

## LA PRÉCIPITATION DES CARBONATES EN EAUX CONTINENTALES AU TARDIGLACIAIRE ET A L'HOLOCÈNE

Marie-Anne GEURTS<sup>1</sup>

(2 Tableaux)

<sup>1</sup> *Département de Géographie, Université d'Ottawa, 165 Waller, Ottawa, Ontario, Canada, K1N 6N5 et Centre Géoscientifique Ottawa Carleton.*

**RESUME.** Beaucoup d'auteurs ont mis en évidence que la précipitation des carbonates continentaux des pays tempérés se réalise pendant les périodes chaudes. Une revue non exhaustive de la littérature indique que le processus de précipitation est actif également à basse température notamment avec engel. Ceci a été vérifié en laboratoire et sur le terrain.

Par ailleurs cet essai livre un exemple théorique qui montre que si la partie superficielle d'un lac gèle, la ségrégation des sels dissous peut maintenir l'indice de saturation à une valeur élevée et donc la précipitation peut se poursuivre.

**MOTS-CLES:** carbonates, tufs, travertins, marnes, spéléothèmes, Holocène, Tardiglaciaire.

**ABSTRACT.** *Carbonate precipitation in meteoric waters during the Late Glacial and Holocene.* Many authors have shown that carbonate precipitation in continental environments of temperate regions is occurring during warm periods. A non-exhaustive literature review indicates that precipitation processes are equally active at low temperatures, notably during freezing. Field observations could be verified under laboratory conditions. Laboratory tests show that freezing of the upper surface of a lake and segregation of dissolved salts could maintain saturation indices at sufficiently high levels for continuous precipitation.

**KEY-WORDS:** carbonates, calcareous tufas, travertines, marls, speleothems, Holocene, Late Glacial.

### 1. INTRODUCTION

A la suite du projet COHMAP (1988), on assiste à une recrudescence des études portant sur l'impact des variations climatiques sur les activités morphogénétiques durant le Tardiglaciaire et l'Holocène. Ces études s'effectuent en s'appuyant tant sur des critères paléontologiques que minéralogiques, chimiques ou autres (Gasse *et al.*, 1991, Starkel, 1991). Le présent article a pour objectif d'examiner la précipitation des calcaires en eaux continentales durant cette période, tant du point de vue théorique que du point de vue empirique en consultant la littérature existante. Dans les calcaires d'eaux continentales on comprend le tuf, le travertin, la marne lacustre et les spéléothèmes.

### 2. PRÉCIPITATION FAVORISÉE EN PÉRIODE CHAUDE

Sur le plan théorique, la précipitation des tufs, travertins et marnes lacustres et des spéléothèmes ne peut se réaliser que si l'eau est sursaturée, du moins ponctuellement à l'endroit de la précipitation. Or la saturation de l'eau est dépendante des qualités physico-chimiques de celle-ci à savoir pour les carbonates de calcium, des concentrations en calcium et en bicarbonates, du pH et de la température. On sait par ailleurs que l'augmentation de température favorise la précipitation du carbonate de calcium. En effet, selon la loi de Henry, le CO<sub>2</sub> qui favorise la dissolution du carbonate de calcium en présence d'eau, est moins soluble dans l'eau à haute température qu'à basse température.

Du point de vue empirique, la compilation des dates obtenues sur des tufs, des travertins et des spéléothèmes provenant des régions à climat tempéré, montre que ceux-ci se sont principalement édifiés pendant les périodes interglaciaires et interstadias du Quaternaire, dont l'interglaciaire Riss Wurm et l'Holocène (de Beaulieu, 1972, Ambert, 1981, Hennig *et al.*, 1983). En ce qui concerne l'Holocène, c'est surtout pendant le Boréal et l'Atlantique que se sont édifiés les dépôts de tuf les plus importants (Gullentops et Mullenders, 1972) en Belgique. C'est aussi pendant ces périodes considérées comme les plus chaudes de l'Holocène, depuis la fin du Préboréal, que la vitesse de précipitation a été la plus élevée pour les dépôts étudiés (Geurts, 1976).

Les marnes continentales se sont formées aussi durant les périodes chaudes (Campi et Macaire, 1989). Au Canada, les recherches palynologiques de Mott (1975) et Karrow et Anderson (1975) au nouveau Brunswick et de Jetté et Mott (1988, 1989), et de Frappier (1996) en Nouvelle Écosse, démontrent la présence des carbonates lacustres durant les périodes chaudes du Tardiglaciaire et de l'Holocène. Des marnes se sont aussi déposées dans des bassins lacustres et des plaines alluviales de la région de Kingston en Ontario (Vreecke, 1981).

Des varves carbonatées holocènes se sont aussi formées à Crawford Lake en Ontario, (Boyko-Diakonow, 1979 et McAndrews et Boyko-Diakonow, 1989). Des varves carbonatées ont été reconnues également à Fayetteville Green Lake (Brunskill, 1969; Ludlam 1969), dans l'état de New York. A propos des varves carbonatées, Tippet (1964) a démontré, par l'analyse pollinique, que dans les sédiments lacustres finement stratifiés de deux lacs ontariens, (Mc Kay Lake et Little Round Lake), les couches foncées sont printanières et surtout composées de matière organique tandis que les couches claires sont estivales et composées de carbonates de calcium. Il conclut que la précipitation carbonatée est favorisée par l'augmentation de température et par le développement de la végétation qui accroît la photosynthèse, et donc l'absorption du CO<sub>2</sub>.

Les doublets de couches claires et sombres des lacs méromictiques carbonatés ont suscité l'intérêt des limnologues. Ainsi, Dickman (1978) a démontré par une analyse en continu de la sédimentation dans le monimolimnion [*Selon Dickman, 1978, la stratification d'un lac comprend de haut en bas a) le mixolimnion supérieur où l'eau se réchauffe et circule, b) la thermocline, c) le mixolimnion inférieur partiellement aéré, d) le mixolimnion inférieur anaérobie et e) le*

*monimolimnion : zone d'anaérobie permanente du fond du lac*], du lac Pink (Québec) que la couche sombre résulterait d'une extinction massive des bactéries anaérobies par intrusion d'oxygène, en dessous de la chemocline [*A nouveau, selon Dickman (1978), la chemocline est la zone d'un lac caractérisée par une variation rapide de la densité des eaux. Elle est située entre le mixolimnion et le monimolimnion.*] au moment du brassage automnal des eaux.

Cette brève revue de la littérature pertinente suffit pour indiquer que le concept de précipitation favorisée par un climat ou une saison chaude est vérifié.

### 3. UNE PRÉCIPITATION EN PÉRIODE FROIDE

Comme écrit précédemment la précipitation ne peut se réaliser que si l'eau est sursaturée au moins ponctuellement à l'endroit de la précipitation. Cette caractéristique peut être évaluée par l'indice de saturation de l'eau Pa/Kp, (Geurts, 1976) rapport dans lequel Pa est le produit d'activité ionique de l'eau. Pa se calcule à partir du pH qui fournit directement l'activité de H<sup>+</sup> (aH<sup>+</sup>) et à partir des concentrations de Ca<sup>++</sup> (mCa<sup>++</sup>) et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) exprimées en moles par litres. La valeur des concentrations est corrigée par leur coefficient d'activité ionique respectif (γCa<sup>++</sup> et γHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) valeurs données par Garrels et Christ (1965).  

$$Pa = (mCa^{++})\gamma Ca^{++} \times (mHCO_3^-)\gamma HCO_3^- \times a(H^+)^{-1} \quad (1)$$

Kp est la constante thermodynamique de la réaction  

$$CaCO_3 + H^+ \rightleftharpoons Ca^{++} + HCO_3^- \quad (2)$$
et dépend de la température et de la pression partielle de CO<sub>2</sub>.

La variation de Kp avec la température est déduite des valeurs données par Garrels et Christ (1965, p. 89) pour K<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> et K<sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>  

$$Kp = K_{CaCO_3} / K_{HCO_3^-} \quad (\text{Tableau I}) \quad (3)$$
Quand l'indice de saturation est inférieur à 1, l'eau est sous saturée et quand l'indice est supérieur à 1, l'eau est sursaturée.

Théoriquement, quand la température augmente, Kp diminue, et par conséquent la valeur de l'indice de saturation augmente, ce qui favorise la précipitation (c'est ce qui est communément vérifié). Inversement, quand la température diminue, Kp augmente ce qui diminue la valeur de l'indice de saturation et produit une baisse de saturation. Par conséquent, dans les régions tempérées, une baisse de température est défavorable à la précipitation puisque l'indice de saturation diminue. La précipitation pourrait même être bloquée si l'indice de saturation chute en dessous de l'unité.

t	Kp	t	Kp	t	Kp	t	Kp	t	Kp
0	395	5	295	10	218	15	162	20	126
0,5	385	5,5	287	10,5	211	15,5	158	20,5	123
1	373	6	277	11	204	16	154	21	120
1,5	362	6,5	269	11,5	199	16,5	150	21,5	117
2	352	7	260	12	192	17	146	22	115
2,5	338	7,5	263	12,5	187	17,5	143	22,5	112
3	331	8	245	13	181	18	139	23	110
3,5	321	8,5	239	13,5	176	18,5	136	23,5	107
4	312	9	231	14	170	19	132	24	104
4,5	303	9,5	225	14,5	167	19,5	129	24,5	102
								25	100

**Tableau I.** Variation de la valeur de Kp en fonction de la température. Les valeurs sont interpolées en se référant aux données de base de Garrels & Christ (1965). t = température en °C.

Cependant une hypothèse alternative peut apparaître dès l'abord théorique. Elle porte sur le produit d'activité ionique Pa qui est lié entre autres aux concentrations en calcium et en bicarbonates.

En effet l'indice de saturation augmente si la concentration ionique augmente. Or, si un lac gèle, la ségrégation des sels dissous lors de l'engel, connue sous le terme anglais *exsolution* (Adams et Lasenby, 1985) s'effectue avec une augmentation de la concentration ionique de l'eau sous-jacentes (Barica, 1977), selon l'équation

$$C_x = C_0 \times V_0 / V_x \quad (4)$$

dans laquelle  $C_0$  correspond à la concentration ionique de l'eau avant l'engel,  $C_x$  est la concentration pendant ou après l'engel,  $V_0$  le volume d'eau initial, et  $V_x$  le volume d'eau pendant ou après l'engel. La glace par contre est appauvrie en sels dissous (Canfield *et al.*, 1983).

Donc, si la concentration de l'eau augmente comme le prévoit cette équation, l'indice de saturation pourrait demeurer supérieur à l'unité malgré la diminution de température, et la condition nécessaire à la précipitation serait maintenue. Par exemple dans le cas d'un lac peu profond et étendu offrant une grande surface d'engel le volume pourrait proportionnellement diminuer plus fortement que dans le cas d'un lac profond et cela, pour un refroidissement équivalent. Un lac peu profond est par conséquent plus susceptible de garder un Pa/Kp supérieur à un 1.

#### 4. VERIFICATION

On peut vérifier cette hypothèse alternative en simulant les résultats d'un tel processus comme le montre l'exemple suivant.

Dans cet exemple les valeurs des concentrations initiales sont réelles et correspondent à des eaux où du tuf précipite actuellement.

Dans un bassin cône dont le rayon est de 7 m et la profondeur de 6m,  $V_0$  vaut 307,72 m<sup>3</sup>. Si la glace qui se forme en surface atteint une épaisseur de 0,8 m, le volume d'eau sous-jacente  $V_x$  devient 199,06 m<sup>3</sup>. Donc  $V_0/V_x$  vaut 1,545. Si dans ce bassin le produit d'activité ionique est calculé selon les observations de dureté, d'alcalinité et de pH comme dans la formule (1),  $Pa = (3,1 \times 10^{-3}) \times 0,67 \times (4,9 \times 10^{-3}) \times 0,89 \times 10^{7,8} = 571$  à la température de 10°C, la valeur de Kp est 218 et  $Pa/Kp = 2,6$  (les valeurs utilisées ici étant celles d'un ruisseau belge décrit dans Geurts, 1975).

Donc l'eau est sursaturée.

Avec l'engel la valeur de Pa (obtenue dans la formule 1) doit être multipliée par la valeur de  $V_0/V_x$  monterait à  $571 \times 1,545 = 882$ , et avec une eau sous-jacente qui aurait atteint une température minimale de 0°C le Kp atteindrait 395 et donc Pa/Kp deviendrait 2,2.

C'est-à-dire que l'eau resterait sursaturée et que la précipitation pourrait se poursuivre.

Cette simulation permet de contrôler l'hypothèse d'une précipitation en eaux froides résiduelles à un engel. Ce processus pourrait expliquer l'existence de tufs, travertins, marnes en eaux continentales de régions et/ou de périodes froides, comme le montre déjà quelques observations sporadiques, telles que mentionnées au tableau II a et b. Ces observations ont parfois été jugées suspectes par les auteurs qui les mentionnent et considérées comme des erreurs de datations, due à la méthode (Hennig *et al.*, 1983). Pourtant à la lumière des résultats obtenus dans cet essai, il est possible que ces dépôts se soient réellement formés en eaux froides.

a) Dépôts anciens		
Campi et Richard, 1987	Craies lacustres formées dès le Dryas II ou III	France, divers sites entre 600 et 1200 m d'altitude.
Coûteaux, 1969	Tuf à Characée lacustre précipité dès le Pléniwurm et pendant le Tardiglaciaire	Grand Duché du Luxembourg, Echternach.
Coûteaux, 1978	Sédiment lacustre, Tardiglaciaire	France, Isère Lac de Voreppe.
Hennig <i>et al.</i> , 1983	Travertin de source deux dates Th/U TBLS-1: 14000 ± 1000 a.BP TBLS-2: 14000 ± 1000 a.BP	République démocratique allemande, Bad Langensalza.
	Travertin de source une date Th/U NEUST: 12000 ± 300 a.BP	République fédérale allemande, Neustift.
Vreecke, 1981	Marnes datées par radiocarbone indiquant que la formation est aussi ancienne que 11180 BP	Canada, Ontario, entre Kingston et Belleville.
b) Dépôts subactuels		
Fort, 1981	Ooïdes et travertins actuellement en formation en eaux froides avec congélations fréquentes	Himalaya du Népal, Samdo 4000 m d'altitude.
Bird, 1963	Reprécipitations sous nivales à la face inférieure des plaquettes calcaires éclatées par le gel	Canada, Arctiques.
Clark et Lauriol, 1966	Formation actuelle de calcite en relation avec les Aufeis.	Canada, Nord du Yukon.
Sweet, 1974	Croûte calcaire formée en présence de pergélisol	Est du Groenland.

**Tableau II.** Observations sporadiques appuyant le concept de précipitation de carbonate lacustre et de tuf ou travertin en eau froide.

## 5. CONCLUSION

En nous basant sur une simulation nous avons démontré la possibilité d'une précipitation de tuf, de travertin ou de marnes lacustres en condition suffisamment froide pour générer l'engel. Cette étude rejoint et appuie les recherches portant sur la précipitation de la calcite en eaux froides et dans des conditions d'engel (Adolphe 1964, 1972, 1987, Ek et Pissart 1965, Ek 1978, Cailleux et Dionne, 1972, Lauriol *et al.*, 1991, Clark et Lauriol, 1992, Clark et Lauriol (manuscrit).

## 6. REMERCIEMENTS

Je remercie cordialement R.J. Mott, Directeur honoraire du Laboratoire de Palynologie de la Commission Géologique du Canada, qui m'a facilité la tâche dans mes recherches bibliographiques, et qui a également accepté de discuter le projet et de faire une lecture critique du manuscrit. Je remercie aussi le Dr. R. Swennen de la K.U.L pour sa lecture critique.

## 7. BIBLIOGRAPHIE

ADAMS, W.P. & LASENBY, D.C, 1985. The roles of snow, lake ice and lake water in the distribution of

- major ions in the cover of a lake. *Annals of Glaciology*, 7: 202-208.
- ADOLPHE, J.P., 1964. Le gel de la Craie. D.E.S. *Bulletin des Géologues du Bassin Parisien*, 1, 115 p.
- ADOLPHE, J.P., 1972. Obtention d'encroûtements carbonatés par gel expérimental. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, série D, 271: 1139-1142.
- ADOLPHE, J.P., 1987. Exoscopie comparée de cryoségrégations calciques et de cristallisations carbonatées biogènes. In: French, H. & Pecsí, M. Loess and periglacial phenomena. Akadémia Klado, Budapest, 227-233.
- AMBERT, P., 1981. Chronologie locale et synchronisme paléoclimatique. Actes du Colloque de l'A.G.F. Formations carbonatées externes, 201-206.
- BARICA, J., 1977. Effect of freeze up on major ion and nutrient content of a prairie Winterkill Lake. *Journal of the Fisheries research Board of Canada*, 34: 2210-2215.
- BIRD, J.B., 1963. Limestone terrains in southern Arctic Canada. *Proceeding of Permafrost International Conference at Purdue*, 115-121.
- BOYKO-DIAKONOW, M., 1979. The laminated sediments of Crawford Lake, southern Ontario, Canada. In: Moraines & Varves, Origin/Genesis Classification. Ed. Schlüchter, A.A. Balkema, Rotterdam: 303-307.
- BRUNSKILL, G.J., 1969. Fayetteville Green Lake, New York. II. Précipitation and sedimentation of calcite in a meromictic lake with laminated sediments. *Limnology and Oceanography*, 14: 830-847.
- CAILLEUX A., & DIONNE, J.C., 1972. Concrétions calcaires dans le parc des Laurentides, Québec. *Revue de géographie de Montréal*, 26/4, 361p.
- CAMPI, M. & MACAIRE, J.J., 1989. Géologie des formations superficielles. Géodynamique-faciès-utilisation. Masson Ed., Paris, 433 p.
- CAMPI, M., & RICHARD, H., 1987. Dynamique et typologie des remplissages lacustres tardi et postglaciaire de la chaîne jurassienne. Travaux français en Paléolimnologie. Mémoire 1, C.E.R.L.A.T., 165-180.
- CANFIELD, D.E. Jr., BACHMANN R.W., & HOYER M.V., 1983. Freeze-out of salts in hard-water lakes. *Limnology and Oceanography*, 28/5: 970-977.
- CLARK, I.D. & LAURIOL, B., 1992. Kinetic enrichment of stable isotopes in cryogenic calcites. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 102: 217-228.
- CLARK, I.D. & LAURIOL, B., 1996. Aufeis of the Firth River basin: insights to permafrost hydrology and karst. Manuscrit.
- COHMAP, members, 1988. Climatic Changes of the Last 18 000 Years: Observations and Model Simulations. *Sciences*, 241: 365-379.
- COUTEAUX, M., 1969. Formation et chronologie palynologique des tufs calcaires du Luxembourg Belgo-Grand-Ducal. *Bulletin de l'Association Française pour l'étude du Quaternaire*, 3: 179-206.
- COUTEAUX, M., 1978. Analyses polliniques d'un sédiment tardiglaciaire à la Rivière (Isère). Evolution paléocéologique du lac de Voreppe-Rovon. *Bulletin de l'Association Française pour l'étude du Quaternaire*, 4: 171-178.
- de BEAULIEU, J., 1972. Analyse pollinique des tourbes émiennes de Saint-Paul-lès-Durance. *Bulletin de l'A.F.E.Q.*, 32/3: 195-205.
- DICKMAN, M.D., 1978. A possible varving mechanism for Meromictic Lakes. *Quaternary Research*, 11:113-124.
- EK, C., 1978. Dissolution et précipitation des carbonates en relation avec le gel principalement au Québec: essai de mise au point. *Géographie physique et Quaternaire*, XXXII/3: 273-279.
- EK, C. & PISSART, A., 1965. Dépôts de carbonates de calcium par congélation et teneur en bicarbonates des eaux résiduelles. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 260: 929-932.
- FORT, M., 1981. Les travertins de Samdo (Himalaya du Nepal): un exemple de concrétionnement carbonaté en haute altitude. Actes du colloques de l'A.G.F. Formations carbonatées externes, tufs et travertins, Paris, 79-88
- FRAPPIER, M., 1996. Late-Glacial, Fine-Resolution Pollen and Texture Analyses of Little Dyke lake Sediments, Central Nova Scotia. M.A. Thesis. Department of Geography, University of Ottawa.
- GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L., 1965. Solutions, minerals, and equilibria. Harper & Row. Ed. New York. 450 p.
- GASSE, F., ARNOLD, M., FONTES, J.C., FORT, M., GILBERT, E., HUC, A., LI BINGYAN, LI YUANFANG, LIU QING, MELIERES, F., VAN CAMPO E., WANG FUBAO & ZHANG QUINSONG, 1991. A 13,000-year climate record from Tibet. *Nature*, 353: 742-745.
- GEURTS, M-A., 1975. Genèse et stratigraphie des travertins de fond de vallée en Belgique. Dissertation doctorale, Université catholique de Louvain, 192 p.
- GEURTS, M-A., 1976. Genèse et stratigraphie des travertins de fond de vallée en Belgique. *Acta geographica Lovaniensia*, 16, 66 p.
- GULLENTOPS, F., & MULLENDERS W., 1972. Age et formation de dépôts de tuf calcaire holocène en Belgique. *Les congrès et colloques de l'Université de Liège*, 67: 113-135.
- HENNING, G.J., GRÜN, R., & BRUNNAKER, K., 1983. Speleothems, Travertines, and Paleoclimates.

*Quaternary Research*, 20: 1-29.

JETTE, H. & MOTT, R.J., 1988. Le lac Chance Harbour: exemple de problèmes rencontrés lors de la datation de sédiment lacustre mis en place en terrain récemment déglacé. *In*: Héty, B., Ed., Résumé des communications, VI<sup>ème</sup> Congrès de l'Aqua. Université du Québec à Rimouski, p. 41.

JETTE, H. & MOTT, R.J., 1989. Palynostratigraphie du Tardiglaciaire et de l'Holocène de la région du lac Chance Harbour, Nouvelle-Ecosse. *Géographie physique et Quaternaire*, 43: 27-38

KARROW, P.F. & ANDERSON, T.W., 1975. Palynological study of lakes sediment profiles from southwestern New Brunswick, discussion. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 12: 1808-1812.

LAURIOL, B., CINQ MARS, J. & CLARK, I.D., 1991. Localisation, genèse et fonte de quelques naleds du Nord du Yukon (Canada). *Permafrost and Periglacial Processes*, 2: 225-236.

LUDLAM, S.D., 1969. Fayetteville Green Lake, New York III. The laminated sediment, *Limnology and Oceanography*, 14: 848-857.

McANDREWS, J.H. & BOYKO-DIAKONOW, M., 1989. Analyses polliniques de sédiments varvés du lac Crawford, Ontario, et indices des périodes d'agriculture amérindienne et européenne. *In*: Le Quaternaire du Canada et du Groenland, sous la direction de R.J. Fulton, Commission géologique du Canada: 569-571.

MOTT, R.J., 1975. Palynological studies of lake sediment profiles from southwestern New Brunswick. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 12: 273-288.

STARKEL, L., 1991. Environmental changes at the Younger Dryas-Preboreal transition and during the early Holocene: some distinctive aspects in central Europe. *The Holocene*, 1/3: 234-242.

SWEET, K., 1974. Calcrete crust in an Arctic Permafrost environment. *American Journal of Science*, 274: 1059-1063.

TIPPETT, R., 1964. An investigation into the nature of the layering of deep-water sediments in two eastern Ontario Lakes. *Canadian Journal of Botany*, 42: 1693-1709.

VREECKE, W.J., 1981. Distribution and chronology of freshwater marls between Kingston and Belleville, Ontario. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 18: 1228-1239.

Manuscrit reçu le 11.07.1996 et accepté pour publication le 09.10.1996.