induite dans le corps par H sera donc de sens opposé au champ magnétique : la valeur de susceptibilité magnétique est négative. Le processus est réversible et disparaît avec le champ.

De nombreux minéraux naturellement présents dans les sédiments, les roches et les sols tels que le quartz (SiO<sub>2</sub>) ou la calcite mais également l'eau (H<sub>2</sub>O) sont diamagnétiques.

Ex :  $\kappa_{\text{eau}} = -9,0 \cdot 10^{-7}$  SI (Evans and Heller, 2003)

Le diamagnétisme induit des effets de faible ampleur comparé au paramagnétisme ou au ferromagnétisme, respectivement 100 fois et 100 000 fois plus important (Evans and Heller, 2003) et est de ce fait souvent masqué par les comportements paramagnétiques ou ferromagnétiques. Si ces derniers sont négligeables, les effets du diamagnétisme peuvent avoir leur importance, en particulier pour des échantillons saturés d'eau. Les effets d'un champ magnétique induit sur un matériau diamagnétique sont indépendants de la température.

Pour les corps paramagnétiques et ferromagnétiques *sensu largo* soumis à un champ magnétique H, les moments magnétiques du corps s'orientent dans la même direction que H : la valeur de susceptibilité est positive.

### **B.b. Comportement paramagnétique**

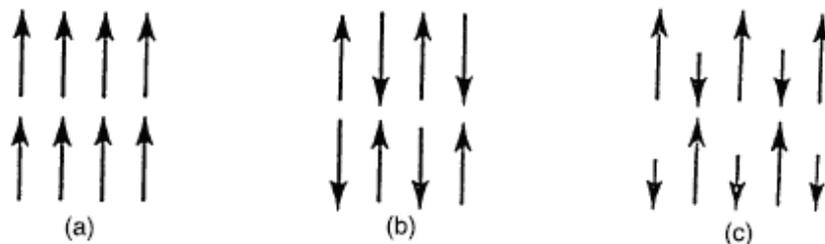
Dans un corps paramagnétique, les atomes ont un moment magnétique non nul. Sous l'effet d'un champ magnétique, ceux-ci s'orientent dans le sens du champ et renforce son action. L'orientation acquise sous l'effet du champ extérieur est de faible ampleur et temporaire. Ce phénomène diminue avec l'augmentation de la température ambiante qui favorise la désorientation des dipôles magnétiques élémentaires par agitation thermique.

### **B.c. Comportement ferromagnétique *sensu largo***

Les moments magnétiques dans un matériau ferromagnétique se positionnent dans la même direction et le même sens lors de son aimantation (Figure 76 a), que celle-ci soit spontanée ou

engendrée par un champ magnétique externe. Dans le cas d'un corps de grande taille, la matière ferromagnétique se compose de plusieurs domaines élémentaires (domaine de Weiss) au sein desquels toutes les particules magnétiques sont orientées de la même manière selon une direction de facile aimantation. Entre ces domaines se trouvent des interstices où les particules passent graduellement de l'orientation d'un domaine à celle du domaine qui le jouxte (parois de Bloch).

Le ferromagnétisme *sensu stricto* représente la forme la plus simple de ce que les interactions qui lui donnent naissance peuvent engendrer. Cette forme n'est possible que si les différents domaines se compensent et que tous les moments magnétiques au sein de chacun d'eux sont de même orientation et de même « force ». Si ce n'est pas le cas, d'autres comportements peuvent apparaître.



**Figure 76 : Orientation des moments magnétiques fondamentaux dans un corps ferromagnétique (a), antiferromagnétique (b), ferrimagnétique (c)**

#### *B.c.a Comportement antiferromagnétique*

Les moments magnétiques sont de forces équivalentes mais les atomes sont orientés tête-bêche. Les échanges entre atomes s'effectuent toujours mais tendent à s'annuler (Figure 76 b). Un corps antiferromagnétique proche de l'équilibre présente une susceptibilité magnétique très faible *i.e.* de l'ordre de grandeur des corps paramagnétiques. Cependant, de légers défauts d'alignement d'atomes ou de compensation au niveau du compartiment 3d peuvent donner lieu à un signal magnétique conséquent (ex : hématite, goethite).

L'antiferromagnétisme disparaît au-delà d'une certaine température, la température de Néel ( $T_N$ )

#### *B.c.b Comportement ferrimagnétique*

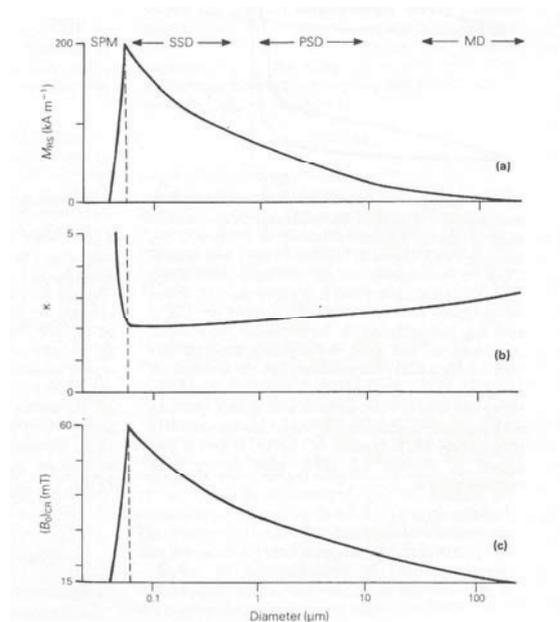
Les atomes sont orientés tête-bêche mais cette fois le rapport de force entre les deux orientations est rompu (Figure 76 c), soit parce que les domaines élémentaires orientés dans un sens sont plus nombreux que ceux orientés dans l'autre sens (ex : pyrrhotite), soit parce que le corps possède un nombre égal de sous-réseaux cristallins de direction opposée mais l'alignement magnétique d'un

sous-ensemble peut dominer (ex : magnétite, oxydes de fer et de titane, ilménite). Au final, les moments magnétiques sont de forces différentes, une orientation prenant le pas sur l'autre. L'ampleur de la réponse magnétique du corps en cas d'aimantation externe dépendra du degré d'inégalité initial entre les deux orientations.

Le ferrimagnétisme disparaît au-delà d'une certaine température, dite de Curie ( $T_C$ ).

### C. Domaines magnétiques

La plupart des propriétés magnétiques sont en partie dépendantes de la taille des particules appelée taille de grains (Figure 77). Cette dépendance provient en fait de l'état des domaines magnétiques, eux-mêmes en partie contrôlés par la taille de grain.



**Figure 77 : Diagramme de variation de certaines propriétés magnétiques en fonction de la taille de grains: aimantation rémanente à saturation (a), susceptibilité magnétique  $\kappa$  (b), coercivité (c).**

D'après (Thomson and Oldfield, 1986)

L'état des domaines permet de classer les grains en 4 catégories, par taille de grain croissante :

- Superparamagnétiques (SP) : grains fins et monodomaines. Leur temps de relaxation est faible, ce type de grain ne porte pas d'aimantation permanente et les aimantations induites ne perdurent pas.
- Monodomaines (= Single Domain= SD) : un seul domaine. Le temps de relaxation est très grand. Les particules SD portent une aimantation permanente.
- Pseudomonodomaines (PSD) : quelques domaines, aimantation totale non nulle
- Polydomaines (= multi-domains= MD) : nombreux domaines, aimantation totale nulle.

## D. Phénomène d'hystérésis

Si un corps ferromagnétique MD est soumis à un champ magnétique externe ( $H$ ) fort, les parois de Bloch se déplacent afin de suivre plus facilement l'orientation du champ. Si  $H$  est suffisamment fort, le domaine orienté favorablement occupe tout le corps. Celui-ci se comporte alors comme s'il n'était composé que d'un seul domaine et atteint son état de saturation (Figure 78). L'aimantation correspondante est appelée aimantation à saturation ( $M_s$  ou  $J_s$ ).

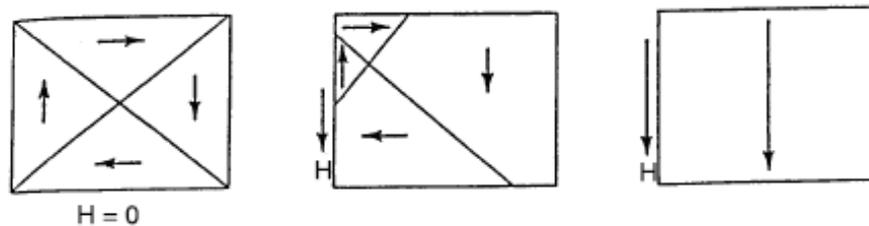


Figure 78 : Effet d'un champ magnétique fort sur un corps ferromagnétique: état initial (gauche), déplacement graduel des parois de Bloch (centre), état de saturation (droite)

Si le champ  $H$  diminue, les parois se déplacent à nouveau mais il leur sera impossible de revenir parfaitement à l'état initial pour les corps de type ferromagnétique *s.l.*

L'aimantation résiduelle qui perdure une fois le corps hors du champ est appelé aimantation rémanente. Elle est qualifiée de « à saturation » ( $M_{rs}$ ) si elle fait suite à un champ permettant d'atteindre l'état de saturation ( $H_{sat}$ ) du corps étudié.

Ce phénomène se traduit d'un point de vue expérimental par l'observation de « cycles » hystériques (Figure 79). Ces cycles s'acquièrent en plusieurs étapes :

1- L'échantillon est placé dans un champ magnétique ( $H$ ) suffisamment fort pour que l'aimantation ( $M$  en  $\text{Am}^{-1}$  ou  $B$  en Tesla) atteigne sa valeur maximale *i.e.* l'état de saturation de l'échantillon ( $M_s$  ou  $B_s$ ).

Remarque : Si l'échantillon (assemblage MD) est mis hors du champ, son aimantation va décroître puis se stabiliser à une certaine valeur au fur et à mesure que les domaines de Weiss reprennent en partie leur orientation originelle...sans pour autant retrouver leur état initial. C'est pourquoi cette valeur ( $M_{rs}$ ) est largement supérieure à celle de l'aimantation portée naturellement par l'échantillon à l'état initial ou Aimantation Rémanente Naturelle (ARN).

2- Un champ d'intensité décroissante et en sens inverse du premier (Back Field, BF) est ensuite progressivement appliqué. L'aimantation baisse graduellement, passe par zéro. Le champ nécessaire pour atteindre une valeur nulle d'aimantation est appelé force coercitive ( $H_c$ ). Puis

l'aimantation passe dans les valeurs négatives (orientation dans le sens du champ) pour atteindre la valeur de saturation inverse ( $-M_s$ ) si le champ est assez fort.

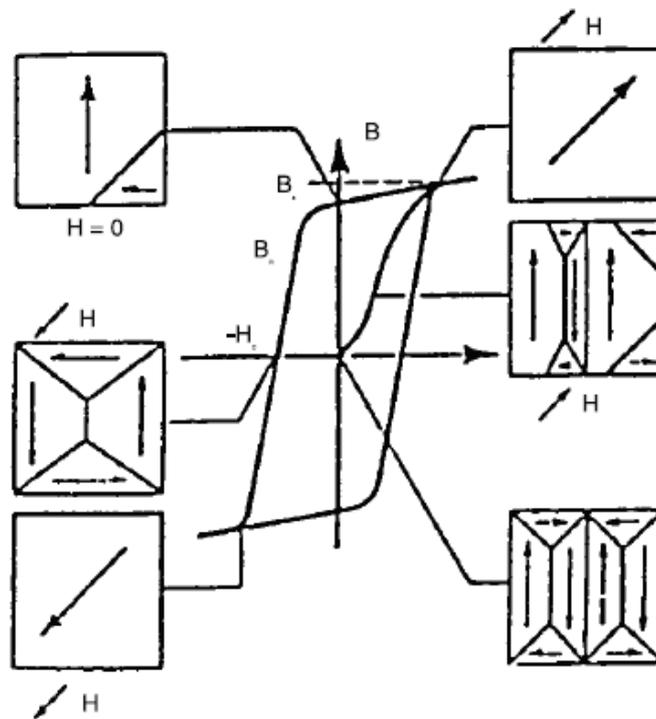


Figure 79 : Phénomène d'hystérésis et mouvements des parois de Bloch associés dans une particule de type polydomaine. Les points remarquables sont expliqués dans le texte.

## E. Aimantation Rémanente

Les phénomènes d'aimantation spontanée des minéraux ferromagnétiques *s.l.* leur permettent d'acquies une aimantation qui perdure même en l'absence de champ appliqué. Cette aimantation est appelée : **Aimantation Rémanente Naturelle (ARN)**. Il existe de nombreuses autres aimantations rémanentes, le plus souvent artificielles et induites en laboratoire. Seules les principales seront expliquées dans cette annexe.

### E.a. Aimantation thermorémanente (ATR)

Cette aimantation rémanente peut être acquies naturellement par refroidissement après un passage à haute température (ex : coulée de lave). Ce terme correspond également à une technique d'étude courante utilisant des courbes (thermomagnétiques) de l'acquisition de l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) en fonction de la température ( $T$ ). La température de Curie ( $T_c$ ) marque la transition ferromagnétique/paramagnétique pour laquelle  $M_s = 0 \text{ A.m}^{-1}$ . La valeur de  $T_c$

fait partie des caractéristiques fondamentales permettant de différencier les minéraux magnétiques (Figure 80).

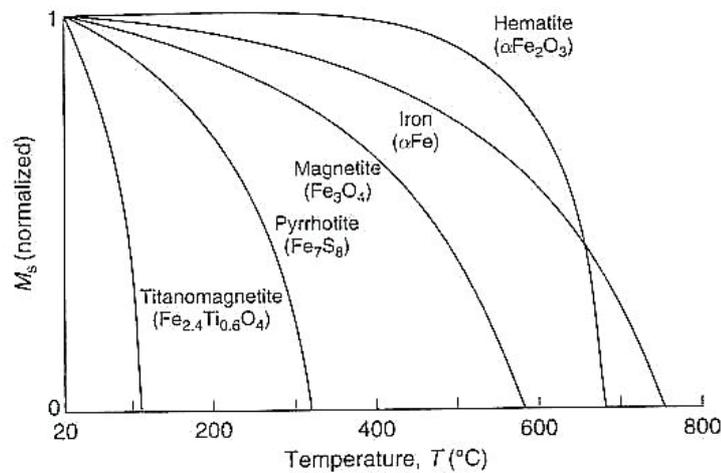


Figure 80 : Variation de  $M_s$  en fonction de la température chez les minéraux magnétiques les plus courants

### E.b. Aimantation Rémanente Isothermale (ARI)

L'acquisition de l'aimantation se fait à température ambiante par induction d'un champ magnétique intense sur une très courte période (quasi instantanée). Ce phénomène peut avoir lieu naturellement (Ex : foudre) mais fait généralement référence à une technique d'acquisition artificielle en laboratoire par paliers successifs. Les courbes d'acquisition et de destruction de l'état de saturation (ARIs) permettent de déterminer la nature des particules magnétiques.

### E.c. Aimantation Rémanente Anhystérique (ARA)

Ce type d'aimantation rémanente est expérimental et se fait à température ambiante par l'utilisation d'un champ continu de faible ampleur couplé à un champ alternatif. L'intensité de ce dernier est progressivement baissée d'une valeur maximale (ARAs) à une valeur proche de zéro. Cette technique permet d'observer des effets similaires à l'ATR tout en évitant les changements chimiques liés à la chaleur.

### E.d. Aimantation Rémanente Visceuse (ARV)

Le moment magnétique des grains de petite taille peut changer d'orientation à cause de l'action de l'agitation thermique. Sous l'action du champ ambiant, les grains/particules ayant un temps de relaxation inférieur au temps d'exposition au champ vont préférentiellement s'orienter dans sa direction. La nouvelle orientation s'acquiert en fonction du logarithme du temps (Yu and Tauxe, 2006).

### **E.e. Aimantation Rémanente Chimique ou Cristalline (ARC)**

Arrivé à un certain volume, des grains magnétiques formés à température ambiante voient leurs moments magnétiques bloqués parallèlement au champ extérieur. L'ARC provient donc de la formation chimique d'une forme minérale à propriétés magnétiques par précipitation à partir du fer soluble ou par réactions (altération, oxydation, etc.) entraînant la modification de la nature du minéral initial (néoformation).

### **E.f. Aimantation Rémanente Détritique (ARD)**

Ce type d'aimantation s'acquière par alignement des particules sédimentaires au cours de leur dépôt et du processus de lithification en présence du champ magnétique terrestre. L'alignement dépend de leur moment magnétique et du champ extérieur. Les roches sédimentaires acquièrent leur aimantation primaire suivant ce processus.

## F. Minéralogie et taille de grains

### F.a. Minéralogie

Les minéraux magnétiques naturels les plus courants dans les sols présentent une composition chimique à base de fer, que ce soit sous la forme d'oxydes (magnétite, hématite, maghémite), d'oxyhydroxides (goethite) ou de sulfures (pyrrhotite, greigite).

Chaque minéral présente des caractéristiques propres découlant directement de leur composition chimique et de leur structure cristalline, ce qui permet de les différencier. Le tableau 11 regroupe une partie de ces propriétés. La coercivité maximum correspond à la valeur d'aimantation nécessaire pour atteindre la saturation complète. Plus cette valeur est élevée, plus le minéral est considéré comme résistant à l'aimantation *i.e.* coercitif.

Minéral	Formule	$\kappa$ ( $10^{-3}$ SI)	Champ de saturation (T)	$T_N$ ou $T_c$ (°C)	$J_{rs}$ ( $A \cdot m^{-1}$ )	Taille de grains ( $\mu m$ )
<i>Diamagnétique</i>						
Quartz	SiO <sub>2</sub>					
<i>Paramagnétique</i>						
Pyrite	FeS <sub>2</sub>					
<i>Ferrimagnétique</i>						
Greigite	Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>		0,3	~330	5400-46200	
Pyrrhotite	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	3200	0,5-1	320	6980-11730	<5
					19310-29900	20-25
					9420-11920	250-150
Magnétite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1000-5700	0,3	580	29520-64750	0,031-0,036 (SD)
					5180-10360	100 (MD)
Maghémite	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000-2500	0,3	590-675	50000	1
					36260	20
<i>Antiferromagnétique</i>						
Hématite	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5-40	1,5-5	675	1052	<0,25
					210	10-5
Goethite	$\alpha$ -FeOOH	1,1-12	>5	120	90-380	<0,5
					64-427	250-150

**Tableau 11: Propriétés magnétiques des minéraux naturels les plus courants : susceptibilité magnétique en champ faible ( $\kappa$ ), champ de saturation (T), température de Curie ( $T_c$ ) ou de Néel ( $T_N$ ), aimantation rémanente à saturation à température ambiante ( $J_{rs}$ ) et taille de grains associées aux valeurs de  $J_{rs}$ .**

**Données numériques d'après (Dekkers, 1988; Maher and Taylor, 1988; Dekkers, 1989a; Dekkers, 1989b; Hunt *et al.*, 1995b; Fischer *et al.*, 2008)**

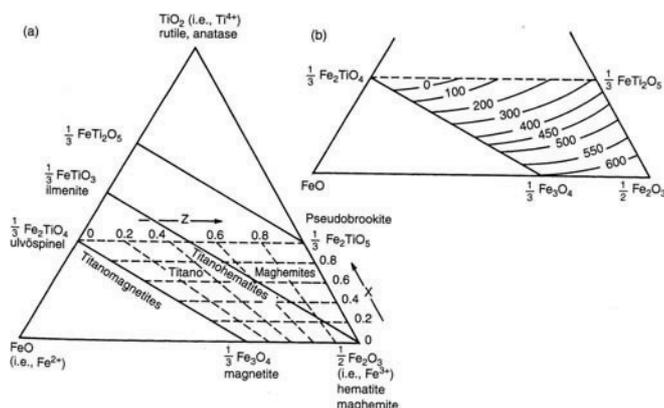
La **magnétite** (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) est le minéral magnétique le plus courant dans les échantillons naturels terrestres (Dunlop *et al.*, 2007). Ce minéral ferrimagnétique à structure cubique est en effet présent dans toutes sortes de roches (ignées, sédimentaires, métamorphiques) et dans de

nombreux dépôts suite à l'altération des roches en questions. La magnétite peut également être biogénique.

Parfois, le fer peut être remplacé par le titane, ce qui donne lieu à la série des oxydes de fer et de titane. Suivant leur composition, on distingue 3 groupes principaux, facilement représentés sur un diagramme ternaire (Figure 81 a) : 1- les titanomagnétites situées entre magnétite et ulvöspinel ; 2- les titanomagnétites oxydées ou titanomaghémites pour lesquelles  $\text{Fe}^{2+}$  a été oxydé en  $\text{Fe}^{3+}$  ; 3- les titanohématites, situées entre hématite et ilménite.

Les espèces intermédiaires sont généralement peu stables et sensibles aux variations de température et de disponibilité de l'oxygène (Hartstra, 1982). Seules les formes stables *i.e.* magnétite et hématite sont prises en compte dans cette étude.

La température de Curie des minéraux augmente avec leur degré d'oxydation (Figure 81 b), ce qui explique les valeurs de  $T_c$  très proches entre maghémite et hématite.



**Figure 81 : Diagramme ternaire du système FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> avec Z= degré d'oxydation, Lignes horizontales pointillées= tendance d'oxydation des titanomaghémites à teneur en Ti constante. (Dunlop *et al.*, 2007)**

L'**hématite** ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) est aussi très abondante en milieu naturel, en particulier dans les sols et les sédiments. La quantité d'hématite à la surface de la Terre (et d'autres planètes) est même largement supérieure à celle de la magnétite (Dunlop *et al.*, 2007) mais cette dernière domine largement le signal magnétique grâce à une valeur d'aimantation à saturation ( $M_s$ ) 200 fois plus élevée que celle de l'hématite. La formule chimique de ce minéral est identique à celle de la **maghémite** ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) mais leurs structures cristallines respectivement hexagonale et cubique leur donnent des propriétés magnétiques différentes. Malgré sa nature antiferromagnétique, l'hématite se comporte comme un minéral faiblement ferromagnétique à cause de l'antiparallélisme imparfait des atomes de fer qui la composent, d'où une valeur de  $M_s$  si faible. La maghémite est la forme oxydée de la magnétite. Elle possède la même structure cristalline que celle-ci mais la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  du fait de l'oxydation (magnétite contient  $\text{Fe}^{2+}$ ) la rend métastable.

L'altération des roches en milieu hydromorphe conduit très souvent à la formation d'oxyhydroxides de fer. Parmi eux, seule la **goethite** ( $\alpha$ -FeOOH) possède des propriétés notables d'aimantation rémanente. Ce minéral particulier possède une structure hexagonale et présente un comportement antiferromagnétique imparfait associé à un faible ferromagnétisme dont l'origine est encore mal comprise (Evans and Heller, 2003). D'autres oxyhydroxides comme la ferrihydrite ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ou la lépidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) peuvent se transformer en goethite, en hématite ou en magnétite par altération chimique (Lewis and Schwertmann, 1980).

L'association naturelle de fer et du soufre permet la formation de **greigite** ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ), de **pyrrhotite** (famille de type :  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) et de **pyrite** ( $\text{FeS}_2$ ). Les sulfures de fer dont la composition est comprise entre  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  et  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  présentent un comportement ferrimagnétique (Maher and Thompson, 1999). La **pyrite** est un minéral très répandu mais d'un intérêt très limité en magnétisme environnemental du fait de son caractère paramagnétique. La **greigite** est l'analogue sulfuré de la magnétite (Goldhaber, 2005), possédant la même structure et un comportement approchant. La présence de greigite est souvent associée à la réduction de sulfate en milieu anoxique où elle représente une étape intermédiaire à la formation de pyrite du fait de sa relative instabilité (Roberts, 1995). Ce minéral peut également être synthétisé par certaines bactéries magnétotactiques (Konhauser, 1998). Plusieurs formes chimiques et cristallines correspondent à la **pyrrhotite**. Les plus communes sont  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (monoclinique et ferrimagnétique) et  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  (hexagonale et antiferromagnétique).

### **F.b. Taille de grains**

Un échantillon naturel comporte généralement plusieurs espèces minérales. Ses propriétés magnétiques dépendent de la nature, de la teneur mais aussi de la taille de grain des minéraux magnétiques qu'il contient et de leurs interactions liées à la densité de grains et à la distance inter-grains. La dépendance des propriétés magnétiques avec la taille de grain est liée à l'état des domaines magnétiques (Thomson and Oldfield, 1986). La limite de taille de grain entre mono et polydomaine dépend de la nature du minéral (Figure 82).

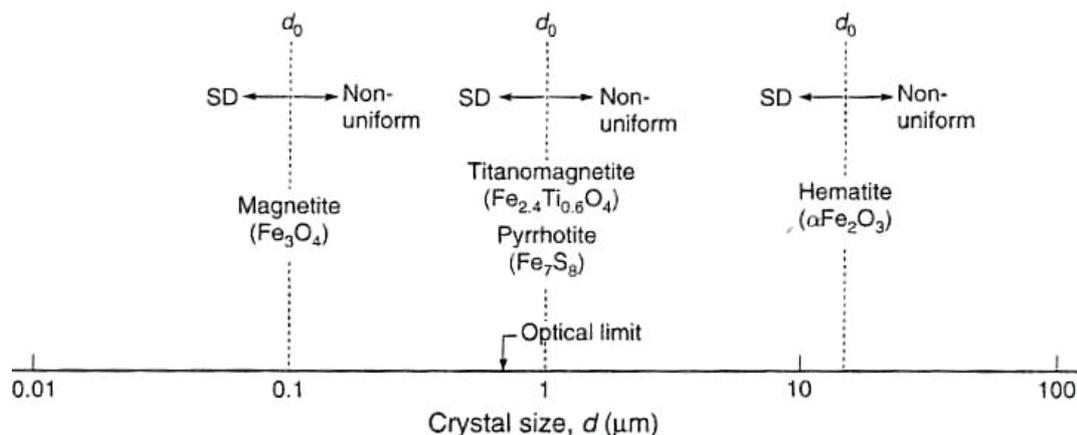


Figure 82 : Limite de taille de grain maximale pour un comportement monodomaine (SD) pour des particules de magnétite, de pyrrhotite et d'hématite (Dunlop *et al.*, 2007)

La taille de grains à également une grande influence sur le comportement d'un minéral magnétique, comme le prouvent des études telles que celle de Walden et collaborateurs (Walden *et al.*, 1999).

La figure 83 montre que la saturation à 50 % d'une hématite peut varier entre 75 et 650 mT suivant sa taille de grain même si les 100 % sont atteint aux alentours de 1 T dans tous les cas. Pour la magnétite, la même figure montre une variation entre 70 et 150 mT de l'aimantation nécessaire pour atteindre la saturation, ce qui est conforme à la valeur de 100 mT (tableau 11) généralement admise pour la plupart des magnétites même si la saturation totale demande une aimantation à 200 voir 300 mT (Maher and Taylor, 1988).

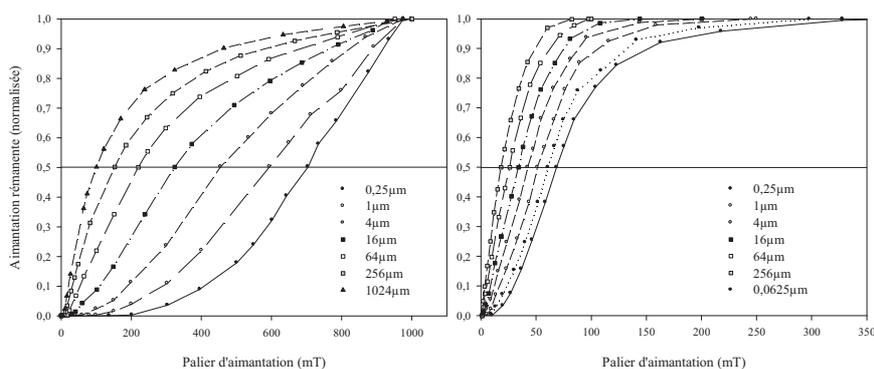


Figure 83: Courbes d'acquisition de l'ARI BF en fonction de la taille de grain pour des magnétites (droite) et des hématites (gauche).

D'après (Walden *et al.*, 1999).

Des études équivalentes sur des maghémites (De Boer and Dekkers, 1996), des pyrrhotites (Dekkers, 1988; Wehland *et al.*, 2005) et des goethites (Dekkers, 1989a) ont démontré que la variabilité du comportement en fonction de la taille de grain est une réalité, quelle que soit la nature du minéral. Il est très important de garder cet éventail de comportement à l'esprit lors d'études sur des échantillons naturels.

La dimension des particules est en effet contrôlée par de très nombreux paramètres dont les variations de certains sont mesurables et quantifiables en laboratoire mais pas in situ, dans la nature. La disponibilité du fer fait bien évidemment partie de ces paramètres. C'est également le cas des processus de formation/transformation des minéraux, qui eux dépendent des conditions environnementales en particulier des précipitations (Maher *et al.*, 2003), qui contrôlent les conditions Eh-pH. Dans les sols, le pH est contrôlé par l'équilibre acide-base et la pression partielle de CO<sub>2</sub>. Quant à Eh, il dépend du pH, de l'abondance en donneurs/accepteurs d'électrons, de la présence de matière organique et de la disponibilité de l'oxygène.



## Annexe 2 : Appareillage et techniques utilisés pour les analyses géochimiques

### *Quadripolar-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (Q-ICP-MS)*

La spectrométrie de masse par Q-ICP-MS est une méthode peu coûteuse et rapide pour les mesures isotopiques. Sa rapidité permet de faire, en moyenne, 100 mesures par 24 heures. Des analyses multi-élémentaires sont possibles mais cette méthode est plus généralement employée pour l'étude d'un élément particulier à travers ses différents isotopes.

Le principe se base, comme son nom l'indique, sur le fait que chaque élément et chaque isotope de chaque élément présente une masse atomique différente. Dans le cas de la Q-ICP-MS, l'échantillon en solution est nébulisé et ionisé par une torche à plasma. Les ions sont ensuite accélérés, puis déviés par un quadripôle. Les atomes sont ainsi séparés selon leur masse à leur arrivée devant le détecteur, qui comptabilise le nombre d'atomes reçus en une seconde pour chaque masse (Figure 84)

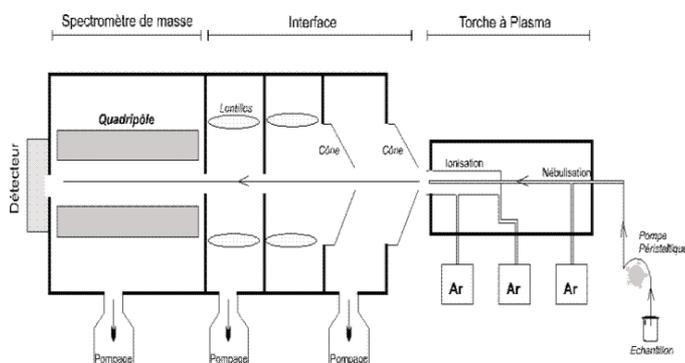


Figure 84 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre de masse à quadripôle

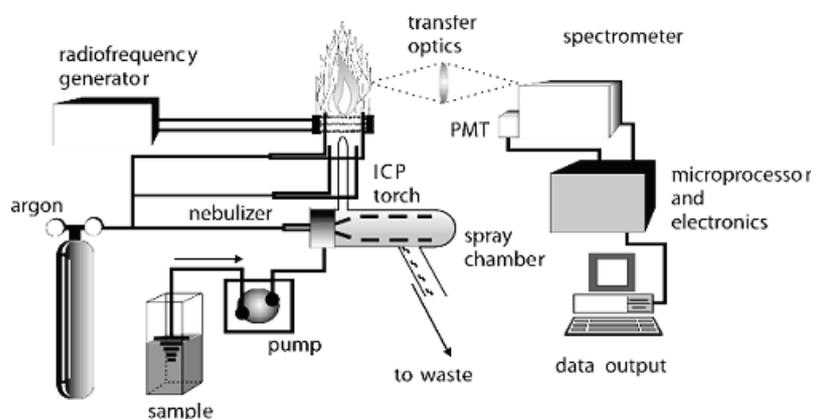
Cette méthode de mesure est peu sensible à la concentration d'éléments autre que celui mesuré, mais les effets de matrice peuvent néanmoins réduire la sensibilité et la reproductibilité des données (Iliev *et al.*, 2003). Le degré de précision moindre accordé à la Q-ICP-MS par rapport au TIMS est généralement du au temps d'acquisition et du flux d'ions paramétrés sur la machine (l'erreur suit une loi de type poisson). Le détecteur est en effet « aveugle » pendant un court laps de temps après l'arrivée d'un atome (= dead time). Plus le flux d'ions est important, plus le dead time sera long et la marge d'erreur accrue d'où l'importance d'une bonne calibration. Pour plus de détails, voir (Monna *et al.*, 1998). La stabilité de l'appareil et la répétabilité des mesures sont

contrôlé grâce à l'utilisation de standards et de blancs à chaque étape de la préparation jusqu'à la mesure.

En ce qui concerne le plomb, les données sont exprimées en rapports d'abondances isotopiques, i.e.  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Un minimum de 500000 coups/s dans l'échantillon est recommandé pour le  $^{208}\text{Pb}$ . Si le nombre de coup est moindre, une séparation du plomb sur colonne est à envisager afin de s'affranchir des effets de matrice et d'augmenter la concentration relative en plomb dans la solution.

### *Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*

Cette technique permet l'analyse quantitative rapide et simultanée des éléments qui composent un échantillon et donc l'étude d'une large population (Trampuz Orel and Drglin, 2005). Un générateur haute fréquence est utilisé pour chauffer un courant d'argon et créer un plasma (gaz ionisé) (Figure 85). La température de la torche est de l'ordre de 7000 à 8000°K. L'échantillon en solution est nébulisé et réduit à l'état d'atomes indépendants.



**Figure 85: Schéma de fonctionnement d'un spectromètre d'émission atomique avec nébuliseur**

Ces atomes passent de l'état fondamental à l'état excité au contact du plasma et réémettent l'énergie nouvellement acquise sous forme d'émission lumineuse (photons). La lumière ainsi émise entre dans un spectromètre qui la disperse et sépare les différentes raies d'émission présentes dans le rayonnement. Chaque élément chimique possède un spectre optique caractéristique et l'intensité des raies émises par l'échantillon est proportionnelle à la concentration des éléments qu'il contient (spectre de raies). Un élément émet en général sur plusieurs longueurs d'ondes ou raies. Ces raies peuvent être perturbées par l'émission des

éléments voisins si ceux-ci sont trop proches et/ou en plus forte concentration. Il est donc nécessaire de sélectionner la longueur d'onde la plus adaptée pour chaque élément *i.e.* celle présentant la meilleure limite de détection (DL) et de détermination (DD) ainsi qu'une influence des raies d'éléments voisins la plus faible.

L'ICP-AES utilisé, un Optima 3000XL Perkin-Elmer, dispose d'un nébuliseur ultrasonique (Ultrasonic Nebuliseur U-5000 AT, Perkin-Elmer) qui a permis de travailler à des concentrations en éléments dissous très faibles (~1 g/L) et donc de limiter les effets de matrice. Afin de vérifier la stabilité des mesures au cours du temps, une à trois solutions étalons encadrées par au moins deux blancs (préparés en salle blanche) ont été analysées après 7 échantillons. Chaque valeur brute exprimée en partie par billion (ppb) est la moyenne de 3 mesures successives (run) et correspond à la concentration d'un élément dans la solution diluée. Avant d'obtenir les concentrations réelles en partie par million (ppm = µg/g) dans la poudre de tourbe dissoute, il est nécessaire, grâce aux blancs, de vérifier l'absence de pollution externe pendant la préparation des solutions, puis de recalculer les données brutes en tenant compte du bruit de fond et du facteur de dilution.

Les limites de détection (DL) et de détermination (DD) dépendent des concentrations dans les blancs et sont données par l'appareil en ppb dans la solution mesurée (ici, solution Fille) :

$$DD_{solution} = 3 \times DL_{solution} = 9 \times \sigma_{Blancs}_{solution}$$

A l'instar de toutes les autres données brutes, il est nécessaire de recalculer ces valeurs afin de retrouver leur équivalent (ppm) dans la poudre d'échantillon :

$$DD_{poudre} = 3 \times DL_{poudre} = \frac{(DD_{solution} \times \text{Facteur de dilution total})}{1000}$$

\*DD<sub>poudre</sub> et DL<sub>poudre</sub> en ppm ; DL<sub>solution</sub> en ppb

Ainsi, plus la concentration d'un élément dans les blancs est faible, plus la limite de détection est basse. La qualité du travail de laboratoire induit donc la finesse des mesures.

## Calcimétrie

Pour palier aux problèmes de saturation des appareils, en particulier dans le cas du calcium, une autre méthode de mesure de la calcimétrie peut être utilisée pour compléter les données acquises.

Le (mano)calcimètre de Bernard permet de mesurer le volume de CO<sub>2</sub> dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique (HCl) sur le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) d'un échantillon de sol ou de roche. Le système se compose d'un tube gradué et d'une ampoule remplis d'eau colorée et saturée en sel pour éviter qu'une partie du CO<sub>2</sub> ne s'y dissolve et fausse la mesure, reliés entre eux par un tube souple. Un second tube souple relie le tube gradué au flacon à doigt où l'échantillon pesé et l'acide chlorhydrique sont mis en contact (Figure 86).

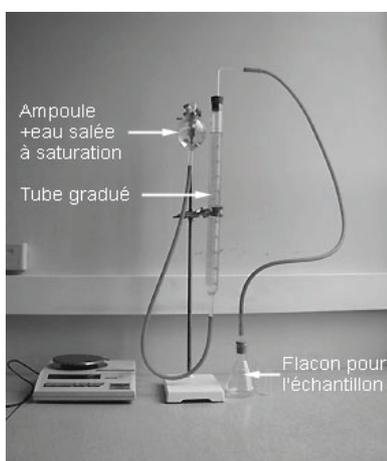


Figure 86 : (mano)calcimètre de Bernard

Au cours de la réaction, le niveau d'eau dans le tube gradué baisse sous l'action de la pression du CO<sub>2</sub> dégagé car plus forte que la pression atmosphérique.

Une fois la réaction terminée, il suffit de ramener le niveau d'eau de l'ampoule au même plan que celui du tube gradué et de lire le volume de CO<sub>2</sub> dégagé (mL).

Pour connaître la teneur en CaCO<sub>3</sub> de l'échantillon, il faut d'abord étalonner le calcimètre en mesurant plusieurs fois le volume de CO<sub>2</sub> dégagé par une quantité (poids) connue de carbonate de calcium pur.

Le calcul suppose que l'ensemble du calcium solide est sous forme de CaCO<sub>3</sub> et que la réaction est totale :



La masse est déduite par comparaison :

$$\text{Masse CaCO}_3 \text{ éch} = (\text{Masse étalon} \times \text{Volume CO}_2 \text{ éch}) / \text{Volume CO}_2 \text{ étalon}$$

### Séparation sur colonne par résine échangeuse d'ions

Le but de la séparation sur colonne est d'éliminer la matrice organique et les éléments inhibiteurs pour ne garder que l'élément à analyser (ici, le plomb). Les échantillons de tourbe contenant naturellement peu de Pb, cette méthode a été utilisée afin de garantir une concentration en plomb suffisamment élevée tout en réduisant les effets de matrice, permettant ainsi une bonne qualité des mesures.

Le coefficient de partage ion-résine ( $K_d$ ) détermine la capacité de la résine à retenir l'élément voulu et est défini par la relation :

$$K_d = C_1 / C_2$$

Où  $C_1$  : nombre d'ions adsorbés par gramme de résine et  $C_2$  : nombre d'ions métalliques par millilitre dans la solution après équilibre.

$K_d$  dépend de la nature de la résine mais aussi de celle des acides et de leur normalité. Plus ce coefficient est élevé pour un élément donné, plus l'élément sera retenu par la résine (Figure 87).

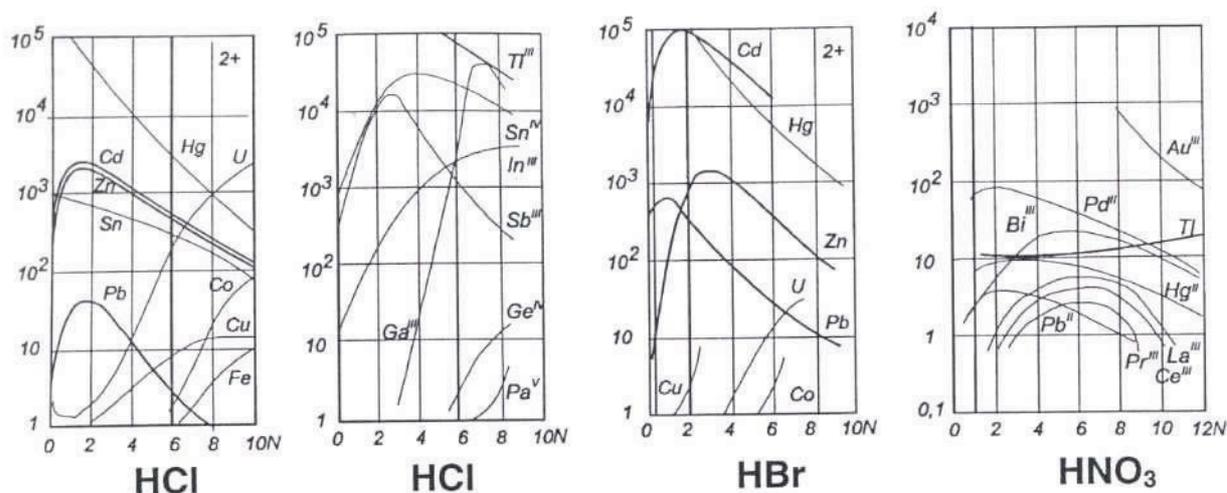
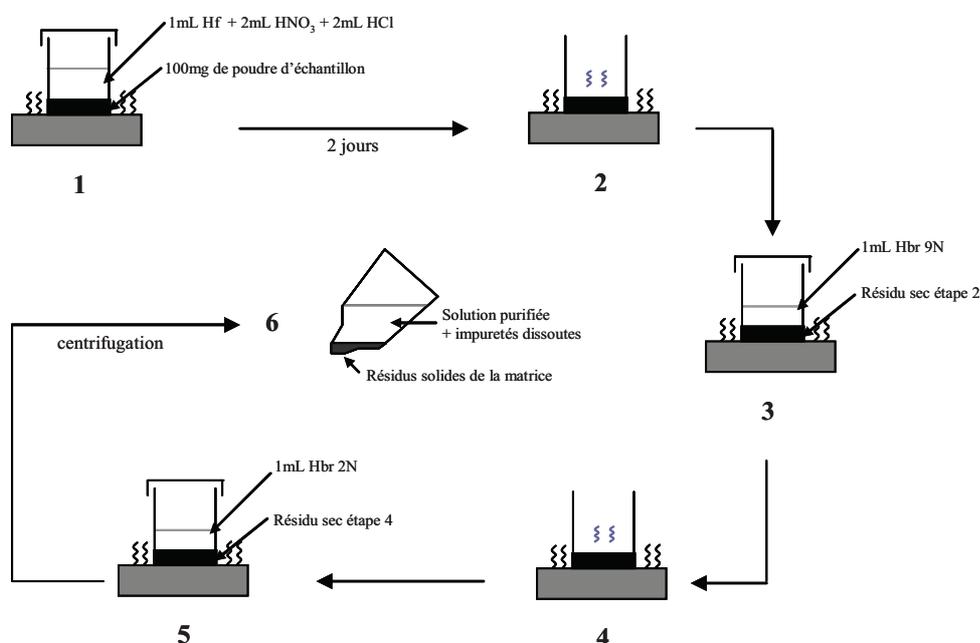


Figure 87 : Variation des coefficients de partage des éléments chimiques sur la résine DOWEX AG1X8 200-400 mesh en fonction de la normalité en HCl, HBr et HNO<sub>3</sub>, d'après (Trémillon, 1965).

La préparation des solutions a été réalisée dans le laboratoire de l'UMR 5594 de l'Université de Bourgogne (Dijon). Le protocole se divise en 7 étapes successives : 6 phases visant à préparer les solutions d'échantillon, suivies de la séparation sur colonne par résine échangeuse d'ions proprement dite.

## Phases préparatoires

Les phases préparatoires ont pour but la dissolution totale des minéraux (en particulier le plomb) et de purifier la solution des résidus solides de la matrice. Le mode opératoire est résumé à la Figure 88.



**Figure 88 : Résumé des six phases préparatoires à la séparation sur colonne par résine échangeuse d'ions**

La première étape consiste à dissoudre la tourbe sèche réduite en poudre. Pour cela, 100 mg d'échantillon réduit en poudre ont été mélangés à 2 mL acide fluorhydrique (HF) + 2 mL acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) + 2 mL acide chlorhydrique (HCl) dans des béchers téflon Savilex préalablement nettoyés et mis sur plaque à 100°C pendant 2 jours (1). Une fois l'ensemble dissous, la solution a été mise à sec sous hotte (2). Le résidu sec a ensuite été repris à chaud dans 1 mL d'acide bromhydrique (HBr) à 9N (3) pour assurer le passage en milieu bromhydrique. La solution a de nouveau été mise à sec (4) et le résidu repris à chaud dans 1 mL d'HBr 2N (5) pour éviter que le HBr 9N, plus concentré, ne perturbe les échanges d'ions sur la résine. La solution a été centrifugée (6).

### Séparation sur colonne par résine échangeuse d'ions

La résine utilisée (AG1X4, Biorad) possède des caractéristiques similaires à celles utilisées pour l'étude des variations de  $K_d$  en fonction de la normalité des acides (Figure 87). Les colonnes sont placées sur un support perpendiculairement à un réceptacle destiné à récupérer les écoulements.

La résine est d'abord nettoyée par rinçage avec 2mL d'eau milliQ puis préconditionnée par ajout d'1mL d'HBr 2N. L'échantillon en HBr 2 N (surnageant) est alors chargé dans la colonne puis rincé par ajout successif de 2 fois 1 mL d'HBr 2N. Le plomb est ensuite élué par ajout de 2 mL d'HCl 6N et mis sur plaque. Une fois évaporé, le résidu est repris en nitrique en vue des analyses par ICP-MS puis dilué de façon appropriée avant les mesures.



**Annexe 3 : Susceptibilité et aimantation rémanente des fonds de boîte témoins au cours des différentes étapes de test.**

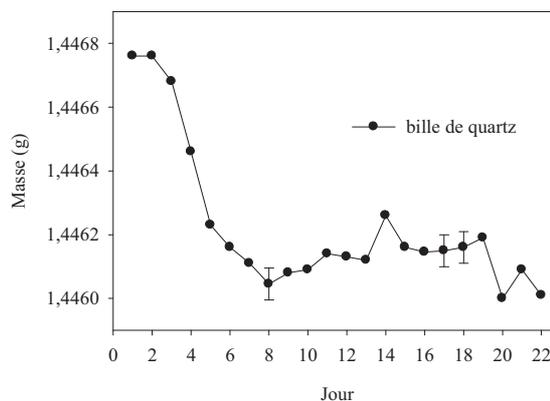
Nom	Poids (g)	Susceptibilité (10 <sup>-6</sup> SI)			Rémanence (A.m <sup>-1</sup> )												
		initiale	après A aimantation σ	après désaimantation σ	ARN 0 %erreur	ARA 0,2T %erreur	ARI 0,3T %erreur	ARI 3T %erreur	Désaimantation %erreur								
ζ4	2,995	-3,485	-3,325	0,06	3,371	-3,371	0,08	1,16E-05	44	4,09E-06	99	1,05E-04	7	1,24E-04	6	8,61E-06	8
ζ63	2,995	-3,334	-3,236	0,07	3,364	-3,364	0,06	1,75E-05	28	4,58E-06	65	3,07E-04	3	3,21E-04	1	1,33E-05	45
ζ83	2,995	-3,139	-3,240	0,11	3,278	-3,278	0,10	3,11E-05	25	1,02E-05	56	3,70E-04	3	3,83E-04	1	1,361E-05	14
ζ70	2,995	-3,131	-3,207	0,08	3,388	-3,388	0,08	2,09E-05	32	3,07E-05	17	1,36E-04	4	2,93E-04	18	9,48E-06	15
ζ53	2,995	-3,107	-3,003	0,02	3,122	-3,122	0,12	3,71E-05	20	8,54E-05	118	5,60E-04	2	4,86E-04	7	4,29E-06	109
α3	2,990	-3,049	-3,122	0,04	-	-	-	1,40E-05	31	1,48E-05	22	4,95E-04	4	5,30E-04	5	2,05E-05	20
ζ58	2,995	-3,020	-3,021	0,06	3,088	-3,088	0,07	3,68E-05	12	1,40E-05	25	2,58E-04	3	6,02E-04	2	3,91E-06	44
ζ43	2,995	-2,998	-3,069	0,13	-	-	-	3,89E-05	40	1,56E-05	51	3,41E-04	1	4,13E-04	2	9,00E-06	21
ZB1	2,989	-2,955	-2,844	0,08	-	-	-	7,11E-06	82	3,06E-05	19	8,97E-04	1	9,26E-04	2	2,73E-06	267
ζ44	2,995	-2,934	-3,245	0,03	3,402	-3,402	0,05	2,68E-05	18	1,55E-05	23	7,40E-05	8	1,36E-04	8	4,31E-06	115
L9	2,942	-2,897	-3,233	0,03	3,236	-3,236	0,10	2,73E-05	26	2,52E-05	32	2,36E-04	2	2,48E-04	3	4,56E-06	168
B4	2,930	-2,850	-2,728	0,08	2,728	-2,728	0,04	2,04E-05	22	3,72E-05	14	1,38E-03	2	1,21E-03	17	1,18E-06	228
J	2,940	-2,800	-2,493	0,03	2,489	-2,489	0,05	9,46E-05	4	7,53E-05	6	2,03E-03	1	2,27E-03	5	8,63E-06	31
ζ54	2,995	-2,758	-2,708	0,54	2,738	-2,738	0,03	5,60E-05	10	2,83E-05	7	1,21E-03	1	1,24E-03	1	6,95E-06	35
ζ46	2,995	-2,748	-2,903	0,06	2,890	-2,890	0,14	1,54E-05	18	2,72E-05	11	4,83E-04	14	8,26E-04	1	1,46E-05	62
ζ69	2,995	-2,738	-2,554	0,12	2,479	-2,479	0,06	1,13E-04	6	1,73E-05	92	1,16E-03	5	1,15E-03	2	3,84E-06	64
ζ2	2,995	-2,721	-3,167	0,08	3,279	-3,279	0,08	1,63E-05	44	2,04E-05	7	3,39E-04	8	3,69E-04	5	6,84E-06	34
U11	2,979	-2,697	-2,478	0,06	2,535	-2,535	0,12	1,12E-05	37	2,80E-05	9	1,95E-03	1	1,99E-03	2	4,88E-06	68
k7	2,941	-2,600	-2,695	0,03	2,710	-2,710	0,04	3,94E-05	22	3,39E-05	13	1,60E-03	2	1,56E-03	2	1,40E-05	29
ζ6	2,995	-2,560	-2,391	0,04	2,536	-2,536	0,11	1,88E-05	14	5,21E-05	12	2,18E-03	2	2,14E-03	2	6,36E-06	68
ζ3	2,995	-2,557	-3,134	0,03	3,342	-3,342	0,13	1,78E-05	28	1,43E-05	38	2,04E-04	6	2,19E-04	2	4,046E-06	98
E5	2,933	-2,494	-3,160	0,06	3,122	-3,122	0,07	3,67E-05	15	2,42E-05	36	5,90E-04	1	6,44E-04	2	5,54E-04	2
ζ7	2,995	-2,419	-2,557	0,07	2,598	-2,598	0,09	2,88E-05	30	2,58E-05	27	1,03E-03	1	9,80E-04	2	9,75E-06	48
ζ42	2,995	-2,391	-2,227	0,03	3,203	-3,203	0,04	3,82E-05	10	2,12E-05	16	2,24E-03	8	2,31E-03	1	1,49E-05	13
Z12	2,988	-2,334	-2,340	0,06	2,416	-2,416	0,05	3,56E-05	31	6,73E-05	9	3,25E-03	1	3,46E-03	2	3,21E-03	1
ζ28	2,995	-2,291	-2,558	0,11	2,654	-2,654	0,02	1,50E-05	34	6,73E-05	4	2,02E-03	2	2,09E-03	1	1,21E-05	33
T42	2,978	-2,185	-2,171	0,11	1,554	-1,554	0,03	3,74E-06	235	1,19E-04	4	4,84E-03	0	4,65E-03	2	2,74E-05	17
ζ49	2,995	-2,132	-2,057	0,06	2,185	-2,185	0,05	3,40E-05	13	3,76E-05	9	3,11E-03	1	3,08E-03	2	9,058E-06	67
B10	2,930	-2,100	-2,017	0,18	2,072	-2,072	0,06	9,67E-05	40	6,91E-05	6	2,97E-03	1	2,96E-03	2	6,06E-06	59
ζ74	2,995	-2,000	-2,248	0,06	2,352	-2,352	0,07	4,03E-05	16	4,51E-05	4	1,79E-03	1	1,61E-03	2	1,78E-05	25
ζ71	2,995	-1,832	-1,882	0,13	1,832	-1,832	0,07	1,65E-05	20	1,60E-04	2	2,94E-03	1	2,87E-03	1	6,748E-06	40
C1	2,931	-1,500	-2,839	0,07	2,859	-2,859	0,05	4,45E-05	14	8,86E-06	13	5,05E-04	1	5,24E-04	32	1,51E-05	34
θ14	2,997	-0,797	-2,511	0,11	2,445	-2,445	0,03	4,16E-05	11	2,35E-05	23	2,24E-03	1	1,95E-03	2	1,29E-05	30
k19	2,941	0,781	-3,230	0,06	3,208	-3,208	0,08	2,47E-05	22	1,51E-05	27	2,82E-04	5	3,12E-04	5	4,52E-06	63

## Annexe 4: Contrôle des pesées et Détermination du temps de séchage requis

### *Pesées*

Afin de contrôler la fiabilité de la balance utilisée et d'estimer l'ordre de grandeur de l'erreur induite par les pesées successives, différents objets de masses diverses ont été utilisés *i.e.* : une bille de quartz et des creusets céramiques de tailles et de volumes différents.

La bille de quartz a également servi de moyen de contrôle de la variation inter et intra-journalière de la balance (Figure 89). La mesure de masse varie entre 1,44675 g (1<sup>ère</sup> mesure) et 1,4460 g (dernière mesure) soit une variation inter-journalière maximale de  $7,5 \cdot 10^{-4}$  g. Mais les premières mesures apparaissent surestimées et la mesure de masse varie en moyenne de  $2 \cdot 10^{-4}$  g d'un jour à l'autre. La variation inter-journalière est de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-4}$  g.

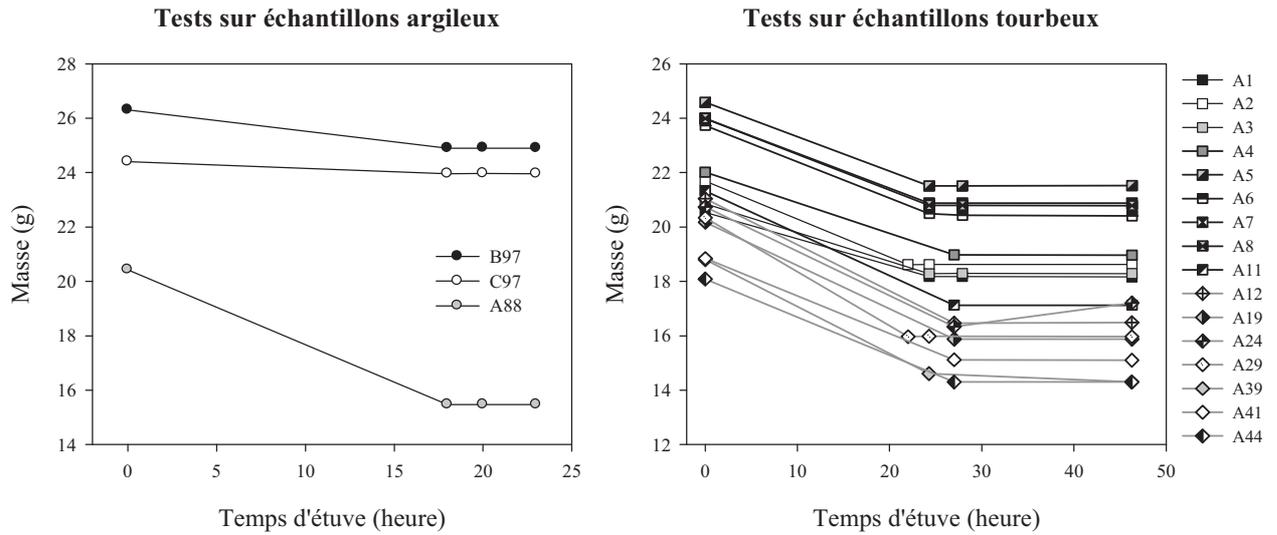


**Figure 89 : variations inter et intra-journalière de la mesure de la masse de la bille de Quartz**

Les mesures effectuées avec les creusets présentent une erreur moyenne de  $6,5 \cdot 10^{-4}$ . L'erreur moyenne est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-3}$  g sur les mesures de perte en eau et de masse minérale. La balance est donc entièrement fiable jusqu'au 3<sup>ème</sup> chiffre après la virgule quelles que soit les circonstances d'utilisation.

### *Etuve*

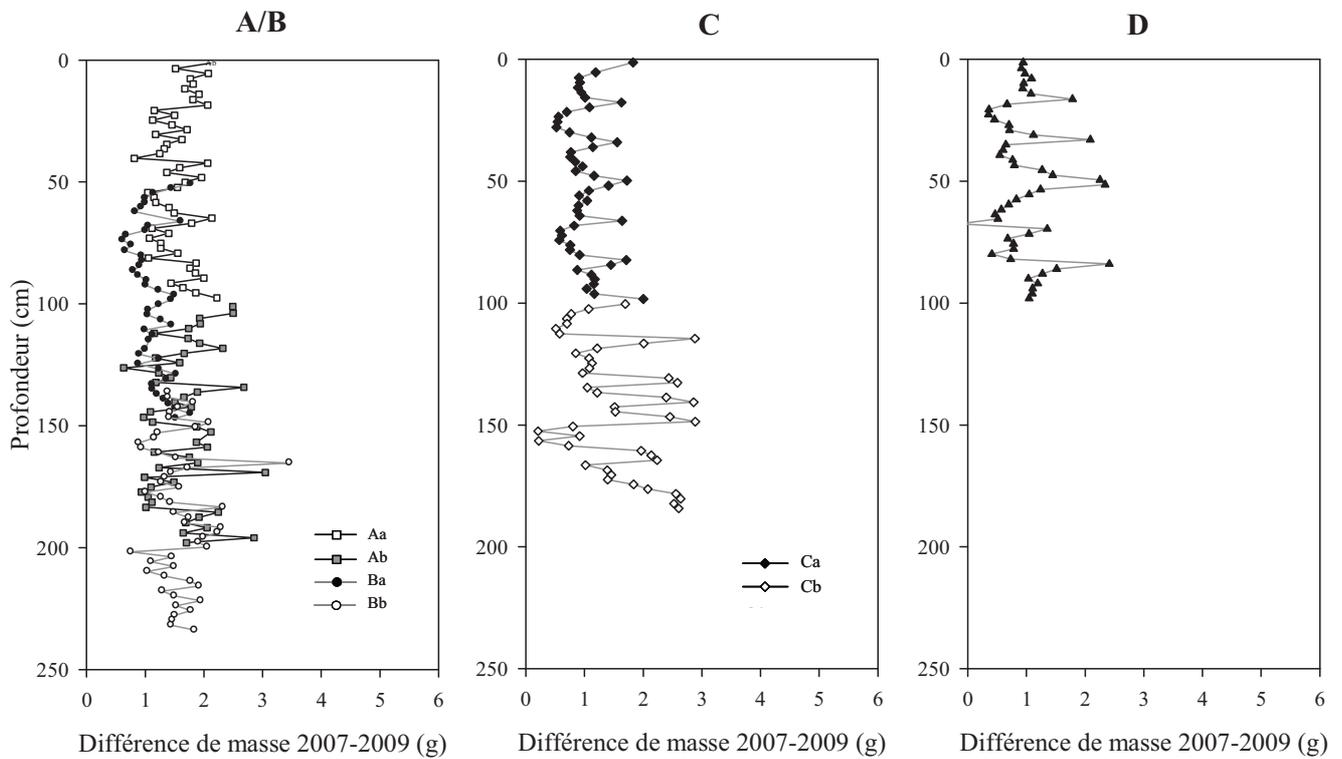
Les échantillons prélevés sur les carottes A, B, C et D présentent de grandes variations de composition visibles sur les courbes de susceptibilité de d'aimantation rémanente magnétique. Le temps nécessaire à l'assèchement total peut donc grandement varier selon la nature de l'échantillon. Quelques échantillons appartenant aux trois zones les plus marquées *i.e.* la partie basale argileuse, le centre tourbeux et l'horizon de surface ont été choisis et soumis une évaluation du temps nécessaire pour évaporer toute l'eau qu'ils contenaient. La présence d'une forte phase argileuse pourrait augmenter la rétention des molécules d'eau. Les résultats obtenus sont représentés à la figure 90.



**Figure 90 : Variation de la masse (g) en fonction du temps passé en étuve (heure) pour des échantillons argileux de la partie basale (ronds) et tourbeux de l’horizon de surface (carrés) ou du centre de la carotte (diamants).**

Il apparaît clairement que la perte de masse est sub-nulle après 20 heures en étuve, même pour les échantillons argileux. L’ensemble des échantillons pourra être considéré comme sec après ce temps d’étuve, et ce quelle que soit leur teneur en matière minérale argileuse.

## Annexe 5 : Perte de masse entre la préparation et la mesure des échantillons destinés aux analyses magnétiques





## Annexe 6 : Données brutes ARN, ARAs, ARIs et rapport ARAs/ARIs pour les trois séries de pilotes

Groupes	Echantillon	Prof. (cm)	AR0	ARAs	ARIs	(-ARAs)/ARIs	
1	A2	3,5	1,72E-04	-3,13E-02	3,13E-02	1,26E-01	2,48E-01
1	A10	20,725	6,75E-05	-5,22E-03	5,22E-03	1,20E-02	4,36E-01
1	A15	30,55	5,93E-05	-8,76E-03	8,76E-03	2,19E-02	4,00E-01
1	A20	40,3	1,13E-04	-8,44E-03	8,44E-03	3,13E-02	2,70E-01
1	A28	56,35	6,73E-05	-5,39E-03	5,39E-03	1,12E-02	4,80E-01
1	A37	75,15	2,88E-05	-4,48E-04	4,48E-04	1,05E-03	4,28E-01
1	A81	144,4	8,03E-05	-3,46E-05	3,46E-05	1,18E-03	2,93E-02
1	A84	150,55	1,70E-05	-9,35E-05	9,35E-05	1,06E-03	8,85E-02
1	A91	165,175	3,13E-05	-3,99E-04	3,99E-04	3,43E-03	1,16E-01
1	A98	179,3	6,33E-05	-4,44E-04	4,44E-04	4,33E-03	1,03E-01
1	A104	191,9	6,34E-05	-1,04E-03	1,04E-03	9,73E-03	1,07E-01
1	B11	69,95	1,35E-05	-2,45E-04	2,45E-04	1,61E-03	1,52E-01
1	B15	78,225	9,37E-06	-2,02E-04	2,02E-04	1,82E-03	1,11E-01
1	B16	80,325	2,15E-05	-6,12E-05	6,12E-05	1,06E-03	5,79E-02
1	B18	84,4	8,99E-06	-8,50E-05	8,50E-05	1,06E-03	8,03E-02
1	B19	86,375	3,44E-05	-1,07E-04	1,07E-04	7,92E-04	1,35E-01
1	B22	92,4	1,31E-05	-1,25E-04	1,25E-04	1,12E-03	1,12E-01
1	B30	108,725	1,52E-05	-8,37E-05	8,37E-05	7,10E-04	1,18E-01
1	B33	114,875	1,49E-05	-1,06E-04	1,06E-04	1,23E-03	8,61E-02
1	B39	126,825	2,36E-05	-1,28E-04	1,28E-04	1,18E-03	1,08E-01
1	B42	133,125	1,94E-05	-4,25E-04	4,25E-04	1,50E-03	2,83E-01
1	B69	175,25	3,67E-05	-2,97E-03	2,97E-03	1,65E-02	1,81E-01
1	B74	185,65	4,35E-05	-1,21E-03	1,21E-03	9,61E-03	1,26E-01
1	B84	205,825	3,51E-05	-2,86E-03	2,86E-03	2,74E-02	1,04E-01
1	B92	221,85	5,96E-03	-1,69E-01	1,69E-01	7,86E-01	2,16E-01
1	B97	231,825	6,00E-03	-2,02E-01	2,02E-01	1,12E+00	1,80E-01
2	B25	98,375	4,42E-05	-1,14E-04	1,14E-04	1,29E-03	8,84E-02
2	B28	104,55	9,22E-06	-1,40E-04	1,40E-04	1,31E-03	1,07E-01
2	B31	110,75	1,29E-05	-6,56E-05	6,56E-05	8,00E-04	8,20E-02
2	B35	118,75	2,33E-05	-9,64E-05	9,64E-05	9,12E-04	1,06E-01
2	B37	122,675	8,98E-06	-1,46E-04	1,46E-04	1,59E-03	9,19E-02
2	B40	128,875	2,25E-05	-1,62E-04	1,62E-04	1,52E-03	1,07E-01
2	B43	135,1	6,00E-05	-9,29E-04	9,29E-04	5,32E-03	1,75E-01
2	B80	197,8	1,06E-04	-3,39E-03	3,39E-03	4,07E-02	8,33E-02
2	B82	201,825	2,63E-05	-2,82E-03	2,82E-03	2,75E-02	1,03E-01
2	B86	209,75	7,64E-05	-5,26E-03	5,26E-03	5,27E-02	9,98E-02
2	B87	211,75	3,02E-04	-1,34E-02	1,34E-02	1,16E-01	1,15E-01
2	B88	213,8	7,75E-04	-2,55E-02	2,55E-02	2,01E-01	1,27E-01
2	B90	217,775	2,48E-03	-1,10E-01	1,10E-01	6,33E-01	1,74E-01
2	B94	225,825	5,66E-03	-1,89E-01	1,89E-01	8,37E-01	2,26E-01
2	B95	227,75	4,20E-03	-2,29E-01	2,29E-01	9,47E-01	2,42E-01
3	A1	1,25	1,55E-04	-3,16E-02	3,16E-02	1,30E-01	2,43E-01
3	A4	7,7	1,01E-04	-2,96E-02	2,96E-02	1,20E-01	2,46E-01
3	A6	11,875	1,78E-04	-3,02E-02	3,02E-02	1,24E-01	2,43E-01
3	A8	16,275	9,31E-05	-2,33E-02	2,33E-02	9,17E-02	2,54E-01
3	A12	24,625	1,12E-04	-7,22E-03	7,22E-03	2,55E-02	2,83E-01
3	A16	32,575	6,34E-05	-9,68E-03	9,68E-03	2,29E-02	4,23E-01
3	A17	34,575	6,27E-05	-1,06E-02	1,06E-02	2,42E-02	4,38E-01
3	A18	36,425	1,75E-05	-1,12E-02	1,12E-02	3,11E-02	3,60E-01
3	A19	38,325	1,20E-04	-8,74E-03	8,74E-03	2,71E-02	3,23E-01
3	A23	46,2	7,85E-05	-5,27E-03	5,27E-03	1,21E-02	4,36E-01
3	A25	50,175	3,22E-05	-4,01E-03	4,01E-03	1,10E-02	3,64E-01
3	A31	62,725	6,59E-05	-2,70E-03	2,70E-03	6,25E-03	4,32E-01
3	A34	69,025	3,40E-05	-2,67E-03	2,67E-03	6,54E-03	4,08E-01
3	A35	71,075	5,38E-05	-9,41E-04	9,41E-04	3,31E-03	2,84E-01
3	A79	140,4	1,72E-05	-8,58E-05	8,58E-05	9,14E-04	9,39E-02

## Annexe 6 bis

Groupe	Echantillon	Prof. (cm)	ARO	ARAs		ARIs	(-ARAs)/ARIs
3	A83	148,5	5,13E-06	-6,39E-05	6,39E-05	4,95E-04	1,29E-01
3	A88	158,825	1,44E-05	-8,07E-05	8,07E-05	9,12E-04	8,85E-02
3	A93	169,175	2,89E-06	-2,89E-04	2,89E-04	2,40E-03	1,20E-01
3	A96	175,225	7,53E-06	-3,47E-04	3,47E-04	2,95E-03	1,18E-01
3	B20	88,4	1,97E-05	-9,07E-05	9,07E-05	8,72E-04	1,04E-01
3	B27	102,5	9,51E-06	-1,15E-04	1,15E-04	1,15E-03	9,97E-02
3	B29	106,625	1,94E-05	-8,88E-05	8,88E-05	7,54E-04	1,18E-01
3	B32	112,85	1,27E-05	-8,52E-05	8,52E-05	6,41E-04	1,33E-01
3	B45	139,075	1,36E-05	-5,27E-04	5,27E-04	3,17E-03	1,66E-01
3	B72	181,425	6,73E-05	-2,69E-03	2,69E-03	1,54E-02	1,74E-01
3	B77	191,85	2,61E-05	-1,16E-03	1,16E-03	9,94E-03	1,17E-01

## **Annexe 7 : Modélisation mathématique des courbes d'acquisition et de désaimantation de l'aimantation rémanente.**

L'étude des propriétés magnétiques des roches est largement utilisée depuis les dernières décennies comme traceur des minéraux magnétiques qu'elles contiennent (Maher and Thompson, 1999). Ce paramètre est en effet d'une grande importance considérable pour les études paléoenvironnementales puisqu'il permet la caractérisation des sources dont sont issues les particules (magnétiques) d'un sédiment (Egli, 2004b). La plupart de ces études, si elles prouvent la relation étroite entre nature et taille de grain des particules et signal magnétique, sont basées sur des échantillons artificiels composés généralement d'une seule phase magnétique (Dunlop, 1986a; Maher and Taylor, 1988; Hunt C. P. *et al.*, 1995). Ceci rend très délicate toute extrapolation des résultats de ces études à des échantillons naturels.

Les conditions de formation de la matière minérale en milieu naturel n'ont en effet rien à voir avec les conditions en laboratoire, précisément connues et contrôlées. De très nombreux processus environnementaux sont en action du dépôt des particules minérales jusqu'à l'enfouissement du sédiment sans parler de tous les processus chimiques et/ou biochimiques induisant une transformation des minéraux au sein du sédiment, même après son enfouissement. La plupart des échantillons naturels abritent ainsi une phase minérale composée de minéraux de nature variée. Leur signal magnétique est donc particulièrement complexe et difficile à caractériser. Trouver un moyen pertinent permettant d'isoler du signal total, celui correspondant à chacune de ces phases à partir de courbes d'aimantation (principalement ARI) agite la communauté scientifique depuis plusieurs années.

Depuis que Robertson & France ont découvert que les courbes d'acquisition progressive d'ARI à saturation pouvaient être décomposées en plusieurs courbes log-gaussiennes cumulées (cumulative log-gaussians curves i.e. CLG) (Robertson and France, 1994), la quasi totalité des études sur le sujet se basent sur cette méthode (Kruiver *et al.*, 2001; Spassov *et al.*, 2003; Egli, 2004b). La méthode log-gaussienne donne de bons résultats mais repose sur le postulat que la distribution de la coercivité des grains suit une fonction log-gaussienne, ce qui n'est pas nécessairement le cas.

Dans cette étude, nous avons tenté de mettre en place une nouvelle approche mathématique des mélanges magnétiques. Cette approche est basée sur la représentation des courbes d'acquisition de l'ARIs BF par une équation mathématique capable de retranscrire les

comportements respectifs des minéraux magnétiques les plus communs dans les sols : les oxydes de fer (magnétite, hématite, goethite), et les sulfures de fer (pyrrhotite). Utiliser les courbes d'acquisition BF permet de s'affranchir en grande partie des phénomènes d'interaction de grains et assure une meilleure visibilité du comportement de chaque minéral présent. Une fois les phases pures mesurées et déterminées, des mélanges théoriques de composants magnétiques connus ont pu être réalisés et modélisés. Cette méthode a ensuite été étendue aux échantillons (naturels) de tourbes.

- Réalisation de standards

Préalablement à toute étude sur des phases mixtes, les minéraux magnétiques les plus susceptibles d'être présents dans les échantillons de tourbe doivent être étudiés séparément en phases pures, ce qui induit la préparation d'échantillons de références i.e. standards. Dans la plupart des cas, la création de ces phases pures est un travail long et ardu impliquant la détermination et le contrôle de nombreux paramètres tels que la température et la durée de chauffe, la pression, etc. (Gilbert et al., 2008). Même sous de bonnes conditions, une petite quantité d'impuretés peut perdurer ou se former au sein de l'échantillon. Suivant le minéral étudié et la nature de ces impuretés, leur présence peut s'avérer être un problème si leur capacité d'aimantation est supérieure à celle du minéral magnétique recherché.

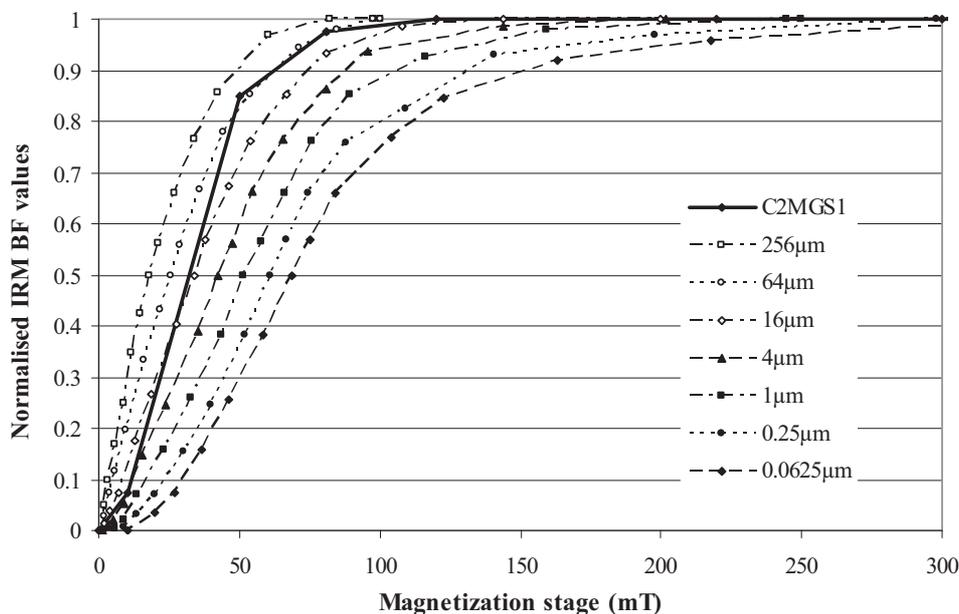
La vigilance est donc de mise afin de déterminer jusqu'à quel point le signal magnétique de l'échantillon « standard » correspond à celui de la phase pure.

#### *Magnétite ( $Fe_3O_4$ )*

La magnétite est un minéral ferrimagnétique très courant dans la plupart des roches ignées et dans beaucoup de roches sédimentaires et métamorphiques. La magnétite est également facile à créer en laboratoire, ce qui explique son utilisation dans de nombreuses études (Dunlop, 1986a; Dunlop, 1986b; Maher and Taylor, 1988; Moskowitz *et al.*, 1988; Moskowitz *et al.*, 1993; Walden *et al.*, 1999).

La magnétite est l'un des minéraux magnétiques les moins coercitifs au champ d'induction et la plupart des particules de magnétite sont considérées comme saturées aux environs de 100 mT (Walden et al., 1999) mais la saturation totale est généralement atteinte à des valeurs plus importantes i.e. entre 200 et 300 mT (Maher and Taylor, 1988). Comme expliqué dans l'annexe 2, cette fourchette est essentiellement due à l'influence de la taille de grain sur la résistance magnétique du minéral.

Afin de vérifier la représentativité de notre échantillon standard de magnétite (C2MGS1)<sup>25</sup>, son comportement magnétique a été comparé avec les données de travaux antérieurs (Figure 91)<sup>26</sup>. Notre échantillon standard présente un comportement comparable à celui des magnétites de taille de grains comprise entre 16 et 64µm.



**Figure 91 : Courbe d'acquisition de l'ARIs BF pour C2MGS1 comparée à celles d'acquisition de l'ARIs obtenues pour des magnétites de taille de grain variées par Walden et al (Walden et al., 1999).**

### Hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

L'hématite se forme très couramment à partir de magnétite en conditions oxydantes. Sa quantité à la surface de la Terre, du fait des conditions oxydantes qui y règnent, est bien plus importante que celle de la magnétite. Cependant, l'hématite domine très rarement le signal magnétique à cause de sa faible valeur de  $J_s$  *i.e.* d'aimantation nette spontanée par site de vacance spin (Dunlop *et al.*, 2007). Ainsi, une très petite quantité de magnétite dans un échantillon d'hématite suffirait à perturber le signal. Dans ce cas, la présence d'impuretés pourrait donc être un problème.

Les particules d'hématite ne saturent qu'au delà de l'application d'un champ de 1500 mT (Hunt *et al.*, 1995a), soit à un seuil au moins 4 fois plus élevé que la magnétite. L'acquisition de l'ARI BF de notre échantillon standard d'hématite HS6<sup>25</sup> a été réalisée jusqu' 3 T afin de

<sup>25</sup> Réalisé par F. Gilbert, données non publiées.

<sup>26</sup> La comparaison des courbes possède sans doute un léger biais du fait de l'utilisation de l'ARIs BF pour notre échantillon alors que les courbes de références sont basées sur l'acquisition de l'ARIs.

garantir sa saturation totale. L'hématite contenue dans HS6 a été formée par chauffage, ce qui exclu la présence de magnétite.

Comme pour la magnétite et la plupart des minéraux magnétiques, la taille de grains influe beaucoup sur la coercivité magnétique de l'hématite. La courbe d'acquisition de HS6 devait donc être comparée avec celles de travaux antérieurs. Cependant, la limitation instrumentale dans beaucoup de ces études ne permettait pas une aimantation supérieure à 1 T, ce qui fait que de nombreux auteurs considèrent la saturation totale comme acquise à 1 T alors que ce n'est très fréquemment pas le cas en réalité. A des fins de comparaison, les données obtenues pour HS6 ont donc été normalisées à la valeur à 1 T (Figure 92)<sup>26</sup>. Le comportement magnétique de l'échantillon standard HS6 se rapproche de celui d'hématites de taille de grains avoisinant les 16µm étudiées par Walden et collaborateurs en 1999.

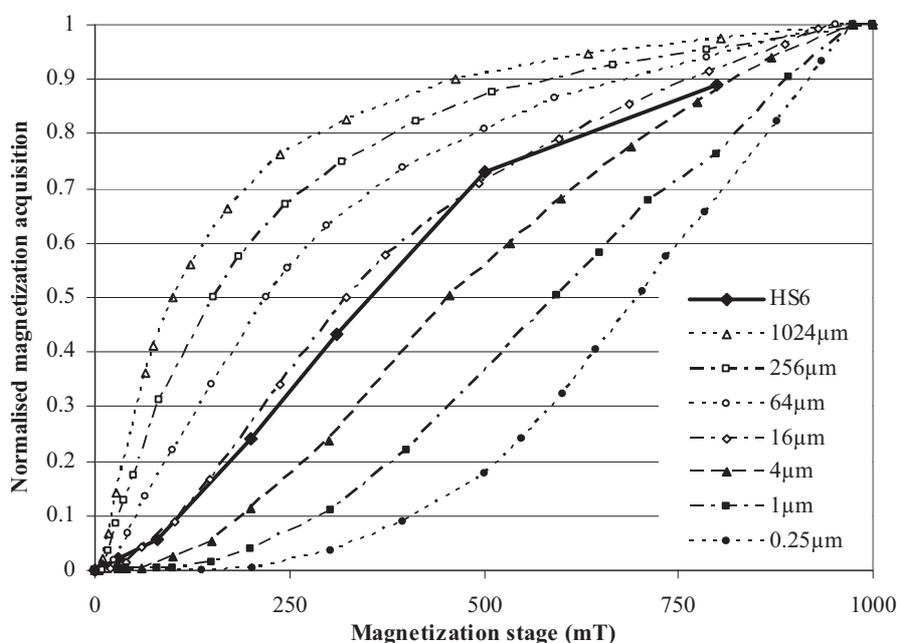


Figure 92: Courbe d'acquisition de l'ARI BF pour HS6 comparée à celles d'ARIs obtenues pour des hématites de tailles de grains variées par Walden et al (Walden *et al.*, 1999).

#### Goethite ( $\alpha$ -FeOOH)

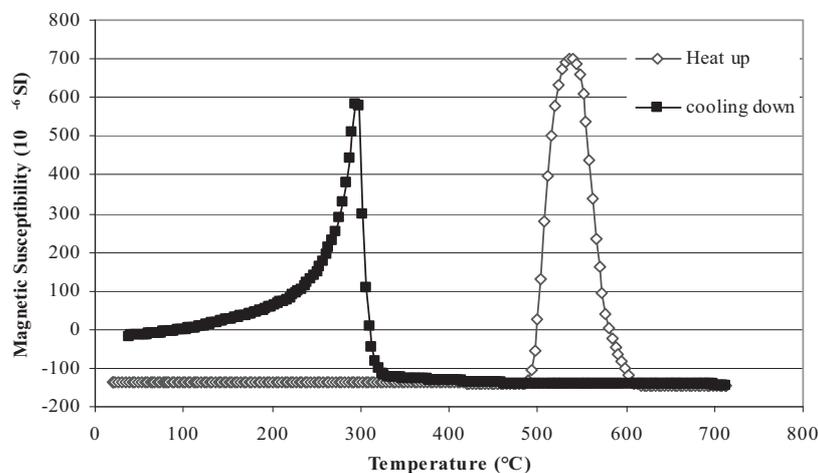
La goethite est, après la lépidocrocite, l'hydroxyde de fer naturel le plus courant et peut se déshydrater en milieu naturel (sédiments et sols) pour former de l'hématite. La goethite est un minéral antiferromagnétique imparfait présentant également un caractère faiblement ferromagnétique (Dunlop *et al.*, 2007), ce qui donne une forme particulière à ces courbes d'acquisition de l'état de saturation, qui nécessite une aimantation de plusieurs Teslas.

La goethite pure est très difficile à créer, même en laboratoire. Nous nous sommes donc basé sur les courbes d'acquisition d'un échantillon de goethite (GS5) réalisé par François Gilbert en 2007 (Gilbert et al., 2008).

### *Pyrrhotite (FeS)*

La pyrrhotite est le sulfure de fer le plus magnétique. Cette espèce minérale est très fréquemment issue de la diagenèse dans les environnements sédimentaires anoxiques. Sur Terre, la pyrrhotite naturelle est composée d'un mélange de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  monoclinique et de  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  hexagonal et  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$  hexagonal. Le déficit en fer, comparativement au soufre, induit la formation de sites de vacances qui donnent au minéral ses propriétés magnétiques. Les variations de composition ont une influence sur la température de Curie, qui est de  $320^\circ\text{C}$  pour la forme  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  et de  $265^\circ\text{C}$  pour la forme  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  (Dunlop et al., 2007).

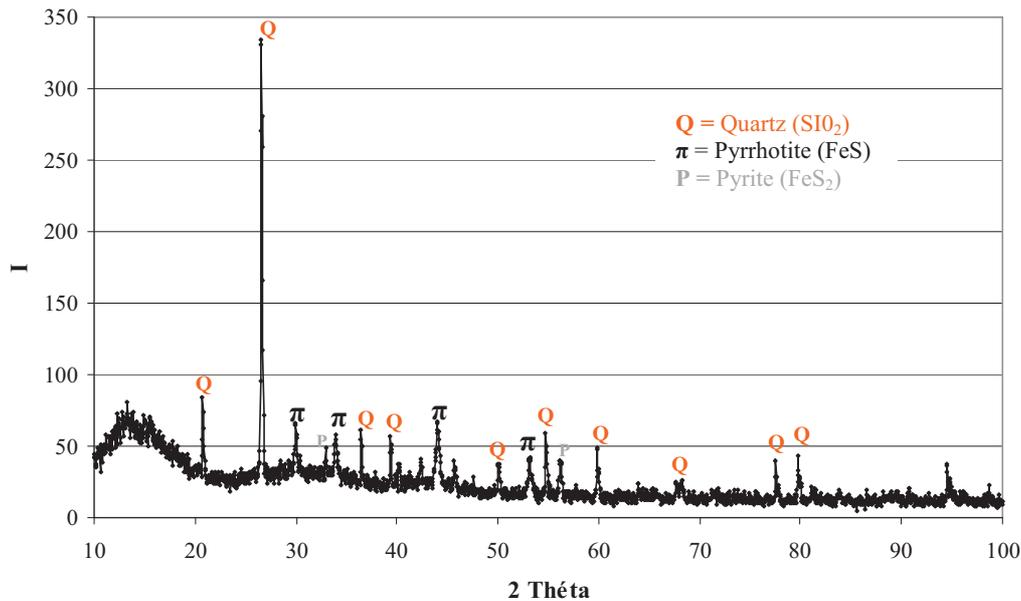
La pyrrhotite peut être formée à partir de pyrite. Afin de réaliser notre échantillon standard de pyrrhotite, nous avons utilisé de la poudre de pyrite (taille de grain  $\approx 100\ \mu\text{m}$ ) mélangée à de la poudre de Quartz afin d'éviter la saturation du milieu. Le mélange a été progressivement chauffé à  $700^\circ\text{C}$  puis refroidi sous atmosphère confinée (Figure 93).



**Figure 93 : Réalisation de l'échantillon standard de pyrrhotite par transformation thermique de la pyrite**

La température de Curie du minéral obtenu ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) correspond à celle admise pour la pyrrhotite. La poudre de pyrrhotite a ensuite été séparée de la matrice de quartz non-magnétique grâce à l'utilisation d'un aimant multipolaire très puissant.

Afin de vérifier si au moins une partie de la pyrite s'est transformée en pyrrhotite, une diffraction à rayons X (PXRD) a été réalisée sur la poudre épurée (Figure 94).



**Figure 94: Diffractogramme de l'échantillon standard de pyrrhotite.**

Le diffractogramme montre que la poudre contient effectivement de la pyrrhotite mais que du quartz et de la pyrite sont toujours présents. Quelques particules de quartz ont dû se coller aux particules magnétiques sous l'effet de la chaleur et de la pression. C'est pourquoi elles n'ont pas pu être enlevées avec l'aimant. En ce qui concerne la pyrite, la chauffe n'était sans doute pas assez longue ou assez forte. Puisque le quartz est diamagnétique et que la pyrite est paramagnétique, leur présence n'apportera aucun biais sur la courbe d'acquisition de l'ARIS BF du futur échantillon standard.

Au final, celui-ci doit :

- 1- avoir une bonne répartition spatiale des particules magnétiques;
- 2- être sous forme solide afin d'éviter le mouvement des particules pendant les mesures.

La poudre de pyrrhotite (Figure 94) a été mélangée avec de la poudre de quartz très fine (répartition des particules) et puis à de la résine de synthèse (solidification) en différentes proportions. Les mélanges ont été versés dans des boîtes plastiques de 8cm<sup>3</sup>. La neutralité de la boîte plastique et de la poudre de quartz après aimantation avait été contrôlée préalablement (blancs). L'échantillon garantissant le meilleur rapport signal/bruit a été conservé comme échantillon standard *i.e.* celui contenant 1% de pyrrhotite.

- Modèle mathématique

*Méthode et équation*

Du fait que les échantillons naturels contiennent plusieurs espèces de minéraux magnétiques, déterminer la contribution de chacune à partir du signal magnétique total de l'échantillon présente un intérêt indéniable. Malheureusement, les caractéristiques individuelles dans un mélange multi-espèces sont très difficiles à extraire (Egli, 2004a).

Robertson & France en 1994 ont été les premiers à approximer les signaux multi-espèces naturels avec un système de fonctions log-gaussiennes cumulées (CLG). Kruiver, Dekkers & Heslop (Kruiver et al., 2001) ont depuis complété le système CLG sur courbes d'acquisition d'ARIs en ajoutant deux paramètres *i.e.* le gradient d'acquisition (GAP) et le point d'acquisition standardisé (SAP) à la courbe d'acquisition elle-même. Cette méthode très novatrice montre de bons résultats mais est basée sur des statistiques et des probabilités qui ne peuvent entièrement traduire la complexité d'échantillons naturels. Afin d'éviter les fonctions mathématiques à symétrie fixe comme le système CLG, Egli propose le recours à des fonctions de distorsion (SGG) pour l'analyse de la coercivité à partir de courbes d'ARI et d'ARA on IRM and ARM. Ces fonctions sont contrôlées par quatre paramètres, dont les différentes valeurs sont caractéristiques d'un minéral (Egli, 2003) et forme sa signature *i.e.*:

- 1- le rapport ARAs/ARIs, servant de traceurs de la taille de grains.
- 2- le champ d'aimantation correspondant à la désaimantation à 50 % d'une ARA ou d'une ARI, comme marqueur de la résistance au champ magnétique du minéral ou Mid-Destructive Field (MDF).
- 3- le paramètre de dispersion de l'ARA ou de l'ARI.
- 4- La différence entre les MDF de l'ARA et de l'ARI ( $\Delta$ MDF) (Egli, 2004b)

La méthode que nous aimerions mettre en place se rapproche de celle d'Egli bien que l'approche mathématique soit très différente. En effet, notre travail se base sur la mesure d'échantillons réels afin de trouver une équation capable d'expliquer les courbes d'acquisition d'ARIs BF de nos quatre échantillons standards respectivement de magnétite (C2MGS1), d'hématite (HS6), de pyrrhotite (PYQ1%) et de goethite (GS5). La modélisation de ces comportements magnétiques très différents par une seule et même équation n'a en effet jamais été réalisée à notre connaissance.

La courbe d'acquisition ARI d'un mélange minéral est supposée être le résultat de la somme des comportements de tous les composants du mélange.

L'équation recherchée devrait donc permettre, en s'additionnant autant de fois que le nombre de possible de minéraux présents (ici quatre) :

- 1- de modéliser les courbes d'acquisition d'ARI d'échantillons naturels ;
- 2- de donner des indications sur la nature et la proportion des minéraux réellement présents à travers les valeurs des différents paramètres.

Après différents essais empiriques, l'équation retenue est de forme :

$$Y = a \times e^{\left( b - b \times e^{\left( \frac{c}{d + e^{(\ln X)^f}} \right)} \right)} \quad \text{(Equation 1)}$$

Avec: Y: Valeur normalisée d'acquisition de l'ARI BF

X: Palier d'aimantation (mT).

a: Proportion de la phase minérale magnétique,  $0 < x > 1$

b: assimilé au taux de dispersion

c: indéterminé

d: MDF/saturation

e: indéterminé

- Modélisation des courbes d'acquisition des échantillons standards

Les courbes d'acquisition d'ARI BF des échantillons standards ont été modélisées en utilisant l'équation 1 (ajustement par dérivée partielle) grâce au logiciel Grapher®.

A cause de son comportement particulier propre à sa nature minérale, la courbe de l'échantillon de goethite a due être modélisée en deux parties *i.e.* la première partie correspondant à un signal de type ferromagnétique et la deuxième issue de sa nature antiferromagnétique (« antiferro »). La nature magnétique de la partie faiblement coercivité est toujours discutée (Gilbert *et al.*, 2008).

L'équation utilisée pour cette modélisation est de forme:

$$\text{Equation}_{\text{Goethite}} = \text{Equation } 1_{\text{ferro}} + \text{Equation } 1_{\text{antiferro}}$$

(Equation 1<sub>ferro</sub> et Equation 1<sub>antiferro</sub> ayant des paramètres indépendants)

Les autres minéraux ont été modélisés avec une équation simple. Différents paramétrages ont été essayés jusqu'à trouver le meilleur pour chaque échantillon (Tableau 12).

Standard	minéral	a	b	c	d	f	R <sup>2</sup>	Σ Δ%	Σ carré erreurs
C2MGS1	Magnétite	1	4.05E-06	2771.2	206.4	1.0677	0.999894	0.52	1.6E-04
HS6	Hématite	1.009	1.39E-03	7348.5	1045.0	1.016	0.999452	0.51	8.5E-04
GS5	Goethite	<i>ferri</i>	0.0425	4.70E-03	15.26	3.04	0.999999	0.0001	8.25E-07
		<i>antiferro</i>	1.334	7.82E-06	141880.3	9466.7			
PYQ1%	Pyrrhotite	1.008	1.47E-02	2099.9	326.0	1.0017	0.999669	0.94	7.2E-04

Δ% = différence entre ARI modélisée et ARI mesurée, en % de l'ARIs

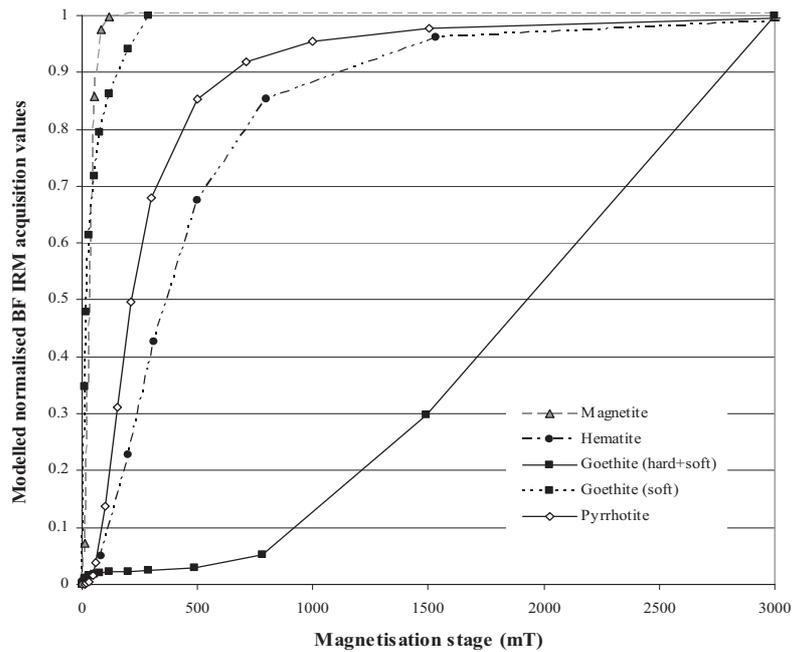
Σ square error = Somme du carré de la différence entre les valeurs du model et celles mesurées à chaque palier d'aimantation.

**Tableau 12: Regroupement des meilleurs paramétrages de a, b, c, d et f leur erreur de quantification (R<sup>2</sup>, Δ%, Σ carré des erreurs) pour les quatre échantillons standards.**

Les courbes modélisées sont représentées à la figure 95. Tous les échantillons montrent le comportement typique des minéraux magnétiques qu'ils représentent:

- la magnétite (C2MGS1) est quasiment saturée à 120 mT.
- la pyrrhotite (PYQ1%) atteint son Hcr à environ 210 mT mais n'est pas totalement saturée avant 3T.
- l'hématite (HS6) montre un Hcr de 375 mT et est clairement non saturée avant 3 T.
- la goethite (GS5) est loin d'être saturée à 3 T pour sa partie antiferromagnétique. La partie ferromagnétique, représentée à part, est saturée à 300 mT.

Dans leurs travaux, Kruiver, Dekkers and Heslop (Kruiver et al., 2001) considèrent, à partir d'une unique mesure sur échantillon, que la différence entre l'ARI modélisée et celle mesurée est de l'ordre de 1 à 2 % de l'ARIs. Nos résultats sur le même paramètre (ΣΔ %) est bien inférieur à cette valeur et est compris entre 0.0001 et 0.5 % de l'ARIs. De plus, la somme du carré des erreurs est de l'ordre de 10<sup>-4</sup> (Tableau 12). Notre approche d'ajustement conduit à un minimum d'erreur de modélisation local et non absolu. Ceci peut poser problème mais il ne semble pas que cela soit le cas ici : l'erreur est si faible que notre minimum local peut être considéré comme absolu.



**Figure 95 : Courbes d'acquisition de l'ARIs BF d'après l'équation 1 pour les échantillons standards. Les paliers magnétiques ont été convertis en valeurs logarithmiques.**

**La partie "ferro" (ferromagnétique) de la goethite est représentée séparément de la courbe complète d'acquisition d'ARIs BF modélisée.**

Ainsi, l'utilisation de courbes d'échantillons réels couplée à une approche non statistique pour les modéliser permet de s'approcher au mieux de la réalité tout en réduisant l'erreur par rapport à une approche plus théorique. Cependant, les valeurs des paramètres ont été déterminées de manière empirique. Il est difficile de connaître leur marge de variabilité compatible avec un modèle fidèle. Le paramètre  $a$ , dont la valeur devrait toujours être de 1, n'a pas pu être contraint strictement à cette valeur.

- Mélanges théoriques

Une fois les courbes d'échantillons standards modélisées et les paramètres propres à chaque nature de minéral connus, l'étape suivante consiste à créer mathématiquement des mélanges de minéraux magnétiques théoriques. Le but est de vérifier qu'il est possible de retrouver la proportion et la nature des minéraux présents à partir de la courbe d'acquisition finale.

Nous avons considéré que le signal magnétique total reflète la somme des comportements magnétiques des différentes phases qui composent le mélange.

L'approche se décompose en plusieurs étapes :

- Multiplier les valeurs d'acquisition normalisées données par le modèle, par le pourcentage de contribution choisi de la phase minérale ainsi que par sa valeur de  $J_{rs}$ <sup>27</sup> (retour à des valeurs physiques cohérentes) pour chaque phase minérale choisie et pour chaque palier d'aimantation.
- Faire la somme des contributions relatives de chaque phase et normaliser à 1.
- Pour modéliser la courbe ainsi obtenue, répéter l'Equation 1 autant de fois qu'il y a d'espèces/phases minérales différentes.

*Exemple pour un échantillon contenant n phases:*

$$Y = \text{Equation } I_{\text{phase } 1} + \text{Equation } I_{\text{phase } 2} + \dots + \text{Equation } I_{\text{phase } n}$$

Cependant, les valeurs de  $J_{rs}$  dépendent de la taille de grains et peuvent ainsi varier très notablement. La magnétite et l'hématite sont des minéraux suffisamment bien étudiés pour voir les variations de leurs valeurs de  $J_{rs}$  bien documentées (Maher and Taylor, 1988; Dekkers and Linssen, 1989; Hunt *et al.*, 1995a). Lorsque les valeurs de  $J_{rs}$  n'étaient pas directement données, celles-ci ont été retrouvées à partir des figures.

Les données collectées sont représentées à la figure 96. La ligne pointillée gris sur le graphique de la magnétite correspond à la limite de taille de grains entre les particules monodomaines (SD) et pseudo monodomaines (PSD). Le même travail a été réalisé pour la pyrrhotite, principalement grâce aux travaux de M. J. Dekkers (Dekkers, 1988).

Nous avons vu que les échantillons standards de magnétite (C2MGS1) et d'hématite (HS6) présentent un comportement proche d'échantillons des même minéraux de taille de grains égale à 16  $\mu\text{m}$  (Walden *et al.*, 1999).

Des courbes d'ARI correspondant à des échantillons de cette taille de grain ont été digitalisées et des mélanges théoriques basés sur ces données ont été créés en utilisant les valeurs de  $J_{rs}$  issues de la figure 96 *i.e.*:

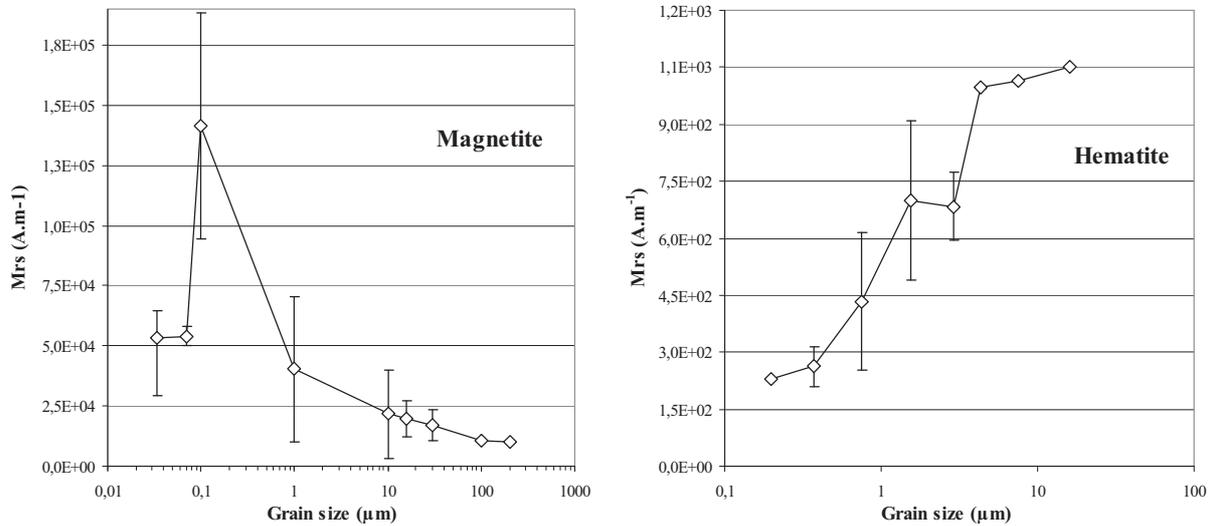
$$\blacksquare J_{rs\text{magnetite}(16\mu\text{m})} = 19797,96 \text{ A. m}^{-1}$$

$$\blacksquare J_{rs\text{hematite}(16\mu\text{m})} = 210,4 \text{ A. m}^{-1}$$

---

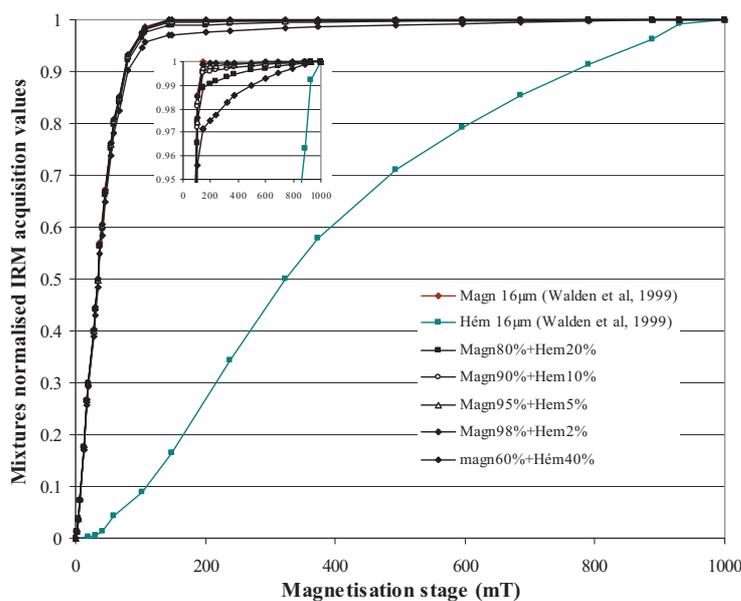
<sup>27</sup> Aimantation rémanente résiduelle ( $\text{A.m}^{-1}$ ) après aimantation à saturation. Pour le principe, voir la définition de  $J_{rs}$  (Annexe 2).

Le but final de cette opération est de parvenir à modéliser des échantillons naturels donc de composition complexe en minéraux magnétiques et de retrouver quelles proportion de chaque minéral ils contiennent.



**Figure 96 : Variation de la valeur de Mrs en fonction de la taille de grains. Données de: magnétite (Maher and Taylor, 1988; Hunt *et al.*, 1995a); hématite (Dekkers and Linssen, 1989)**

Pour commencer, les tests ont porté sur des mélanges comportant deux phases minérales : magnétite et hématite. Puisque la magnétite domine généralement le signal magnétique par rapport à l'hématite, la capacité de modélisation de notre approche a donc été testée sur des mélanges théoriques avec une contribution de la magnétite sur le signal comprise entre 80 et 98 % (Figure 97).



**Figure 97 : Courbes modélisées d'acquisition de l'ARIs BF pour des mélanges de magnétite et d'hématite de taille de grains = 16µm. Courbes d'acquisition de magnétite et d'hématite pure.**

**D'après Walden et al, 1999.**

Les meilleurs paramètres caractérisant les phases « pures » de magnétite et d'hématite de taille de grains proche de 16µm grains ont été déterminés avant de commencer le travail de modélisation. Ces paramètres ont ensuite été utilisés dans l'équation tel que :

$$Y = \text{Equation 1}_{\text{paramètres magnétite (16}\mu\text{m)}} + \text{Equation 1}_{\text{paramètres hématite (16}\mu\text{m)}} \quad \text{(Equation 2)}$$

Le meilleur paramétrage pour chaque minéral (Tableau 13) a été choisi pour sa similitude avec les valeurs des paramètres choisies initialement (Tableau 12). La valeur du paramètre « a », déterminant la proportion du minéral, devait être la plus proche possible de la valeur du mélange théorique.

Composition	Phase	a	b	c	d	e	Σ square residual	R <sup>2</sup>
Hém16µm		1.21	3.50E-06	4683.71	315.67	0.804	8.80E-04	0.999663
Magn16µm		1.011	7.53E-06	3120.33	237.52	1.015	4.71E-03	0.998312
Mag 60%+Hém 40%	magnetite	0.516	5.012E-06	2450.12	182.23	1.083	2.34E-03	0.999423
	hematite	0.47	1.28E-05	4093.88	295.71	1.067		
Mag 80%+Hém 20%	magnetite	0.767	5.480E-06	3019.76	225.47	1.048	3.44E-03	0.99925
	hematite	0.230	2.40E-05	4539.57	324.34	1.106		

**Tableau 13 : Meilleur paramétrage pour les phases pures de magnétite et d'hématite de 16µm et pour quelques phases mixtes théoriques.**

Les résultats étaient aussi bons pour tous les mélanges testés mais seule une partie est montrée dans le tableau 13. La méthode n'est cependant pas parfaite car la valeur des paramètres ne sont pas parfaitement identiques à ceux définis pour les échantillons standards même s'ils sont du même ordre de grandeur. De plus, la valeur du facteur « a » s'approche du pourcentage de contribution recherché mais ne lui est pas strictement égal, ce qui peut poser problème pour l'adaptation du modèle à des phases de composition inconnue.

Cependant, l'erreur moyenne est très basse : la somme des carrés résiduels est de l'ordre de 10<sup>-3</sup> d'où une erreur n'excédant jamais les 0,5 %. Il est donc possible de modéliser convenablement le signal magnétique d'un échantillon contenant plusieurs espèces minérales.

- Tests sur échantillons naturels de tourbe

La modélisation du signal magnétique d'échantillons naturels s'avère bien plus ardu que pour des phases théoriques. La nature des minéraux magnétiques présents, leur contribution individuelle et leurs tailles de grains respectives sont totalement inconnues. Une série de tests sur des échantillons naturels de tourbe devrait nous permettre de voir jusqu'à quel point notre méthode peut parvenir à déterminer les valeurs de ces paramètres.

Six échantillons issus du marais de La Trézence ont été choisis entre l'horizon de labour et la base de la tourbière en fonction de leur capacité à rendre compte de la variabilité des comportements magnétiques au sein des carottes A/B<sup>28</sup> : A1, A20, A28, A34, B80 et B97. Afin de déterminer quelle espèce magnétique est dominante, les courbes d'acquisition de l'ARIs BF de ces échantillons ont été comparées à celles des échantillons standards (Figure 97). Comme pressenti précédemment, une phase *soft*/médiane semble largement dominer le signal magnétique de l'ensemble de nos échantillons naturels. Cependant, il est possible que les paramètres propres aux minéraux magnétiques choisis puissent varier d'un échantillon à l'autre.

L'analyse des six échantillons s'est donc déroulée en 2 étapes:

1. Caractérisation de l'espèce magnétique dominante (Phase 1)

Cette phase permet de déterminer les valeurs des paramètres de magnétite pour chaque échantillon afin de garantir une approche plus fine dans la phase 2. Les valeurs obtenues devaient être le plus proche possible de celles de l'échantillon standard C2MGS1 présentées dans le tableau 12.

2. Détermination des espèces magnétiques secondaires (phase 2)

Comme pour les mélanges théoriques, les échantillons naturels ont été modélisés en utilisant l'Equation 1. Le signal étant très largement dominé par une phase *soft*, nous avons fait le postulat que chaque échantillon est principalement composé de deux espèces minérales caractérisables *i.e.* la magnétite et une espèce à déterminer.

Les paramètres caractérisant la magnétite déterminés lors de la phase 1 ont été injectés dans la première partie de l'Equation 2. La nature de la phase secondaire a été testée en utilisant les valeurs paramétriques propres à l'hématite, à la pyrrhotite et à la goethite déterminées sur les échantillons standards (Tableau 12) dans la seconde partie de l'équation 2. En fonction de la

---

<sup>28</sup> Cette variabilité a été déterminée grâce au travail effectué sur les séries d'échantillons pilotes, voir 3.4.1.3.

forme générale des courbes d'acquisition d'ARIs BF des échantillons naturels, certaines possibilités ont été testées au détriment d'autres, peu probables. Par exemple, la présence de goethite est généralement caractérisée par un rebond entre 1 et 3 T. En cas de doute, toutes les possibilités ont été successivement testées. Les paramètres ont été changés jusqu'à trouver la meilleure combinaison *i.e.* celle permettant de modéliser fidèlement la courbe de l'échantillon naturel tout en gardant des valeurs paramétriques proches de celles des échantillons standards. Ces valeurs ont ensuite été testées sur les courbes d'acquisition de l'ARIs BF des échantillons standards afin de vérifier leur représentativité.

Le tableau 14 regroupe les meilleurs résultats obtenus par échantillons. Avec une contribution moyenne de près de 90 %, la phase *soft* (type magnétite) s'impose clairement comme la phase magnétique dominante sur l'ensemble des six échantillons naturels.

Cette large domination induit une difficulté accrue à déterminer la nature de l'espèce magnétique dominant les ~10 % restants, les essais sur mélanges théoriques ayant montré une moindre fiabilité au-delà de 80 % du signal dominé par la phase *soft*. Les valeurs du paramètre « a » correspondant aux espèces secondaires n'a donc qu'une valeur indicative. Les contributions des espèces varient néanmoins d'un échantillon à l'autre. Il est donc possible que les variations de comportement magnétique observé dans les carottes A/B soient en partie dues à ces variations de proportions relatives plutôt qu'à des variations de composition.

Cependant, il apparaît difficile de déterminer précisément la nature de cette espèce secondaire puisque deux possibilités *i.e.* hématite et pyrrhotite donnent des résultats comparables pour tous les échantillons sauf A28 qui semble contenir de la goethite. La prédominance de la magnétite entre 10 et 200 mT et la faible proportion de l'espèce secondaire empêchent d'utiliser le MDF ou autres paramètres généralement utilisés en magnétisme environnemental pour caractériser les espèces magnétiques présentes (Maher and Thompson, 1999; Evans and Heller, 2003).

De plus, les valeurs des paramètres variant légèrement entre les standards et les courbes d'échantillons naturels, il est difficile de déterminer l'impact de ces changements sur le résultat final. Une espèce minérale de coercivité moyenne peut voir son signal se confondre avec celui de la magnétite sans que l'erreur soit détectable mathématiquement.

Nom	Profondeur (cm)	description	Nb de phase	phase	a	b	c	d	e	$\Sigma$ square residual	R <sup>2</sup>
<b>A1</b>	1,25	Horizon de labour (Top soil)	1	magnetite	0.978	5.97E-06	2569.84	190.02	0.972	2.33E-03	0.998703
			2	magnetite	0.949	6.857E-06	2596.32	193.70	0.990	8.47E-04	0.999527
				hématite	0.047	3.21E-03	8500.00	1161.37	1.0001		
			2	magnetite	0.943	7.082E-06	2610.95	195.33	0.994	8.13E-04	0.999547
<b>A20</b>	40,3	tourbe		pyrrhotite	0.056	1.73E-02	2000.09	346.32	0.933		
			1	magnetite	0.983	2.40E-02	1052.22	196.86	1.190	5.44E-04	0.999746
			2	magnetite	0.935	9.53E-06	2746.70	202.71	1.017	5.366E-04	0.999749
				hématite	0.052	1.02E-03	8375.74	1106.43	1.0005		
<b>A28</b>	56,35	tourbe	2	magnetite	0.895	9.58E-06	2749.00	202.28	1.023	5.512E-04	0.999743
				pyrrhotite	0.091	8.93E-03	1900.00	340.65	1.00		
			1	magnetite	0.9173	9.32E-06	2736.00	203.24	1.01102556	1.34E-02	0.999389
			2	magnetite	0.9084	9.18E-06	2735.71	202.39	1.011		
<b>A34</b>	69,025	tourbe		goethite «ferro»	0.0140	2.26E-02	17.65	2.70	0.9002	1.38E-02	0.999439
				goethite «antiferro»	0.1556	2.50E-04	94663.71	9718.87	0.980		
			1	magnetite	0.987	2.35E-06	2861.48	191.50	0.988	1.07E-03	0.99948
			2	magnetite	0.951	7.18E-05	2341.88	205.57	1.060	5.06E-04	0.999755
<b>B80</b>	197,8	tourbe/argile transition tourbière/fond		hématite	0.042	2.48E-03	6800.00	1000.00	1.051		
			2	magnetite	0.913	6.45E-05	2331.87	201.85	1.061	5.07E-04	0.999754
				pyrrhotite	0.081	1.05E-02	1900.00	347.30	1.042		
			1	magnetite	0.978	5.97E-06	2569.84	190.02	0.97	8.16E-02	0.998703
<b>B97</b>	231,8	argile Base détritique de la tourbière	2	magnetite	0.869	1.01E-05	2500.09	190.00	0.95	3.19E-04	0.99985
				hématite	0.123	3.38E-06	13688.77	895.18	1.21		
			2	magnetite	0.812	1.34E-02	1900.00	312.30	1.18	1.97E-04	0.999907
				pyrrhotite	0.182	6.11E-06	2278.76	169.32	1.13		
	1	magnetite	0.998	6.44E-05	2301.37	203.55	1.010	6.60E-04	0.99962		
	2	magnetite	0.989	4.25E-05	2462.33	210.03	1.009	8.63E-04	0.999592		
		hématite	0.010	2.98E-04	9300.00	1020.00	1.020				
	2	magnetite	0.991	3.96E-05	2461.00	208.66	1.006	7.96E-04	0.999624		
		pyrrhotite	0.007	3.03E-03	2192.95	300.00	1.010				

**Tableau 14 : Meilleurs paramétrages pour les possibilités de mélanges les plus probantes expliquant le comportement magnétiques des échantillons naturels**

Afin de tenter de dépasser cette difficulté, les données indiquées dans le tableau 14 ont été représentées graphiquement pour chaque échantillon. Le but étant d'isoler les courbes d'acquisition des minéraux secondaires données par les valeurs paramétriques issues de la modélisation afin de les comparer aux courbes des échantillons standards représentés à la figure 97. La valeur du paramètre "a" a été ramenée à 1 pour chaque espèce minérale, les valeurs des autres paramètres ont été conservées tel quel. Les courbes d'acquisition issues du paramétrage du modèle ont ensuite été comparées aux courbes des échantillons standards. L'échantillon A1 sera utilisé comme exemple (Figure 98). Le comportement de la magnétite contenue dans A1 (magnétite Phase 1, en rouge) diffère un peu par rapport à l'échantillon standard mais sa nature de magnétite ne peut être mise en doute. Cette variation pourrait être imputable à une légère différence de taille de grain entre le standard et l'échantillon naturel. Les essais de modélisation avec deux espèces minérales sont représentés en orange pour le mélange magnétite/ pyrrhotite et en bleu pour le mélange magnétite/hématite.

Malgré des combinaisons paramétriques différentes, les courbes des deux espèces secondaires présentent un comportement magnétique très similaire et comparable à celui de l'échantillon standard d'hématite. Il est donc plus probable que l'espèce secondaire présente dans A1 soit de l'hématite plutôt que de la pyrrhotite. La représentation graphique des autres échantillons ont montré des résultats semblables, sauf pour A28.

La modélisation par la même équation des courbes d'acquisition d'ARIs BF des minéraux magnétiques naturels les plus courants semble possible et avec une erreur moyenne inférieure à celle des modèles logarithmiques généralement utilisés à l'heure actuelle. En présence d'une phase magnétique mixte *i.e.* contenant plusieurs espèces de minéraux magnétiques, comme c'est le cas pour la plupart des échantillons naturels, notre approche permet de déterminer la nature et la proportion relative de l'espèce minérale magnétique dominante ainsi que quelques indications sur la nature de l'espèce secondaire.

Cependant, les paramètres et équations utilisés ont été trouvés empiriquement et il est difficile de leur trouver un lien avec des paramètres physico-magnétiques reconnus en magnétisme environnemental.

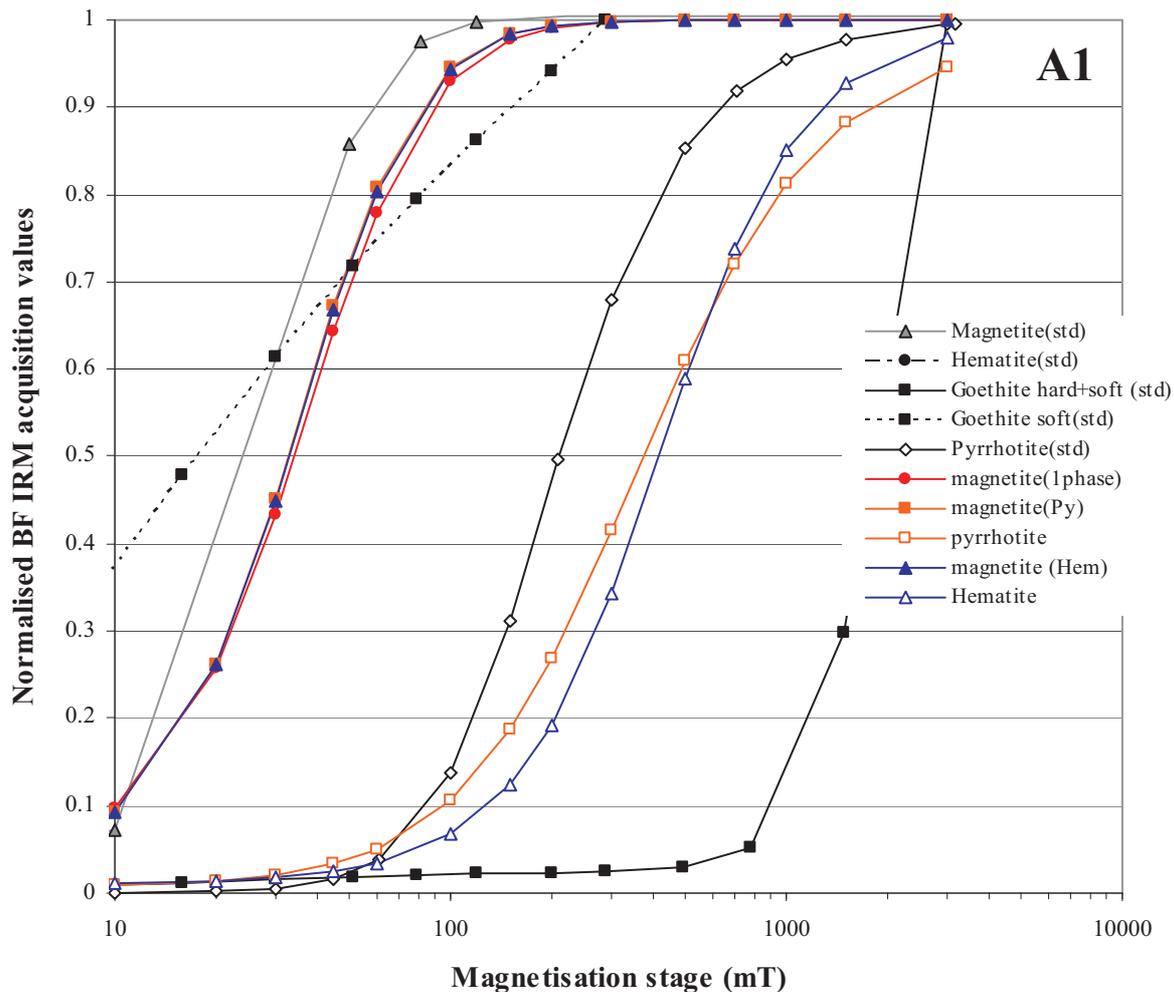


Figure 98 : Courbes d'acquisition de l'ARIs BF modélisées pour A1 (couleur) et courbes d'acquisition de l'ARIs BF modélisées pour les standards (noir/gris)

De plus, de nombreuses incertitudes entourent la capacité des paramètres à identifier une espèce magnétique malgré des changements de taille de grains ainsi que sur les contraintes à apporter leurs valeurs de paramètres. Notre approche montre ainsi ses limites lorsque le signal magnétique d'un échantillon est dominé à plus de 80 % par une espèce minérale. Le pourcentage de signal restant n'est alors plus suffisant pour déterminer avec certitude la nature des espèces secondaires.

# LISTE DES ILLUSTRATIONS



## Liste des Figures

Figure 1 : Localisation de la Charente-Maritime, de ses villes principales, de son réseau hydrographique et du site d'étude : le marais de La Trézence (étoile rouge).....	23
Figure 2 : Carte géologique du bassin de la Charente et de la Boutonne, d'après les cartes géologiques du BRGM au 1/50000 <sup>ème</sup> n° 658 et 659. Coordonnées UTM30 WGS84.....	24
Figure 3: Carte géoréférencée du bassin de la Boutonne (système Lambert II étendu-NTF) (Camus, 2005).....	26
Figure 4 : Carte géologique du bassin de la Boutonne et de la Trézence, d'après la carte géologique au 1/50000 <sup>ème</sup> n° 659 du BRGM (St-Jean-D'Angély).....	27
Figure 5 : Parcellaire cadastral et toponymie du marais de la Trézence et de son embouchure, .....	30
Figure 6 : Chronologie du Néolithique à la fin de l'âge du Fer en Europe Occidentale, .....	31
Figure 7 : Extrait du feuillet n°101 de la carte de Cassini, réalisée entre 1750 et 1790 (Bibliothèque Nationale de France). Le marais de la Trézence est encadré en rouge. ....	32
Figure 8 : Extrait d'une carte du milieu du XVIIème siècle réalisée par Liébaux.....	33
Figure 9 : Anthropisation des paysages reconstitué à travers l'étude des pollens enregistrés dans la tourbière des genêts située dans le Limousin (Manneville <i>et al.</i> , 1999).....	34
Figure 10 : Comparaison de l'enregistrement climatique du dernier cycle climatique en Antarctique (Vostok, 1987) et au Groenland (Summit, GRIP 1993) [extrait de la Lettre n°1 du Programme International Géosphère Biosphère-Programme Mondial de Recherches sur le Climat (PIGB-PMRC)], associée aux périodes climatiques (vert) et géologiques (rouge) correspondantes.....	35
Figure 11: Représentation très simplifiée du mode de circulation atmosphérique terrestre actuel. ....	38
Figure 12 : Représentation des deux modes de fonctionnement de l'Oscillation Nord Atlantique.....	39
Figure 13 : Schéma simplifié du mode de circulation des courants océaniques froids et chauds à l'échelle globale (droite) et à l'échelle de l'Atlantique Nord (gauche). (Skinner and Porter, 1999).....	40
Figure 14 : Chronozones géologiques et périodes historiques correspondantes.....	41
Figure 15 : Formation secondaire de minéraux ferrimagnétiques dans les sols tempérés. ....	53
Figure 16 : Schéma récapitulatif des processus de pyritisation .....	53
Figure 17 : Diagramme de phase A : (pE)Eh-pH du système Fe-S-H <sub>2</sub> O montrant le changement hydroxyde-oxyde entre goethite et magnétite et les domaines de stabilité de la goethite, de la magnétite, de la pyrrhotite et de la pyrite à pO <sub>2</sub> =0,2atm et T=25°C (Evans and Heller, 2003) ; .....	54
Figure 18 : Représentation graphique de la désaimantation d'une ARAs, l'acquisition d'une ARIs et d'une ARIs BF suivie de leur désaimantation AF sur un échantillon naturel de tourbe (A1). ....	59
Figure 19 : Spectres d'aimantation par acquisition progressive d'une ARI pour des échantillons de magnétite, de pyrrhotite, d'hématite et de goethite.....	60
Figure 20 : Comparaison entre les données normalisées acquises jusqu'à 200mT pendant les deux phases de désaimantation AF et d'aimantation sur un échantillon naturel de tourbe (A1). .....	61
<b>Figure 21: Variation des mesures des fonds de boîtes témoins</b> .....	73
Figure 22: Répartition des fonds et couvercles en fonction de leur poids (g) et de leur susceptibilité magnétique ( $\cdot 10^{-6}$ SI) pour un volume total de 8 cm <sup>3</sup> . ....	74
Figure 23 : Variation de l'aimantation rémanente (volume nominal 8 cm <sup>3</sup> ) des fonds de boîte témoin après chaque traitement en fonction de la susceptibilité magnétique initiale ( $10^{-6}$ SI).76	

Figure 24 : Variation de l'aimantation rémanente après les ARI à 0,3T et 3T ( $A \cdot m^{-1}$ , échelle logarithmique) en fonction de la susceptibilité magnétique initiale ( $10^{-6}$ SI) des fonds de boîtes de susceptibilité magnétique inférieure (blanc) et supérieure (noir) à la valeur seuil proposée ( $-2,9 \cdot 10^{-6}$ SI).....	77
Figure 25 : Variations des mesures de Rémanence après chaque étape en échelle logarithmique et normale (encart), suivant la susceptibilité mesurée initialement (A) et celle mesurées après la désaimantation (B) .....	78
Figure 26 : Evolution en fonction du temps de la population de particules perdant leur orientation selon l'axe de facile aimantation dans un mélange mixte. ....	81
Figure 27 : Evolution temporelle de l'ARIs ( $A/m$ ) et différence inter-mesures en % (encart) avant (blanc) et après les 45 premières minutes (gris).....	82
Figure 28 : Evolution du signal magnétique Back Field brut (gauche, échelle logarithmique) et normalisé à l'ARIs BF (droite, échelle linéaire) en fonction du nombre d'acquisition d'aimantation à 45 mT (ECR5, ECR10, ECR20, ECR50) ou 30 mT (ECR80).....	84
Figure 29 : Chronogramme des phases de tests mises en place afin de contrôler l'évolution du signal magnétique à long terme (1) et à court/moyen terme (2) à partir du prélèvement des carottes ( $T_0$ ).....	86
Figure 30 : Valeurs de susceptibilité magnétique mesurées sur les échantillons tassés et humides en 2007 (noir), en 2008 (vert) et leur différence (à gauche).....	87
Figure 31 : Courbes d'acquisition et de destruction de l'ARIs BF ( $A/m$ ) par palier d'aimantation/désaimantation (mT) des échantillons A15, B18 et B97 .....	89
Figure 32 : Répétabilité du magnétomètre (A) d'après (Mathé, 2003) et comparaison entre la mesure initiale et la mesure de contrôle pour chaque palier de mesure au cours de l'acquisition de l'ARIs BF (B et D) et de sa désaimantation (C et E). ....	90
Figure 33 : Evolution des valeurs de susceptibilité magnétiques obtenue au cours des six séries de mesures en fonction du temps (A) et de la profondeur (B) .....	92
Figure 34: Valeurs de susceptibilité magnétique $\kappa$ et de masse des échantillons ECR mesurées au cours des 6 séries de mesures (A) et évolution inter-série de la masse confrontée à celle de la susceptibilité magnétique mesurée (B) ou corrigée en considérant que la perte de masse correspond à une perte d'eau (C). ....	94
Figure 35 : Courbes d'acquisition et de destruction de l'ARIs BF des échantillons ECR 5, ECR 10 et ECR 20 au cours des 6 séries de mesures.....	96
Figure 36 : Variation (%) en fonction du temps des valeurs d'ARI BF à 0,3T (gauche) et 3T (droite) obtenues aux séries M2, M3, M4, M5 et M6 par rapport à celle obtenue à M1. ....	98
Figure 37 : Courbes d'acquisition de l'ARIS BF et de sa désaimantation pour l'échantillon ECR40. L'acquisition de l'ARIs BF est normalisée à la valeur obtenue à 1 T.....	100
Figure 38: Représentation 3D du marais de la Trézence et des points de carottage associés au nom des carottes correspondantes .....	120
Figure 39 : Variation du rapport C/N dans la carotte A/B en fonction de la profondeur (cm) .....	126
Figure 40 : Confrontation des résultats obtenus (ppm) pour les standards (Valeurs certifiées/mesurées sur Ca, Cr, Fe, S et Pb) et les doublons sur le calcium (Ca) et le chrome (Cr).....	127
Figure 41 : Variations de l'intensité du champ magnétique (nT) par rapport à la valeur de surface en fonction de la profondeur (cm) mesurées en puits dans le marais de la Trézence. ....	132
Figure 42 Variations de la densité apparente (sans dimension) en fonction de la profondeur (cm) mesurées sur les carottes A/B, C et D.....	133
Figure 43 : Variations du WC (%) (a), de la masse minérale (g) (b) et de MO dans la matière sèche (%) (c) en fonction de la profondeur (cm) dans les carottes A/B, C et D. ....	135

Figure 44 : Variation pour les carottes A/B, C et D de la susceptibilité magnétique ( $\kappa$ ) mesurée (a) et corrigée d'une valeur arbitraire ( $10 \cdot 10^{-6}$ SI) permettant l'utilisation d'une échelle logarithmique (b) en fonction de la profondeur (cm). .....	138
Figure 45 : Variation de K ( $10^{-6}$ SI) mesurée sur les échantillons tassés et humides des carottes A/B, C et D en fonction : .....	140
Figure 46 : Variation de la teneur en eau ( $W_c$ en %), de la proportion de MO (%) dans la matière sèche et du TOC (%) en fonction de la profondeur (cm) et comparaison des pourcentages de WC et MO dans la matière sèche obtenus dans les échantillon destinés aux analyses géochimiques (non tassés) et ceux destinés aux analyses magnétiques (tassés). ....	141
Figure 47 : Variations en fonction de la profondeur (cm) de paramètres de type différent mesurés sur la carotte A/B et définition des zones remarquables (1, 2 et 3) ainsi que de leurs transitions (T1/2 et T2/3).....	144
Figure 48 : Datations radiocarbone calibrées (années calibrées BP) grâce au logiciel OxCal 4.0 en fonction de la profondeur (cm). .....	146
Figure 49 : Modèle d'âge (années calibrées BP) et taux d'accumulation estimé pour la totalité de la matière solide (noir), la MO (bleu) et la matière minérale (rouge) en $g/cm^2/an$ , en fonction de la profondeur ( $g/cm^2$ ). La profondeur en cm est présentée à titre indicatif.....	148
Figure 50 : Concentrations ( $\mu g/g$ ou %) des éléments principaux mesurés sur échantillons secs et non tassés en fonction de la profondeur (cm) : cuivre (Cu), zinc (Zn), cadmium (Cd), bismuth (Bi), lanthane (La), plomb (Pb), argent (Ag), uranium (U), chrome (Cr), titane (Ti), lithium (Li), aluminium (Al), fer (Fe), nickel (Ni), magnésium (Mg), strontium (Sr), phosphore (P), vanadium (V), soufre (S) et calcium (Ca).....	150
Figure 51 : Variation des pourcentages dans la matière sèche de MO (gris), carbonates (gris clair) et matière minérale hors carbonates (noir) en fonction de l'accumulation de matière solide en $g \cdot cm^{-2}$ (A), de la profondeur en cm (B) et du modèle d'âge (C).....	151
Figure 52 : Variation en fonction de la profondeur (cm) de : A) la proportion de Mmin sans carbonates dans la matière sèche (%), B) du rapport entre teneur en Mmin sans carbonates et en carbonates, C) du rapport entre MO et Mmin sans carbonates. ....	152
Figure 53 : Représentation en fonction de la profondeur (cm) du rapport des concentrations entre plomb (Pb) et lanthane (La), des rapports isotopiques $^{208}Pb/^{206}Pb$ et $^{206}Pb/^{207}Pb$ à 95% de confiance. ....	156
Figure 54 : Susceptibilité magnétique (A), valeurs d'aimantation naturelle (B), valeurs d'ARA à saturation <i>i.e.</i> 200 mT (C), valeurs d'ARI à saturation <i>i.e.</i> 3T (D) et rapport ARN/ARAs (E) mesurés sur les échantillons tassés et humides de la carotte A/B en fonction de la profondeur (cm). .....	161
Figure 55 : Position stratigraphique en fonction de leur ARAs des 7 échantillons représentatifs de la gamme de variation du comportement des échantillons pilotes et leur signal magnétique total à travers les spectres de désaimantation de l'ARAs (AF ARAs) et de l'ARIs BF (AF ARIs BF) et d'acquisition de l'ARIs (ARI) et de l'ARIs BF (ARI BF) en échelle logarithmique...	165
Figure 56 : Signal magnétique des phases <i>soft</i> et médiane à travers les spectres de désaimantation de l'ARAs (AF ARAs) et de l'ARIs BF (AF ARIs BF) tels qu'AF AR(X)s à 200 mT = 0 et d'acquisition de l'ARIs (ARI) et de l'ARIs BF (ARI BF) normalisées à la valeur à 300 mT.....	166
Figure 57: Variations en fonction de la profondeur (cm) de l'intensité de l'ARAs avec la position stratigraphique des échantillons pris en exemple dans la section précédente (A) et du code couleur qui sera utilisé dans cette section (B). .....	169
Figure 58 : Spectre de désaimantation de l'ARAs (AF ARAs) et de l'ARIs BF (AF ARIs BF) et d'acquisition de l'ARIs (ARI) et de l'ARIs BF (ARI BF) en échelle logarithmique pour les échantillons de la base (B97 à B90 ; figurés blancs) et ceux de la transition bas/partie tourbeuse (B88 à B80 ; figurés bleus).....	171

Figure 59 : Spectre de désaimantation de l'ARAs (AF ARAs) et de l'ARIs BF (AF ARIs BF) et d'acquisition de l'ARIs (ARI) et de l'ARIs BF (ARI BF) en échelle logarithmique pour les échantillons du groupe bleu et ceux du groupe orange. ....	172
Figure 60 : Spectre de désaimantation de l'ARAs (AF ARAs) et de l'ARIs BF (AF ARIs BF) et d'acquisition de l'ARIs (ARI) et de l'ARIs BF (ARI BF) en échelle logarithmique pour les échantillons de l'horizon de labour (groupe rouge), ceux du groupe rose et les échantillons B69 et B72 (groupe orange). ....	175
Figure 61 : Spectre de désaimantation de l'ARAs (AF ARAs) et de l'ARIs BF (AF ARIs BF) et d'acquisition de l'ARIs (ARI) et de l'ARIs BF (ARI BF) en échelle logarithmique pour les échantillons du groupe violet et vert. Un échantillon de l'horizon de labour (A2) est figuré pour comparaison. ....	176
Figure 62 : Spectre de désaimantation de l'ARAs (AF ARAs) et de l'ARIs BF (AF ARIs BF) et d'acquisition de l'ARIs (ARI) et de l'ARIs BF (ARI BF) en échelle logarithmique pour les échantillons du groupe jaune (zone b, très organique).....	177
Figure 63 : Variations en fonction de la profondeur et des groupes (code couleur) des paramètres les plus discriminants (I) : ARAs, désaimantation à 60 mT de l'ARAs et différence entre désaimantation à 20 mT et 60 mT ; rapport ARIs/ARAs, ARI BF à 45 mT, ARI BF à 200 mT. ....	179
Figure 64 : Paramètres d'étude différenciée des particules magnétiques selon leur degré de coercivité. ....	183
Figure 65 : Haut -Acquisition progressive de l'ARIs BF (données normalisées) ; Bas -différence inter-paliers en fonction de la profondeur (cm) .....	187
Figure 66 : Echelle logarithmique, comparaison des variations des valeurs en $A.m^{-1}$ et en $A.m^2.kg^{-1}$ de l'ARAs et de l'ARIs mesurées sur les échantillons tassés et humides de la carotte A/B. ....	188
Figure 67 : Récapitulatif des données obtenues pour tous les paliers d'aimantation et de désaimantation mesurés sur l'ensemble des échantillons (tassés + humides) de la carotte A/B. ....	190
Figure 68 : Variation de l'ARIs/ARAs en fonction de la valeur d'ARI BF à 45 mT entre 240 et 190 cm de profondeur. ....	191
Figure 69 : Récapitulatif des données obtenues pour les paliers de mesures de la phase 2 sur la carotte C. ....	192
Figure 70 : Récapitulatif des données obtenues pour les paliers de mesures de la phase 2 sur la carotte D. ....	193
Figure 71 : Variations de l'ARAs, ARIs ( $.10^{-3} A.m^2.kg^{-1}$ ) et du rapport ARIs/ARAs en fonction de la profondeur (cm) mesurées sur les échantillons tassés et humides des carottes A/B, C et D.....	195
Figure 72 : Datations radiocarbones réalisées (calibrées BP) et variations en fonction de la profondeur de K, du rapport ARIs/ARAs et de l'ARI BF à 45 mT mesurées sur les échantillons tassés et humides des carottes A/B, C et D.....	198
Figure 73 : Variations de la susceptibilité magnétique en champ faible ( $\kappa$ ) mesurée sur échantillons tassés et humides de la carotte A/B en fonction de : la masse de matière minérale sèche (I), la masse de matière minérale sèche non carbonatée (II) et la masse de matière minérale sèche carbonatée (III). ....	200
Figure 74 : Profils de variations en fonction de la profondeur (cm) de certains paramètres géochimiques (Fe, S, U, P, rapport $^{208}Pb/^{206}Pb$ ) et minéralogiques (ARIs/ARAs, ARAs, ARI BF à 45 mT), comparés aux datations radiocarbones calibrées et aux fluctuations de composition de la matière sèche.....	203
Figure 75 : Profils de variations en fonction des âges (années BP) donnés par le modèle d'âge (Partie III-§2.2.1.) de certains paramètres géochimiques (Fe, S, U, P, rapport $^{208}Pb/^{206}Pb$ ) et	

minéralogiques (ARIs/ARAs, ARAs, ARI BF à 45 mT), comparés aux fluctuations de composition de la matière sèche.....	204
Figure 76 : Orientation des moments magnétiques fondamentaux dans un corps ferromagnétique (a), antiferromagnétique (b), ferrimagnétique (c).....	216
Figure 77 : Diagramme de variation de certaines propriétés magnétiques en fonction de la taille de grains: aimantation rémanente à saturation (a), susceptibilité magnétique $\kappa$ (b), coercivité (c).....	217
Figure 78 : Effet d'un champ magnétique fort sur un corps ferromagnétique: état initial (gauche), déplacement graduel des parois de Bloch (centre), état de saturation (droite).....	218
Figure 79 : Phénomène d'hystérésis et mouvements des parois de Bloch associés dans une particule de type polydomaine. Les points remarquables sont expliqués dans le texte. ....	219
Figure 80 : Variation de $M_s$ en fonction de la température chez les minéraux magnétiques les plus courants.....	220
Figure 81 : Diagramme ternaire du système FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> avec Z= degré d'oxydation, 223	
Figure 82 : Limite de taille de grain maximale pour un comportement monodomaine (SD) pour des particules de magnétite, de pyrrhotite et d'hématite (Dunlop <i>et al.</i> , 2007).....	225
Figure 83: Courbes d'acquisition de l'ARI BF en fonction de la taille de grain pour des magnétites (droite) et des hématites (gauche). ....	225
Figure 84 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre de masse à quadripôle.....	228
Figure 85: Schéma de fonctionnement d'un spectromètre d'émission atomique avec nébuliseur .....	229
Figure 86 : (mano)calimètre de Bernard .....	231
Figure 87 : Variation des coefficients de partage des éléments chimiques sur la résine DOWEX AG1X8 200-400 mesh en fonction de la normalité en HCl, HBr et HNO <sub>3</sub> , d'après (Trémillon, 1965). ....	232
Figure 88 : Résumé des six phases préparatoires à la séparation sur colonne par résine échangeuse d'ions .....	233
Figure 89 : variations inter et intra-journalière de la mesure de la masse de la bille de Quartz .....	238
Figure 90 : Variation de la masse (g) en fonction du temps passé en étuve (heure) pour des échantillons argileux de la partie basale (ronds) et tourbeux de l'horizon de surface (carrés) ou du centre de la carotte (diamants). ....	239
Figure 91 : Courbe d'acquisition de l'ARIs BF pour C2MGS1 comparée à celles d'acquisition de l'ARIs obtenues pour des magnétites de taille de grain variées par Walden et al (Walden et al., 1999).....	246
Figure 92: Courbe d'acquisition de l'ARIs BF pour HS6 comparée à celles d'ARIs obtenues pour des hématites de tailles de grains variées par Walden et al (Walden <i>et al.</i> , 1999). ....	247
Figure 93 : Réalisation de l'échantillon standard de pyrrhotite par transformation thermique de la pyrite.....	248
Figure 94: Diffractogramme de l'échantillon standard de pyrrhotite.....	249
Figure 95 : Courbes d'acquisition de l'ARIs BF d'après l'équation 1 pour les échantillons standards.....	253
Figure 96 : Variation de la valeur de $J_{rs}$ en fonction de la taille de grains. Données de: .....	255
Figure 97 : Courbes modélisées d'acquisition de l'ARIs BF pour des mélanges de magnétite et d'hématite de taille de grains = 16 $\mu$ m.....	255
Figure 98 : Courbes d'acquisition de l'ARIs BF modélisées pour A1 (couleur) et courbes d'acquisition de l'ARIs BF modélisées pour les standards (noir/gris).....	261



## Liste des Tableaux

Tableau 1 : Critères et valeurs de distinction des trois types de tourbe. (Manneville et al., 1999).....	20
<b>Tableau 2: Traitement statistique de la variabilité</b> .....	73
Tableau 3 : Valeurs de champ magnétique (mT) et valeurs d'aimantation rémanente (A/m) obtenues sur les échantillons ECR à température ambiante (~18°C) et à froid (~4°C).....	80
Tableau 4: Nomenclature et coordonnées GPS (système UTM30 WGS84) des carottes prélevées.....	121
Tableau 5 : Tableau récapitulatif des mesures de contrôle des analyses par ICP-AES et ICP-MS.....	128
<b>Tableau 6 : Doublons à +/- 95% de confiance après correction du biais par bracketing.</b> .....	129
Tableau 7 : Tableau récapitulatif des échantillons datés au radiocarbone et des résultats de la calibration réalisée à partir du modèle d'âge et grâce au logiciel Oxcal 4.0.....	149
Tableau 8 : Matrice de corrélation entre Sc, Ti, V, Cr, Al, Zr et la matière minérale hors carbonates.....	153
Tableau 9 : Comparaison des concentrations (ppm) en Al, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Zr, Sr et La dans la croûte continentale et celles estimées dans la matière minérale hors carbonates de cette étude en supposant que Mmin hors carbonates =100% .....	153
Tableau 10 : code couleur utilisé pour l'étude des variations de la minéralogie et de la taille de grains sur l'ensemble de la population des échantillons pilotes. ....	170
Tableau 11: Propriétés magnétiques des minéraux naturels les plus courants :.....	222
Tableau 12: Regroupement des meilleurs paramétrages de a, b, c, d et f leur erreur de quantification ( $R^2, \Delta\%$ , $\Sigma$ carré des erreurs) pour les quatre échantillons standards. ....	252
Tableau 13 : Meilleur paramétrage pour les phases pures de magnétite et d'hématite de 16 $\mu$ m et pour quelques phases mixtes théoriques. ....	256
Tableau 14 : Meilleurs paramétrages pour les possibilités de mélanges les plus probantes expliquant le comportement magnétiques des échantillons naturels .....	259



# BIBLIOGRAPHIE



- Alfonso, S., Grousset, F., Massé, L. and Tastet, J.P., 2001. A European lead isotope signal recorded from 6000 to 300 years BP in coastal marshes (SW France). *Atmospheric Environment*, 35(21): 3595-3605.
- Ali, A.A., Ghaleb, B., Garneau, M., Asnong, H. and Loisel, J., 2008. Recent peat accumulation rates in minerotrophic peatlands of the Bay James region, Eastern Canada, inferred by  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  radiometric techniques. *Applied Radiation and Isotopes*, 66(10): 1350-1358.
- Allen, J.R.L., 2000. Morphodynamics of Holocene salt marshes: a review sketch from the Atlantic and Southern North Sea coasts of Europe. *Quaternary Science Reviews*, 19(12): 1155-1231.
- Andrews, J.T., Hardadottir, J., Stoner, J.S., Mann, M.E., Kristjansdottir, G.B. and Koc, N., 2003. Decadal to millennial-scale periodicities in North Iceland shelf sediments over the last 12000 cal yr: long-term North Atlantic oceanographic variability and solar forcing. *Earth and Planetary Science Letters*, 210(3-4): 453-465.
- Aubert, D., Le Roux, G., Krachler, M., Cheburkin, A., Kober, B., Shotyk, W. and Stille, P., 2006. Origin and fluxes of atmospheric REE entering an ombrotrophic peat bog in Black Forest (SW Germany): Evidence from snow, lichens and mosses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(11): 2815-2826.
- Audé, J.-L., 2006. *Chronique du climat en Poitou-Charente Vendée. Chronologie des phénomènes météorologiques et naturels du Moyen-Age au XX<sup>ème</sup> siècle*. Lonali éditions, Mairé-Levescault, 152 pp.
- Baize, D. and Tercé, M., 2002. *Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales*. INRA.
- Barber, K.E., Maddy, D., Rose, N., Stevenson, A.C., Stoneman, R. and Thompson, R., 2000. Replicated proxy-climate signals over the last 2000 yr from two distant UK peat bogs: new evidence for regional palaeoclimate teleconnections. *Quaternary Science Reviews*, 19(6): 481-487.
- Barber, K.E. and Langdon, P.G., 2007. What drives the peat-based palaeoclimate record? A critical test using multi-proxy climate records from northern Britain. *Quaternary Science Reviews*, 26(25-28): 3318-3327.
- Bard, E., 1998. Geochemical and geophysical implications of the radiocarbon calibration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(12): 2025-2038.
- Barthès, V., Pozzi, J.P., Vibert-Charbonnel, P., Thibal, J. and Mélières, M.A., 1999. High-resolution chronostratigraphy from downhole susceptibility logging tuned by palaeoclimatic orbital frequencies. *Earth and Planetary Science Letters*, 165(1): 97-116.
- Berger, A. and Loutre, M.F., 2004. *Théorie astronomique des paléoclimats*. *Comptes Rendus Geosciences*, 336(7-8): 701-709.
- Berglund, B.E., 2003. Human impact and climate changes--synchronous events and a causal link? *Quaternary International*, 105(1): 7-12.

- Berglund, B.E., Persson, T. and Björkman, L., 2008. Late Quaternary landscape and vegetation diversity in a North European perspective. *Quaternary International*, 184(1): 187-194.
- Bindler, R., Renberg, I., Klaminder, J. and Emteryd, O., 2004. Tree rings as Pb pollution archives? A comparison of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotope ratios in pine and other environmental media. *Science of The Total Environment*, 319(1-3): 173-183.
- Bindler, R., 2006. Mired in the past -- looking to the future: Geochemistry of peat and the analysis of past environmental changes. *Global and Planetary Change*, 53(4): 209-221.
- Blaauw, M., 2010. Methods and code for "classical" age-modelling of radiocarbon sequences. *Quaternary Geochronology*, 5(5): 512-518.
- Blockley, S.P.E., Blaauw, M., Bronk Ramsey, C. and van der Plicht, J., 2007. Building and testing age models for radiocarbon dates in Lateglacial and Early Holocene sediments. *Quaternary Science Reviews*, 26(15-16): 1915-1926.
- Blundell, A. and Barber, K., 2005. A 2800-year palaeoclimatic record from Tore Hill Moss, Strathspey, Scotland: the need for a multi-proxy approach to peat-based climate reconstructions. *Quaternary Science Reviews*, 24(10-11): 1261-1277.
- Bolle, A., P. Bâty, R. Bernard, S. Dalle, P. Fouéré, G. Landreau, V. Mialhe, P. Poirier and Véquaud, B., 2005. Rapport de diagnostic archéologique, Barrage de la Trézence. In: INRAP (Editor). Service Régional de l'Archéologie, DRAC Poitou-Charentes.
- Bolle A., P. Bâty, R. Bernard, S. Dalle, P. Fouéré, G. Landreau, V. Mialhe, P. Poirier and Véquaud, B., 2005. Rapport de diagnostic archéologique, Barrage de la Trézence. In: INRAP (Editor). Service Régional de l'Archéologie, DRAC Poitou-Charentes.
- Borrego, J., López-González, 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.
- Bos, J.A.A., Huisman, D.J., Kiden, P., Hoek, W.Z. and van Geel, B., 2005. Early Holocene environmental change in the Kreekrak area (Zeeland, SW-Netherlands): A multi-proxy analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 227(4): 259-289.
- Boucher de Perthes, J., 1847. Antiquités celtiques et antédiluviennes, Mémoire de l'industrie primitive et les arts à leur origine. Treuttel & Würtz, Paris.
- Bourgueil, B., 1995. Datations au radiocarbone de niveaux tourbeux holocènes du marais de Rochefort (Charente-Maritime) - Variation du niveau marin au cours du 9<sup>ème</sup> millénaire (BP). *Géologie de la France*, 1: 77-80.
- Brigante, M., Zanini, G. and Avena, M., 2009. Effect of pH, anions and cations on the dissolution kinetics of humic acid particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347(1-3): 180-186.
- Bronk Ramsey, C., 2008. Deposition models for chronological records. *Quaternary Science Reviews*, 27(1-2): 42-60.

- Buggle, B., Hambach, U., Glaser, B., Gerasimenko, N., Markovic, S., Glaser, I. and Zöller, L., 2009. Stratigraphy, and spatial and temporal paleoclimatic trends in Southeastern/Eastern European loess-paleosol sequences. *Quaternary International*, 196(1-2): 86-106.
- Camus, A., 2005. Analyse géomorphologique et magnétisme paléoenvironnemental appliqué aux marais et tourbières de l'Ouest (Charente-Maritime, France), Université de La Rochelle- CLDG, La Rochelle.
- Camus, A., 2008. Apports de l'imagerie géophysique et de la photographie stellite et aérienne à l'étude de l'évolution géomorphologique des marais littoraux aux cours de l'Holocène : application aux marais charentais. *Sciences de la Terre ; Géophysique-Téledétection Thesis*, Université de La rochelle, La Rochelle, 384 pp.
- Charman, D.J., Brown, A.D., Hendon, D. and Karofeld, E., 2004. Testing the relationship between Holocene peatland palaeoclimate reconstructions and instrumental data at two European sites. *Quaternary Science Reviews*, 23(1-2): 137-143.
- Clavé, B., 2001. Evolution des paléo-environnement côtiers à L'Holocène: exemple de l'Aquitaine septentrionale. *Océanographie, Paléo-océanographie Thesis*, Université Bordeaux I, Bordeaux, 316 pp.
- Clavé, B., Massé, L., Carbonel, P. and Tastet, J.-P., 2001. Holocene coastal changes and infilling of the La Perroche marsh (French Atlantic coast). *Oceanologica Acta*, 24(4): 377-389.
- Comont, L., Laggoun-Défarage, F. and Disnar, J.-R., 2006. Evolution of organic matter indicators in response to major environmental changes: The case of a formerly cut-over peat bog (Le Russey, Jura Mountains, France). *Organic Geochemistry*, 37(12): 1736-1751.
- Cundy, A.B., Sprague, D., Hopkinson, L., Maroukian, H., Gaki-Papanastassiou, K., Papanastassiou, D. and Frogley, M.R., 2006. Geochemical and stratigraphic indicators of late Holocene coastal evolution in the Gythio area, southern Peloponnese, Greece. *Marine Geology*, 230(3-4): 161-177.
- 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.
- De Boer, C.B. and Dekkers, M.J., 1996. Grain-size dependence of the rock magnetic properties for a natural maghemite. *Geophysical Research Letters*, 23: 2815-2818.
- Dearing, J.A., Hannam, J.A., Anderson, A.S. and Wellington, E.M.H., 2001. Magnetic, geochemical and DNA properties of highly magnetic soils in England. *Geophys. J. Int.*, 144: 183-196.
- Debret, M., Sebag, D., Crosta, X., Massei, N., Petit, J.R., Chapron, E. and Bout-Roumazeilles, V., 2009. Evidence from wavelet analysis for a mid-Holocene transition in global climate forcing. *Quaternary Science Reviews*, 28(25-26): 2675-2688.

- Dekkers, M.J., 1988. Magnetic properties of natural pyrrhotite Part I: Behaviour of initial susceptibility and saturation-magnetization-related rock-magnetic parameters in a grain-size dependent framework. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 52(3-4): 376-393.
- Dekkers, M.J., 1989a. Magnetic properties of natural goethite-I. Grain-size dependence of some low- and high-field related rockmagnetic parameters measured at room temperature. *Geophysical Journal*, 97(97): 323-340.
- Dekkers, M.J., 1989b. Magnetic properties of natural goethite-II. TRM behaviour during thermal and alternating field demagnetization and low-temperature treatment. *Geophysical Journal*, 97: 341-355.
- Dekkers, M.J. and Linssen, J.H., 1989. Rockmagnetic properties of fine-grained natural low-temperature haematite with reference to remanence acquisition mechanisms in red beds. *Geophysical Journal of Interiors*, 99: 1-18.
- Dellwig, O., Watermann, F., Brumsack, H.J., Gerdes, G. and Krumbein, W.E., 2001. Sulphur and iron geochemistry of Holocene coastal peats (NW Germany): a tool for palaeoenvironmental reconstruction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 167(3-4): 359-379.
- Delmas-Gadras, C., 2000. Influence des conditions physico-chimiques du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier. *Chimie et micro-biologie de l'eau Thesis, Université de Pau et des pays de l'Adour, Pau*, 192 pp.
- Domisch, T., Finér, L., Laine, J. and Laiho, R., 2006. Decomposition and nitrogen dynamics of litter in peat soils from two climatic regions under different temperature regimes. *European Journal of Soil Biology*, 42(2): 74-81.
- Dong, H., Fredrickson, J.K., Kennedy, D.W., Zachara, J.M., Kukkadapu, R.K. and Onstott, T.C., 2000. Mineral transformations associated with the microbial reduction of magnetite. *Chemical Geology*, 169(3-4): 299-318.
- Dunlap, C.E., Steinnes, E. and Flegal, A.R., 1999. A synthesis of lead isotopes in two millennia of European air. *Earth and Planetary Science Letters*, 167(1-2): 81-88.
- Dunlop, D.J., 1986a. Coercive forces and coercivity spectra of submicron magnetites. *Earth and Planetary Science Letters*, 78(2-3): 288-295.
- Dunlop, D.J., 1986b. Hysteresis properties of Magnetite and their dependence on particule size: a test of pseudo-single-domain remanence models. *Journal of Geophysical Research*, 91: 9569-9584.
- Dunlop, D.J. and Argyle, K.S., 1991. Separating multidomain and Single-domain-like Remanences in pseudo-single-domain magnetites (215-540 nm) by low-Temperature demagnetization. *Journal of Geophysical Research*, 96: 2007-2017.
- Dunlop, D.J. and Özdemir, Ö. (Editors), 1997. *Rock Magnetism, Fundamentals and frontiers. Cambridge Studies in Magnetism*, 1, 573 pp.

- Dunlop, D.J., Özdemir, Ö. and Gerald, S., 2007. Magnetizations in Rocks and Minerals, Treatise on Geophysics. Elsevier, Amsterdam, pp. 277-336.
- Duplessy, J.-C., 2005. Les accidents climatiques brutaux et localisés et leurs conséquences. *Comptes Rendus Geosciences*, 337(10-11): 881-887.
- Duplessy, J.-C., Cortijo, E., Masson-Delmotte, V. and Paillard, D., 2005. Reconstructing the variability of the climate system: Facts and theories. *Comptes Rendus Geosciences*, 337(10-11): 888-896.
- Egli, M., Merkli, C., Sartori, G., Mirabella, A. and Plötze, M., 2008. Weathering, mineralogical evolution and soil organic matter along a Holocene soil toposequence developed on carbonate-rich materials. *Geomorphology*, 97(3-4): 675-696.
- Egli, R., 2003. Analysis of the field dependence of remanent magnetization curves. *J. Geophys. Res.*(210): 2081.
- Egli, R., 2004a. Characterization of individual rock magnetic components by analysis of remanence curves. 3. Bacterial magnetite and natural processes in lakes. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 29(13-14): 869-884.
- Egli, R., 2004b. Characterization of individual rock magnetic components by analysis of remanence curves.: 2. Fundamental properties of coercivity distributions. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 29(13-14): 851-867.
- Emiroglu, S., Rey, D. and Petersen, N., 2004. Magnetic properties of sediment in the Ría de Arousa (Spain): dissolution of iron oxides and formation of iron sulphides. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 29(13-14): 947-959.
- Enkin, R.J. and Dunlop, D.J., 1988. The demagnetization temperature necessary to remove viscous remanent magnetization. *Geophysical Research Letters*, 15(5): 514-517.
- Ettler, V. and Johan, Z., 2003. Mineralogy of metallic phases in sulphide mattes from primary lead smelting. *Comptes Rendus Geosciences*, 335(14): 1005-1012.
- Ettler, V., Johan, Z. and Hradil, D., 2003. Natural alteration products of sulphide mattes from primary lead smelting. *Comptes Rendus Geosciences*, 335(14): 1013-1020.
- Ettler, V., Mihaljevic, M., Sebek, O., Molek, M., Grygar, T. and Zeman, J., 2006. Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution*, 142(3): 409-417.
- Evans, M.E. and Heller, F. (Editors), 2003. *Environmental Magnetism, Principles and applications of enviromagnetics*. International Geophysics series, 86, 299 pp.
- Fairbanks, R.G., Mortlock, R.A., Chiu, T.-C., Cao, L., Kaplan, A., Guilderson, T.P., Fairbanks, T.W., Bloom, A.L., Grootes, P.M. and Nadeau, M.-J., 2005. Radiocarbon calibration curve spanning 0 to 50,000 years BP based on paired  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{14}\text{C}$  dates on pristine corals. *Quaternary Science Reviews*, 24(16-17): 1781-1796.
- Fairbridge, R.W., 1961. Climatic change and ice ages. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 95: 542-579.

- Farmer, J.G., Graham, M.C., Yafa, C., Cloy, J.M., Freeman, A.J. and MacKenzie, A.B., 2006. Use of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios to investigate the surface integrity of peat cores used to study the recent depositional history and geochemical behaviour of inorganic elements in peat bogs. *Global and Planetary Change*, 53(4): 240-248.
- Fernandez, C., Monna, F., Labanowski, J., Loubet, M. and van Oort, F., 2008. Anthropogenic lead distribution in soils under arable land and permanent grassland estimated by Pb isotopic compositions. *Environmental Pollution*, 156(3): 1083-1091.
- Fischer, H., Mastrogiacomo, G., Löffler, J.F., Warthmann, R.J., Weidler, P.G. and Gehring, A.U., 2008. Ferromagnetic resonance and magnetic characteristics of intact magnetosome chains in *Magnetospirillum gryphiswaldense*. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(3-4): 200-208.
- Flanders, P.J., 1994. Collection, measurement and analysis of airborne magnetic particulates from pollution in the environment. *Journal of Applied Physics*, 75: 5931-5936.
- Fluteau, F., 2003. Earth dynamics and climate changes. *Comptes Rendus Geosciences*, 335(1): 157-174.
- Forel, B., Monna, F., Petit, C., Bruguier, O., Losno, R., Fluck, P., Begeot, C., Richard, H., Bichet, V. and Chateau, C., 2010. Historical mining and smelting in the Vosges Mountains (France) recorded in two ombrotrophic peat bogs. *Journal of Geochemical Exploration*, 107(1): 9-20.
- Foucault, A. and Raoult, J.-F., 2003. Dictionnaire de Géologie. In: Dunod (Editor), *Dictionnaire de Géologie*. Dunod, Paris, pp. 380.
- Frank, N., Paterne, M., Ayliffe, L., van Weering, T., Henriët, J.-P. and Blamart, D., 2004. Eastern North Atlantic deep-sea corals: tracing upper intermediate water [ $\Delta^{14}\text{C}$ ] during the Holocene. *Earth and Planetary Science Letters*, 219(3-4): 297-309.
- Frankel, R.B., Bazylinski, D.A. and Schüler, D., 1998. Biomineralization of magnetic iron minerals in bacteria. *Supramolecular Science*, 5(3-4): 383-390.
- Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Dong, H., Onstott, T.C., Hinman, N.W. and Li, S.-m., 1998. Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(19-20): 3239-3257.
- Gabet, C., 1966. Le Dunkerquien sur le littoral d'Aunis et de Saintonge. *Norois*(50).
- Gabet, C., 1971. La phase terminale de la transgression flandrienne sur le littoral charentais. *Quaternaria*, 14: 181-188.
- Gallet, S., Jahn, B.-m., Van Vliet Lanoë, B., Dia, A. and Rossello, E., 1998. Loess geochemistry and its implications for particle origin and composition of the upper continental crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 156(3-4): 157-172.
- Gao, J., Ouyang, H., Wang, G. and Xu, X., 2010. Recent Peat Accumulation Rates in Zoige Peatlands, Eastern Tibet, Inferred by  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  Radiometric Techniques. *Procedia Environmental Sciences*, 2: 1927-1933.

- Geiss, C.E., Umbanhowar, C.E., Camill, P. and Banerjee, S.K., 2003. Sediment magnetic properties reveal Holocene climate change along the Minnesota prairie-forest ecotone. *Journal of Paleolimnology*(30): 151-166.
- Georgieva, K., Kirov, B., Tonev, P., Guineva, V. and Atanasov, D., 2007. Long-term variations in the correlation between NAO and solar activity: The importance of north-south solar activity asymmetry for atmospheric circulation. *Advances in Space Research*, 40(7): 1152-1166.
- Gilbert, F., Refait, P., Lévêque, F., Remazeilles, C. and Conforto, E., 2008. Synthesis of goethite from Fe(OH)<sub>2</sub> precipitates: Influence of Fe(II) concentration and stirring speed. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(8): 2124-2130.
- Glasauer, S., Weidler, P.G., Langley, S. and Beveridge, T.J., 2003. Controls on Fe reduction and mineral formation by a subsurface bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(7): 1277-1288.
- Glooschenko, W.A., Holloway, L. and Arafat, N., 1986. The use of mires in monitoring the atmospheric deposition of heavy metals. *Aquatic Botany*, 25: 179-190.
- Gogo, S. and Pearce, D.M.E., 2009. Carbon, cations and CEC: Interactions and effects on microbial activity in peat. *Geoderma*, 153(1-2): 76-86.
- Goldhaber, M.B., 2005. Sulfur-rich Sediments. In: A. Elsevier (Editor), *Treatise on geochemistry*, pp. 257-288.
- Goyal, N., Jain, S.C. and Banerjee, U.C., 2003. Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. *Advances in Environmental Research*, 7(2): 311-319.
- Grousset, F.E., Jouanneau, J.M., Castaing, P., Lavaux, G. and Latouche, C., 1999. A 70 year Record of Contamination from Industrial Activity Along the Garonne River and its Tributaries (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48(3): 401-414.
- Hansel, C.M., Benner, S.G., Neiss, J., Dohnalkova, A., Kukkadapu, R.K. and Fendorf, S., 2003. Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16): 2977-2992.
- Hartstra, R.L., 1982. High-temperature characteristics of a natural titanomagnetite. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 71: 455-476.
- Helmens, K.F. and Kuhry, P., 1986. Middle and late quaternary vegetational and climatic history of the paramo de Agua Blanca (Eastern Cordillera, Colombia). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 56(3-4): 291-335.
- Hoyt, D.V. and Schatten, K.H., 1997. *The Role of the Sun in Climate Change*. Oxford University Press, New York, 279 pp.
- Huang, C.C. and O'Connell, M., 2000. Recent land-use and soil-erosion history within a small catchment in Connemara, western Ireland: evidence from lake sediments and documentary sources. *CATENA*, 41(4): 293-335.

- Hunt C. P. , B. M. Moskowitz and S. K. Banerjee (Editors), 1995. Magnetic properties of rocks and minerals. *Rock Physics and Phase Relations. A Handbook of Physical Constants*. AGU.
- Hunt, C.P., B.M. Moskowitz and S.K. Banerjee (Editors), 1995a. Magnetic properties of rocks and minerals. *Rock Physics and Phase Relations. A Handbook of Physical Constants*. AGU.
- Hunt, C.P., Moskowitz, B.M. and Banerjee, S.K., 1995b. Magnetic Properties of Rocks and Minerals. In: T.J. Ahrens (Editor), *Rock Physics & Phase Relations. A Handbook of Physical Constants*. AGU Reference Shelf 3. American Geophysical Union, pp. 189-204.
- Hurrell, J.W. and Deser, C., 2010. North Atlantic climate variability: The role of the North Atlantic Oscillation. *Journal of Marine Systems*, 79(3-4): 231-244.
- Hutchinson, S.M. and Armitage, R.P., 2009. A peat profile record of recent environmental events in the South Pennines (UK). *Water Air Soil Pollution*, 199: 247-259.
- IFEN, 2002. Les zones humides. In: L. Découverte/IFEN (Editor), *L'environnement en France*, Paris.
- Iliev, I., Kuleff, I., Adam, J. and Pernicka, E., 2003. Electrochemical lead separation from copper, copper alloy, silver and silver alloy for isotope ratio determination in archaeometric investigations. *Analytica Chimica Acta*, 497(1-2): 227-233.
- Ivanova, E.V., Murdmaa, I.O., Chepalyga, A.L., Cronin, T.M., Pasechnik, I.V., Levchenko, O.V., Howe, S.S., Manushkina, A.V. and Platonova, E.A., 2007. Holocene sea-level oscillations and environmental changes on the Eastern Black Sea shelf. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 246(2-4): 228-259.
- Joly, C. and Visset, L., 2005. Nouveaux éléments d'anthropisation sur le littoral vendéen dès la fin du Mésolithique. *Comptes Rendus Palevol*, 4(3): 285-293.
- Joly, C. and Visset, L., 2009. Evolution of vegetation landscapes since the Late Mesolithic on the French West Atlantic coast. *Review of Palaeobotany and Palynology*, In Press, Corrected Proof.
- Jones, M.C., Peteet, D.M. and Sambrotto, R., 2010. Late-glacial and Holocene  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  variation from a Kenai Peninsula, Alaska peatland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, In Press, Corrected Proof.
- Jouet, G., 2007. Enregistrements stratigraphiques des cycles climatiques et eustatiques du Quaternaire terminal- Modélisations de la marge continentale du Golfe du Lion, Université de Bretagne Occidentale, Brest, 463 pp.
- Kaislahti Tillman, P., Holzkämper, S., Kuhry, P., Sannel, A.B.K., Loader, N.J. and Robertson, I., 2010. Stable carbon and oxygen isotopes in *Sphagnum fuscum* peat from subarctic Canada: Implications for palaeoclimate studies. *Chemical Geology*, 270(1-4): 216-226.

- Kalbitz, K. and Geyer, S., 2002. Different effects of peat degradation on dissolved organic carbon and nitrogen. *Organic Geochemistry*, 33(3): 319-326.
- Kilian, M.R., Van der Plicht, J. and Van Geel, B., 1995. Dating raised bogs: New aspects of AMS <sup>14</sup>C wiggle matching, a reservoir effect and climatic change. *Quaternary Science Reviews*, 14(10): 959-966.
- Kirov, B. and Georgieva, K., 2002. Long-term variations and interrelations of ENSO, NAO and solar activity. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 27(6-8): 441-448.
- Klaminder, J., Bindler, R. and Renberg, I., 2008. The biogeochemistry of atmospherically derived Pb in the boreal forest of Sweden. *Applied Geochemistry*, 23(10): 2922-2931.
- Knorr, K.-H., Lischeid, G. and Blodau, C., 2009. Dynamics of redox processes in a minerotrophic fen exposed to a water table manipulation. *Geoderma*, 153(3-4): 379-392.
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V. and Mihaljevic, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, 34(4): 562-577.
- Konhauser, K.O., 1998. Diversity of bacterial iron mineralization. *Earth-Science Reviews*, 43(3-4): 91-121.
- Kruiver, P.P., Dekkers, M.J. and Heslop, D., 2001. Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetisation. *Earth and Planetary Science Letters*, 189(3-4): 269-276.
- Kukla, G., 1987. Loess Stratigraphy in Central China. *Quaternary Science Reviews*, 6(3-4): 191-207.
- Kukla, G. and An, Z., 1989. Loess Stratigraphy in Central China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 72(203-225).
- Kylander, Muller, J., Wüst, R.A.J., Gallagher, K., Garcia-Sanchez, R., Coles, B.J. and Weiss, D.J., 2007. Rare earth element and Pb isotope variations in a 52 kyr peat core from Lynch's Crater (NE Queensland, Australia): Proxy development and application to paleoclimate in the Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(4): 942-960.
- Kylander, M.E., Weiss, D.J., Martínez Cortizas, A., Spiro, B., Garcia-Sanchez, R. and Coles, B.J., 2005. Refining the pre-industrial atmospheric Pb isotope evolution curve in Europe using an 8000 year old peat core from NW Spain. *Earth and Planetary Science Letters*, 240(2): 467-485.
- Kylander, M.E., Klaminder, J., Bindler, R. and Weiss, D.J., 2010. Natural lead isotope variations in the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 290(1-2): 44-53.
- Labanowski, J., Monna, F., Bermond, A., Cambier, P., Fernandez, C., Lamy, I. and van Oort, F., 2008. Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate. *Environmental Pollution*, 152(3): 693-701.

- Lambeck, K., 1997. Sea-level change along the French Atlantic and Channel coasts since the time of the Last Glacial Maximum. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 129(1-2): 1-22.
- Lambeck, K. and Bard, E., 2000. Sea-level change along the French Mediterranean coast for the past 30000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, 175(3-4): 203-222.
- Lambeck, K., Yokoyama, Y. and Purcell, T., 2002. Into and out of the Last Glacial Maximum: sea-level change during Oxygen Isotope Stages 3 and 2. *Quaternary Science Reviews*, 21(1-3): 343-360.
- Lambeck, K., 2004. Sea-level change through the last glacial cycle: geophysical, glaciological and palaeogeographic consequences. *Comptes Rendus Geosciences*, 336(7-8): 677-689.
- Lambeck, K., Anzidei, M., Antonioli, F., Benini, A. and Esposito, A., 2004. Sea level in Roman time in the Central Mediterranean and implications for recent change. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3-4): 563-575.
- Langway Jr, C.C., 2008. The history of early polar ice cores. *Cold Regions Science and Technology*, 52(2): 101-117.
- Leroux, G., 2004. Fate of natural and anthropogenic particles in peat bogs, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 222 pp.
- Lesueur, P., Tastet, J.P. and Marambat, L., 1996. Shelf mud fields formation within historical times: examples from offshore the Gironde estuary, France. *Continental Shelf Research*, 16(14): 1849-1870.
- Lewis, D.G. and Schwertmann, U., 1980. The effect of [OH] on the goethite produced from ferrihydrite under alkaline conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 78(2): 543-553.
- Li, X., Shen, Z., Wai, O.W.H. and Li, Y.-S., 2001. Chemical Forms of Pb, Zn and Cu in the Sediment Profiles of the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 42(3): 215-223.
- Liu, Q., Deng, C., Torrent, J. and Zhu, R., 2007. Review of recent developments in mineral magnetism of the Chinese loess. *Quaternary Science Reviews*, 26(3-4): 368-385.
- Liu, X.M., Hesse, P., Rolph, T. and Begét, J.E., 1999. Properties of magnetic mineralogy of Alaskan loess: evidence for pedogenesis. *Quaternary International*, 62(1): 93-102.
- Loisel, J. and Garneau, M., 2010. Late Holocene paleoecohydrology and carbon accumulation estimates from two boreal peat bogs in eastern Canada: Potential and limits of multi-proxy archives. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 291(3-4): 493-533.
- López-Buendía, A.M., Whateley, M.K.G., Bastida, J. and Urquiola, M.M., 2007. Origins of mineral matter in peat marsh and peat bog deposits, Spain. *International Journal of Coal Geology*, 71(2-3): 246-262.

- MacKenzie, A.B., Farmer, J.G. and Sugden, C.L., 1997. Isotopic evidence of the relative retention and mobility of lead and radiocaesium in Scottish ombrotrophic peats. *Science of The Total Environment*, 203(2): 115-127.
- Magny, M., de Beaulieu, J.-L., Drescher-Schneider, R., Vannière, B., Walter-Simonnet, A.-V., Miras, Y., Millet, L., Bossuet, G., Peyron, O., Brugiapaglia, E. and Leroux, A., 2007. Holocene climate changes in the central Mediterranean as recorded by lake-level fluctuations at Lake Accesa (Tuscany, Italy). *Quaternary Science Reviews*, 26(13-14): 1736-1758.
- Magny, M., Arnaud, F., Holzhauser, H., Chapron, E., Debret, M., Desmet, M., Leroux, A., Millet, L., Revel, M. and Vannière, B., 2010. Solar and proxy-sensitivity imprints on paleohydrological records for the last millennium in west-central Europe. *Quaternary Research*, 73(2): 173-179.
- Maher, B.A. and Taylor, R.M., 1988. Formation of ultrafine-grained magnetite in soils. *Nature*, 336: 368-370.
- Maher, B.A., 1998. Magnetic properties of modern soils and Quaternary loessic paleosols: paleoclimatic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 137(1-2): 25-54.
- Maher, B.A. and Thompson, R., 1999. *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*. Cambridge University Press, 390 pp.
- Maher, B.A., Alekseev, A. and Alekseeva, T., 2003. Magnetic mineralogy of soils across the Russian Steppe: climatic dependence of pedogenic magnetite formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 201(3-4): 321-341.
- Manneville, O., Vergne, V., Villepoux, O. and al, e., 1999. *Le monde des tourbières et des marais*, France, Suisse, Belgique, Luxembourg. Les références du naturaliste, 320 pp.
- Martínez Cortizas, A., García-Rodeja, E., Pontevedra Pombal, X., N voa Muñoz, J.C., Weiss, D. and Cheburkin, A., 2002a. Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. *The Science of The Total Environment*, 292(1-2): 33-44.
- Martínez Cortizas, A., García-Rodeja Gayoso, E. and Weiss, D., 2002b. Peat bog archives of atmospheric metal deposition. *The Science of The Total Environment*, 292(1-2): 1-5.
- Masson-Delmotte, V., Landais, A., Combourieu-Nebout, N., von Grafenstein, U., Jouzel, J., Caillon, N., Chappellaz, J., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S.J. and Stenni, B., 2005. Rapid climate variability during warm and cold periods in polar regions and Europe. *Comptes Rendus Geosciences*, 337(10-11): 935-946.
- Mathé, V., 2003. Signaux magnétiques dans les sols: potentiel de la caractérisation de la texture d'un sol par les anomalies magnétiques métriques à infram triques. *Prospection dans la zone humide des marais de l'Ouest de la France.*, Université de La Rochelle, La Rochelle, 163 pp.
- Mauquoy, D., Engelkes, T., Groot, M.H.M., Markesteijn, F., Oudejans, M.G., van der Plicht, J. and van Geel, B., 2002. High-resolution records of late-Holocene climate change

- and carbon accumulation in two north-west European ombrotrophic peat bogs. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 186(3-4): 275-310.
- Mayewski, P.A., Rohling, E.E., Curt Stager, J., Karlén, W., Maasch, K.A., David Meeker, L., Meyerson, E.A., Gasse, F., van Kreveld, S., Holmgren, K., Lee-Thorp, J., Rosqvist, G., Rack, F., Staubwasser, M., Schneider, R.R. and Steig, E.J., 2004. Holocene climate variability. *Quaternary Research*, 62(3): 243-255.
- McGregor, S., Timmermann, A. and O., T., 2010. A unified proxy for ENSO and PDO variability since 1650. *Climate of the Past*, 6: 1-17.
- Mighall, T.M., Abrahams, P.W., Grattan, J.P., Hayes, D., Timberlake, S. and Forsyth, S., 2002. Geochemical evidence for atmospheric pollution derived from prehistoric copper mining at Copa Hill, Cwmystwyth, mid-Wales, UK. *The Science of The Total Environment*, 292(1-2): 69-80.
- Mighall, T.M., Martínez Cortizas, A., Biester, H. and Turner, S.E., 2006. Proxy climate and vegetation changes during the last five millennia in NW Iberia: Pollen and non-pollen palynomorph data from two ombrotrophic peat bogs in the North Western Iberian Peninsula. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 141(1-2): 203-223.
- Mighall, T.M., Foster, I.D.L., Crew, P., Chapman, A.S. and Finn, A., 2009. Using mineral magnetism to characterise ironworking and to detect its evidence in peat bogs. *Journal of Archaeological Science*, 36(1): 130-139.
- Mihaljevic, M., Zuna, M., Ettler, V., Sebek, O., Strnad, L. and Goliás, V., 2006. Lead fluxes, isotopic and concentration profiles in a peat deposit near a lead smelter (Příbram, Czech Republic). *Science of The Total Environment*, 372(1): 334-344.
- Minckley, T.A., Whitlock, C. and Bartlein, P.J., 2007. Vegetation, fire, and climate history of the northwestern Great Basin during the last 14,000 years. *Quaternary Science Reviews*, 26(17-18): 2167-2184.
- Miralles, J., Radakovitch, O., Cochran, J.K., Véron, A. and Masqué, P., 2004. Multitracer study of anthropogenic contamination records in the Camargue, Southern France. *Science of The Total Environment*, 320(1): 63-72.
- Monna, F., Ben Othman, D. and Luck, J.M., 1995. Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. *Science of The Total Environment*, 166(1-3): 19-34.
- Monna, F., Loizeau, J.L., Thomas, B.A., Guéguen, C. and Favarger, P.Y., 1998. Pb and Sr isotope measurements by inductively coupled plasma-mass spectrometer: efficient time management for precision improvement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(9): 1317-1333.
- Monna, F., Clauer, N., Toulkeridis, T. and Lancelot, J.R., 2000a. Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution. *Applied Geochemistry*, 15(9): 1291-1305.

- Monna, F., Hamer, K., Lévêque, J. and Sauer, M., 2000b. Pb isotopes as a reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harz province (Lower Saxony, Germany). *Journal of Geochemical Exploration*, 68(3): 201-210.
- Monna, F., Galop, D., Carozza, L., Tual, M., Beyrie, A., Marembert, F., Chateau, C., Dominik, J. and Grousset, F.E., 2004. Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in a high ash minerogenic peat deposit. *Science of The Total Environment*, 327(1-3): 197-214.
- Monna, F., Poujol, M., Losno, R., Dominik, J., Annegarn, H. and Coetzee, H., 2006. Origin of atmospheric lead in Johannesburg, South Africa. *Atmospheric Environment*, 40(34): 6554-6566.
- Moros, M., Emeis, K., Risebrobakken, B., Snowball, I., Kuijpers, A., McManus, J. and Jansen, E., 2004. Sea surface temperatures and ice rafting in the Holocene North Atlantic: climate influences on northern Europe and Greenland. *Quaternary Science Reviews*, 23(20-22): 2113-2126.
- Morse, J.W. and Wang, Q., 1997. Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments: II. Influence of precursor iron minerals and organic matter. *Marine Chemistry*, 57(3-4): 187-193.
- Moskowitz, B.M., Frankel, R.B., Flanders, P.J., Blakemore, R.P. and Schwartz, B.B., 1988. Magnetic properties of magnetotactic bacteria. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 73(3): 273-288.
- Moskowitz, B.M., Frankel, R.B. and Bazylinski, D.A., 1993. Rock magnetic criteria for the detection of biogenic magnetite. *Earth and Planetary Science Letters*, 120: 283-300.
- Muller, J., Kylander, M., Martinez-Cortizas, A., Wüst, R.A.J., Weiss, D., Blake, K., Coles, B. and Garcia-Sanchez, R., 2008. The use of principle component analyses in characterising trace and major elemental distribution in a 55 kyr peat deposit in tropical Australia: Implications to paleoclimate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2): 449-463.
- Munsch, M., Boulanger, D., Ulrich, P. and Bouiflane, M., 2007. Magnetic mapping for the detection and characterization of UXO: Use of multi-sensor fluxgate 3-axis magnetometers and methods of interpretation. *Journal of Applied Geophysics*, 61(3-4): 168-183.
- Négrel, P., Kloppmann, W., Garcin, M. and Giot, D., 2004. Lead isotope signatures of Holocene fluvial sediments from the Loire River valley. *Applied Geochemistry*, 19(6): 957-972.
- Niinemets, E. and Saarse, L., 2009. Holocene vegetation and land-use dynamics of south-eastern Estonia. *Quaternary International*, In Press, Corrected Proof.
- Novak, M., Brizova, E., Adamova, M., Erbanova, L. and Bottrell, S.H., 2008. Accumulation of organic carbon over the past 150 years in five freshwater peatlands in western and central Europe. *Science of The Total Environment*, 390(2-3): 425-436.

- Orru, H. and Orru, M., 2006. Sources and distribution of trace elements in Estonian peat. *Global and Planetary Change*, 53(4): 249-258.
- Ortiz, J.E., Torres, T., Delgado, A., Reyes, E., Llamas, J.F., Soler, V. and Raya, J., 2006. Pleistocene paleoenvironmental evolution at continental middle latitude inferred from carbon and oxygen stable isotope analysis of ostracodes from the Guadix-Baza Basin (Granada, SE Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240(3-4): 536-561.
- Özdemir, Ö., Dunlop, D.J. and Moskowitz, B.M., 2002. Changes in remanence, coercivity and domain state at low temperature in magnetite. *Earth and Planetary Science Letters*, 194(3-4): 343-358.
- Pan, Y., Petersen, N., Winklhofer, M., Davila, A.F., Liu, Q., Frederichs, T., Hanzlik, M. and Zhu, R., 2005. Rock magnetic properties of uncultured magnetotactic bacteria. *Earth and Planetary Science Letters*, 237(3-4): 311-325.
- Paul, S., Küsel, K. and Alewell, C., 2006. Reduction processes in forest wetlands: Tracking down heterogeneity of source/sink functions with a combination of methods. *Soil Biology and Biochemistry*, 38(5): 1028-1039.
- Penninga, I., de Waard, H., Moskowitz, B.M., Bazylinski, D.A. and Frankel, R.B., 1995. Remanence measurements on individual magnetotactic bacteria using a pulsed magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 149(3): 279-286.
- Pontee, N.I., Tastet, J.-P. and Masse, L., 1998. Morpho-sedimentary evidence of Holocene coastal changes near the mouth of the Gironde and on the Medoc Peninsula, SW France. *Oceanologica Acta*, 21(2): 243-261.
- Renberg, I., Brännvall, M.L., Bindler, R. and Emteryd, O., 2002. Stable lead isotopes and lake sediments--a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *The Science of The Total Environment*, 292(1-2): 45-54.
- Reynolds, J.M., 2001. *An introduction to applied and environmental geophysics*. John Wiley & sons, New York, 796 pp.
- Richardson, N., 1986. The mineral magnetic record in recent ombrotrophic peat synchronised by fine resolution pollen analysis. *Physics of The Earth and Planetary Interiors*(42): 48-56.
- Roberts, A.P., 1995. Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>). *Earth and Planetary Science Letters*, 134: 227-236.
- Robertson, D.J. and France, D.E., 1994. Discrimination of remanence-carrying minerals in mixtures, using isothermal remanent magnetisation acquisition curves. *Physics of The Earth and Planetary Interiors*, 82(3-4): 223-234.
- Robinson, C., Raisbeck, G.M., Yiou, F., Lehman, B. and Laj, C., 1995. The relationship between <sup>10</sup>Be and geomagnetic field strength records in central North Atlantic sediments during the last 80 ka. *Earth and Planetary Science Letters*, 136(3-4): 551-557.

- Roos-Barraclough, F., Van Der Knaap, W.O., Van Leeuwen, J.F.N. and Shotyk, W., 2004. A Late-glacial and Holocene record of climatic change from Swiss peat humification profile. *The Holocene*, 14(1): 7-19.
- Rothwell, J.J. and Lindsay, J.B., 2007. Mapping contemporary magnetic mineral concentrations in peat soils using fine-resolution digital terrain data. *CATENA*, 70(3): 465-474.
- Rowan, C.J. and Roberts, A.P., 2006. Magnetite dissolution, diachronous greigite formation, and secondary magnetizations from pyrite oxidation: Unravelling complex magnetizations in Neogene marine sediments from New Zealand. *Earth and Planetary Science Letters*, 241: 119-137.
- Ruddiman, W.E. and Duplessy, J.C., 1985. Conference on the last deglaciation: Timing and mechanism. *Quaternary Research*, 23(1): 1-17.
- Sadler, J.P. and Grattan, J.P., 1999. Volcanoes as agents of past environmental change. *Global and Planetary Change*, 21(1-3): 181-196.
- Salonen, V.-P. and Korkka-Niemi, K., 2007. Influence of parent sediments on the concentration of heavy metals in urban and suburban soils in Turku, Finland. *Applied Geochemistry*, 22(5): 906-918.
- Schettler, G., Schwab, M.J. and Stebich, M., 2007. A 700-year record of climate change based on geochemical and palynological data from varved sediments (Lac Pavin, France). *Chemical Geology*, 240(1-2): 11-35.
- Schnapp, A., 1993. *La conquête du passé, aux origines de l'archéologie. Série Références Arts*, Paris, 511 pp.
- Schwertmann, U., Friedl, J. and Stanjek, H., 1999. From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 209(1): 215-223.
- Sebag, D., Di Giovanni, C., Ogier, S., Mesnage, V., Laggoun-Défarge, F. and Durand, A., 2006. Inventory of sedimentary organic matter in modern wetland (Marais Vernier, Normandy, France) as source-indicative tools to study Holocene alluvial deposits (Lower Seine Valley, France). *International Journal of Coal Geology*, 67(1-2): 1-16.
- Servant, J., 2001. The 100 kyr cycle of deglaciation during the last 450 kyr: a new interpretation of oceanic and ice core data. *Global and Planetary Change*, 29(1-2): 121-133.
- Shotyk, W., Cheburkin, A.K., Appleby, P.G., Fankhauser, A. and Kramers, J.D., 1996. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters*, 145(1-4): E1-E7.
- Shotyk, W., Blaser, P., Grünig, A. and Cheburkin, A.K., 2000. A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead deposition using peat cores from bogs: Pb in eight Swiss peat bog profiles. *The Science of The Total Environment*, 249(1-3): 281-295.

- Shotyk, W., Weiss, D., Kramers, J.D., Frei, R., Cheburkin, A.K., Gloor, M. and Reese, S., 2001. Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 14C yr BP. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(14): 2337-2360.
- Shotyk, W., Krachler, M., Martinez-Cortizas, A., Cheburkin, A.K. and Emons, H., 2002. A peat bog record of natural, pre-anthropogenic enrichments of trace elements in atmospheric aerosols since 12 370 14C yr BP, and their variation with Holocene climate change. *Earth and Planetary Science Letters*, 199(1-2): 21-37.
- Shotyk, W., Goodsite, M.E., Roos-Barraclough, F., Givelet, N., Le Roux, G., Weiss, D., Cheburkin, A.K., Knudsen, K., Heinemeier, J., van Der Knaap, W.O., Norton, S.A. and Lohse, C., 2005. Accumulation rates and predominant atmospheric sources of natural and anthropogenic Hg and Pb on the Faroe Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(1): 1-17.
- Skinner, B.J. and Porter, S.C. (Editors), 1999. *The dynamic Earth : an introduction to physical geology*. 4<sup>th</sup> edition. John Wiley & sons, Inc., New York, 600 pp.
- Smith, D.E., Davies, M.H., Brooks, C.L., Mighall, T.M., Dawson, S., Rea, B.R., Jordan, J.T. and Holloway, L.K., 2010. Holocene relative sea levels and related prehistoric activity in the Forth lowland, Scotland, United Kingdom. *Quaternary Science Reviews*, 29(17-18): 2382-2410.
- Spassov, S., Heller, F., Kretzschmar, R., Evans, M.E., Yue, L.P. and Nourgaliev, D.K., 2003. Detrital and pedogenic magnetic mineral phases in the loess/palaeosol sequence at Lingtai (Central Chinese Loess Plateau). *Physics of The Earth and Planetary Interiors*, 140(4): 255-275.
- Steinmann, P. and Shotyk, W., 1997. Geochemistry, mineralogy, and geochemical mass balance on major elements in two peat bog profiles (Jura Mountains, Switzerland). *Chemical Geology*, 138(1-2): 25-53.
- Strzyszczyk, Z. and Magiera, T., 2001. Record of industrial pollution in polish ombrotrophic peat bogs. *Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy*, 26(11-12): 859-866.
- Stuiver, M. and Grootes, P.M., 2000. GISP2 Oxygen Isotope Ratios. *Quaternary Research*, 53(3): 277-284.
- Sugai, 1994. Episodic deposition and Cs<sup>137</sup> immobility in Skan Bay sediments - A 10 year Pb<sup>210</sup> and Cs<sup>137</sup> time-series *Marine Geology*, 116(3-4): 351-372.
- Tang, Y., Jia, J. and Xie, X., 2003. Records of magnetic properties in Quaternary loess and its paleoclimatic significance: a brief review. *Quaternary International*, 108(1): 33-50.
- Tarasov, P., Bezrukova, E., Karabanov, E., Nakagawa, T., Wagner, M., Kulagina, N., Letunova, P., Abzaeva, A., Granoszewski, W. and Riedel, F., 2007. Vegetation and climate dynamics during the Holocene and Eemian interglacials derived from Lake Baikal pollen records. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 252(3-4): 440-457.

- Telford, R.J., Heegaard, E. and Birks, H.J.B., 2004. All age-depth models are wrong: but how badly? *Quaternary Science Reviews*, 23(1-2): 1-5.
- Thomson, R. and Oldfield, F., 1986. *Environmental magnetism*. Allen & Unwin, London, 356 pp.
- Trampuz Orel, N. and Drglin, T., 2005. ICP-AES comparative study of some Late Bronze Age hoards: Evidence for low impurity bronzes in the Eastern Alps. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 239(1-2): 44-50.
- Trémillon, B., 1965. *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*. Monographies de chimie minérale. Gauthier-Villars, Paris, 400 pp.
- Urrutia-Fucugauchi, J., 1981. Some observations on short-term magnetic viscosity behaviour at room temperature. *Physics of The Earth and Planetary Interiors*, 26(3): P1-P5.
- van der Linden, M., Vickery, E., Charman, D.J., Broekens, P. and van Geel, B., 2008. Vegetation history and human impact during the last 300 years recorded in a German peat deposit. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 152(3-4): 158-175.
- Van der Putten, N., Hébrard, J.P., Verbruggen, C., Van de Vijver, B., Disnar, J.R., Spassov, S., de Beaulieu, J.L., De Dapper, M., Keravis, D., Hus, J., Thouveny, N. and Frenot, Y., 2008. An integrated palaeoenvironmental investigation of a 6200 year old peat sequence from Ile de la Possession, Iles Crozet, sub-Antarctica. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 270(1-2): 179-195.
- Velde, B., Church, T. and Bauer, A., 2003. Contrasting trace element geochemistry in two American and French salt marshes. *Marine Chemistry*, 83(3-4): 131-144.
- Visbeck, M., Cullen, H., Krahnemann, G. and Naik, N., 1998. An ocean model's response to North Oscillation-like wind forcing. *Geophys. Res. Lett.*(25): 4521-4524.
- Visset, L., Cyprien, A.-L., Carcaud, N., Ouguerram, A., Barbier, D. and Bernard, J., 2002. Les prémices d'une agriculture diversifiée à la fin du Mésolithique dans le Val de Loire (Loire armoricaine, France)The onset of diversified agriculture at the end of the Mesolithic period in the Val de Loire (Armorican Loire, France). *Comptes Rendus Palevol*, 1(1): 51-58.
- Vlag, P.A., Kruiver, P.P. and Dekkers, M.J., 2004. Evaluating climate change by multivariate statistical techniques on magnetic and chemical properties of marine sediments (Azores region). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 212(1-2): 23-44.
- Walden, J., F. Oldfield and Smith, J., 1999. *Environmental Magnetism: a practical guide*, Quaternary Research Association, London.
- Walker, J.C.G., 1986. Impact erosion of planetary atmospheres. *Icarus*, 68(1): 87-98.
- Wanner, H., Beer, J., Bütikofer, J., Crowley, T.J., Cubasch, U., Flückiger, J., Goosse, H., Grosjean, M., Joos, F., Kaplan, J.O., Küttel, M., Müller, S.A., Prentice, I.C., Solomina, O., Stocker, T.F., Tarasov, P., Wagner, M. and Widmann, M., 2008. Mid-

- to Late Holocene climate change: an overview. *Quaternary Science Reviews*, 27(19-20): 1791-1828.
- Wedepohl, H.K., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217-1232.
- Wehland, F., Stancu, A., Rochette, P., Dekkers, M.J. and Appel, E., 2005. Experimental evaluation of magnetic interaction in pyrrhotite bearing samples. *Physics of The Earth and Planetary Interiors*, 153(4): 181-190.
- Weiss, Shotyk, W., Rieley, J., Page, S., Gloor, M., Reese, S. and Martinez-Cortizas, A., 2002a. The geochemistry of major and selected trace elements in a forested peat bog, Kalimantan, SE Asia, and its implications for past atmospheric dust deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(13): 2307-2323.
- Weiss, B.P., Sam Kim, S., Kirschvink, J.L., Kopp, R.E., Sankaran, M., Kobayashi, A. and Komeili, A., 2004. Ferromagnetic resonance and low-temperature magnetic tests for biogenic magnetite. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(1-2): 73-89.
- Weiss, D., Shotyk, W., Kramers, J.D. and Gloor, M., 1999. Sphagnum mosses as archives of recent and past atmospheric lead deposition in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 33(23): 3751-3763.
- Weiss, D., Shotyk, W., Boyle, E.A., Kramers, J.D., Appleby, P.G. and Cheburkin, A.K., 2002b. Comparative study of the temporal evolution of atmospheric lead deposition in Scotland and eastern Canada using blanket peat bogs. *The Science of The Total Environment*, 292(1-2): 7-18.
- Williams-Thorpe, O., Webb, P.C. and Jones, M.C., 2003. Non-destructive geochemical and magnetic characterisation of Group XVIII dolerite stone axes and shaft-hole implements from England. *Journal of Archaeological Science*, 30(10): 1237-1267.
- Williams, M., 1992. Evidence for the dissolution of magnetite in recent Scottish peats. *Quaternary Research*, 37(2): 171-182.
- Wüst, R.A.J., Ward, C.R., Bustin, R.M. and Hawke, M.I., 2002. Characterization and quantification of inorganic constituents of tropical peats and organic-rich deposits from Tasek Bera (Peninsular Malaysia): implications for coals. *International Journal of Coal Geology*, 49(4): 215-249.
- Wyputta, U. and Grieger, B., 1999. Comparison of eastern Atlantic atmospheric trajectories for present day and last glacial maximum. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 146(1-4): 53-66.
- Yeloff, D., Bennett, K.D., Blaauw, M., Mauquoy, D., Sillasoo, Ü., van der Plicht, J. and van Geel, B., 2006. High precision 14C dating of Holocene peat deposits: A comparison of Bayesian calibration and wiggle-matching approaches. *Quaternary Geochronology*, 1(3): 222-235.
- Yeloff, D., Charman, D., van Geel, B. and Mauquoy, D., 2007. Reconstruction of hydrology, vegetation and past climate change in bogs using fungal microfossils. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 146(1-4): 102-145.

- Yiou, P. and Masson-Delmotte, V., 2005. Trends in sub-annual climate variability since the Little Ice Age in western Europe. *Comptes Rendus Geosciences*, 337(10-11): 1001-1012.
- Yu, Y. and Tauxe, L., 2006. Acquisition of viscous remanent magnetization. *Physics of The Earth and Planetary Interiors*, 159(1-2): 32-42.
- Zaccone, C., Cocozza, C., Cheburkin, A.K., Shotyk, W. and Miano, T.M., 2007. Enrichment and depletion of major and trace elements, and radionuclides in ombrotrophic raw peat and corresponding humic acids. *Geoderma*, 141(3-4): 235-246.
- Zaccone, C., Cocozza, C., Cheburkin, A.K., Shotyk, W. and Miano, T.M., 2008. Distribution of As, Cr, Ni, Rb, Ti and Zr between peat and its humic fraction along an undisturbed ombrotrophic bog profile (NW Switzerland). *Applied Geochemistry*, 23(1): 25-33.
- Zanella, E., Gurioli, L., Chiari, G., Ciarallo, A., Cioni, R., De Carolis, E. and Lanza, R., 2000. Archaeomagnetic results from mural paintings and pyroclastic rocks in Pompeii and Herculaneum. *Physics of The Earth and Planetary Interiors*, 118(3-4): 227-240.
- Zhang, C., 2006. Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. *Environmental Pollution*, 142(3): 501-511.



## RÉSUMÉ

L'utilisation de la minéralogie magnétique en tant que marqueur des changements environnementaux dans les tourbières a été envisagé dès 1986 (Richardson, 1986) mais n'a pas été réellement prise au sérieux jusqu'à très récemment (Hutchinson and Armitage, 2009; Mighall *et al.*, 2009). Notre étude se proposait d'abord de déterminer quelles techniques sont les plus adaptées à des mesures sur tourbe (acquisition progressive d'ARI et ARA associées à leurs désaimantations AF) et comment les mettre en place afin de garantir la qualité des mesures malgré les nombreuses contraintes : faiblesse du signal, évolution temporelle de la minéralogie, caractère meuble et instable des dépôts. Le protocole d'étude de la minéralogie magnétique a ensuite été appliqué à trois carottes prélevées dans le marais de la Trézence (Charente-Maritime, France) en parallèle d'analyses géochimiques à même de retracer l'histoire environnementale du site (analyse élémentaire, isotopes du plomb, rapport C/N, datations radiocarbone). A la confrontation des résultats, il apparaît qu'une partie des variations de minéralogie magnétique correspond aux indications environnementales apportées par les paramètres géochimiques. Les autres variations mises en exergue peuvent être interprétées en termes d'indicateurs de processus pédologiques non observable avec les paramètres géochimiques étudiés.

*Mots clés : magnétisme, géochimie, minéralogie, environnement, tourbières*

---

## ABSTRACT

Despite a first study dating from 1986 (Richardson, 1986), magnetic mineralogy in peat was not considered and used as a potential palaeoenvironmental proxy until very recently. The first aim of our study was to determine what techniques can be used on peat (SIRM, SARM and their demagnetization) and how, to overcome the specific problems arising from the use of peat : very low magnetic signal, evolution of the signal through time, etc. The relevant magnetic procedure was then applied to three peat cores from La Trézence peat bog (Charente-Maritime, France) along with geochemical analyses giving information on the environmental evolution through time. After comparison of all the results, part of the magnetic mineralogy variations fits with environmental evolution. The other part can be considered as a proxy of pedologic processes that studied geochemical parameters do not show.

*Key words : magnetism, geochemistry, mineralogy, environment, peat bogs*