

Estimation des variations climatiques de basses et hautes fréquences dans les régions subtropicales de l'hémisphère Nord et de l'hémisphère Sud à partir de l'étude des inclusions fluides dans des évaporites.

Encadrants : V Gardien, C. Lécuyer, Université Lyon1, France

Collaborateurs : E. Piovano et D. Gaiero Université de Cordoba, Argentine. F Martineaux, F. Fourel, J.M. Mazin, J.P. Suc, Université Lyon1, France

1) Introduction :

Les évaporites se forment dans des lagunes ou dans des lacs par précipitation de sels après évaporation intense et à des vitesses de croissance très rapides. Par exemple la halite se dépose en moyenne de 15 à 20 cm /an et le gypse de 5 à 6 cm /an. Ces dépôts d'évaporites sont précieux pour l'étude des paléo climats car la précipitation de sel à la surface de la Terre est très sensible aux variations locales des conditions climatiques. Les vitesses de croissance extrêmement rapide de ces minéraux permettent le piégeage quasi instantané des fluides sous la forme d'inclusions. L'étude de ces inclusions peut donner des informations sur la température et la chimie des eaux peu profondes, et éventuellement sur les conditions atmosphériques sous lesquelles elles se sont formées. Les inclusions primaires préservées dans les évaporites sont supposées représenter des vestiges d'hydrosphères et d'atmosphères du passé permettant l'étude des paléo climats. En effet, la température des eaux de surface et la température de l'air reflètent les facteurs locaux du climat tels que la latitude et l'altitude.

Le travail de recherche que nous proposons consiste à analyser les rapports isotopiques D/H et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des inclusions aqueuses piégées au cours de la cristallisation **d'évaporites naturelles et ayant poussée en milieu contrôlé**. Cette double approche nécessite au préalable la réalisation d'un dispositif expérimental capable de précipiter des évaporites. Les résultats expérimentaux seront comparés à ceux obtenus à partir d'évaporites naturelles localisées dans des régions subtropicales des l'hémisphères Nord et Sud. Les sites choisis sont localisés en Argentine où les séries évaporitiques sont datées de la fin du petit âge glaciaire (Laguna Mar Chiquita et Salina de Ambargasta) et en Europe (Bassin Méditerranéen) où les séries évaporitiques sont datées du Messinien. Ces études pourront être étendues au gisement Purbeckien de Cherves-de Cognac où l'Unité Basale montre une alternance de banc de gypse décimétriques à métriques, d'argiles noires laminées et de lamines algaires stromatolithiques (Colin et al., 2004).

2) Les sites d'étude :

1) La Laguna Mar Chiquita est un lac salé localisé dans la zone subtropicale de la Pampa d'Argentine centrale. C'est actuellement le plus grand lac salé d'Amérique du Sud (6000 Km²). Ce lac a fait l'objet de nombreuses études depuis la fin du 19^{ème} siècle (Harperath, 1887 ; Frank, 1915 ; Bertoldi de Pomar, 1953 ; Martinez 1991) qui fournissent des informations importantes sur le salinité de l'eau ou sur sa températures de surface. Plus récemment, des campagnes de terrain effectuées en Novembre 1997 (TMC5, 14 et 3) et Juillet

2000 (TMC-00-I et, 00-IIIa) ont prélevé 6 carottes dans les zones les plus profondes du lac. Les travaux effectués sur les carottes montrent que depuis la fin du petit âge glaciaire, le lac a subi des variations hydrologiques importantes reliées à une alternance de périodes sèches et humides (Piovano et al. 2002). Du point de vue sédimentologique, ces fluctuations induisent soit la précipitation d'évaporites soit une productivité primaire élevée avec le dépôt de boue riche en matière organique. Le bilan montre des conditions globalement sèches au cours des dernières 240 années, avec des périodes humides de courte durée (fin du 18^{ème} siècle, seconde moitié du 19^{ème}). Cette sécheresse est associée au dépôt d'évaporites dont le plus important est daté à 1767, ce qui correspond à la fin du petit âge glaciaire. Le dernier dépôt d'évaporite est daté à 1969, depuis cette époque le niveau du lac est au plus haut et la sédimentation se caractérise par le dépôt de boues riches en gastéropodes. Les conditions physico-chimiques de précipitation des évaporites la Lagune Mar Chiquita sont précisément connues à la fois grâce à des documents historiques et à des travaux récents (Piovano y Ariztegui, 2003; Piovano et al., 2004). Ces dépôts sont donc parfaits pour valider l'utilisation des inclusions fluides en tant que marqueurs des conditions paléo climatiques car ils nous fournissent une grande quantité de facteurs indépendants permettant cette validation. La calibration des dépôts modernes de Laguna Mar Chiquita pourra par la suite être utilisée pour obtenir un registre de haute résolution à partir des sédiments de la Salina de Ambargasta localisée dans le même bassin hydrologique et dans lequel la halite est le minéral prédominant.

La Salina de Ambargasta est un bassin lacustre localisé dans le même bassin hydrologique que la Laguna Mar Chiquita (cf Figure 1 pour la localisation). A notre connaissance il n'existe à l'heure actuelle aucune donnée sur les sédiments de ce lac. Cependant des études similaires en d'autres régions subtropicales de l'Argentine et de Bolivie (Salinas del Bebedero et Salar de Uyuni, respectivement) suggèrent que ce type de système est idéal pour reconstruire les changements dans le rapport évaporation/transpiration avec une très haute résolution. L'étude des inclusions fluides sera dans ce cas précis de la plus haute importance pour quantifier ces changements.

2) Le Bassin Méditerranéen

Il y a environ 6 Ma, la liaison entre les eaux de l'Atlantique et de la Méditerranée a été presque totalement coupée. Le bilan hydrique global entre évaporation/précipitation était tel que la Méditerranée a été asséchée en 1000-1500 ans qui se traduit par le dépôt d'épaisses séries évaporitiques (Hsu, 1977). Cette période d'assèchement cessa brutalement quand le détroit de Gibraltar s'est ouvert de nouveau vers 5.3 Ma. Les témoins de cette crise sont présents sur Terre (Sicile, Espagne...) mais la plus grande partie de ces dépôts fait partie d'épaisses séries sédimentaires pouvant atteindre 1 à 1,5 km d'épaisseur dans des bassins actuels profonds. On les trouve par exemple dans le Golfe du Lion et dans le bassin Algérien respectivement au nord et au sud du domaine Méditerranéen. Ces 2 sites (WMED 1A et 2A) font partie des sites de forages proposés dans le cadre d'une projet IODP (J.P. Suc et L Jolivet) qui si il est accepté devrait avoir lieu en 2006. L'étude de ces sites sera couplée à l'étude de plusieurs niveaux de halite provenant des mines de sel de Sicile qui ont été échantillonnés par C Lecuyer dans le but de cette étude au cours d'une mission en décembre 2003.

3) Le gisement de Cherves-de Cognac (Charente, SW France)

Les faciès purbeckien de la Marge septentrionale du Bassin Aquitain affleure sur une épaisseur de 30 m dans la carrière de gypse de Cherves-de Cognac (Charente, SW France). La partie basale de l'unité présente une alternance de marnes noires et de gypse. La partie sommitale a livrée une riche faune de vertébrés contenant entre autre des restes de crocodile. L'étude biostratigraphique a permis d'attribuer un âge Berriasien inférieur à moyen à cette série (Colin

et al., 2004). L'association intime d'environnement représentant des influences tantôt marines et tantôt continentale suggère un contexte de type estuaire (El Albani et al., 2004). Sur ce site l'étude des niveaux évaporitiques sera couplée à l'analyse isotopique des dents de crocodile de l'unité supérieure faites par J.M. AMzin et J. Pouech.

3) L'approche expérimentale:

Le but de cette approche expérimentale est de précipiter de la halite et du gypse par évaporation de solutions sursaturées en sel placées dans un bain thermostaté ($T = 30^{\circ}\text{C}$ par exemple). Les solutions seront placées dans des (2 ou 3) petits bacs (20 à 25 cm) à bord haut (5 à 10 cm) à fond en téflon pour décoller les cristaux en fin d'expérience. La graduation des bacs permettra le calcul des taux d'évaporation (relevés du volume au cours du temps). Les bacs seront placés dans une cuve en makrolon fermée par un couvercle étanche et percé de trous par lesquels des tubes en plastique permet une circulation d'air favorisant l'évaporation. Des collectes d'eau libre en début et fin d'expérience (eau libre résiduelle) seront faites pour les analyses isotopiques. Au cours de nos expériences nous ferons varier la température du bain thermostaté entre 20°C à 40°C . Nous utiliserons deux compositions d'eau terrestre différentes, ^{18}O -10‰ (Lyon) ou -17‰ (Saskatoon) et marine ^{18}O 0‰ . Les minéraux formés au cours de ces expériences seront de la Halite NaCl et du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4) L'approche analytique:

Les techniques d'étude que nous souhaitons utiliser pour l'étude des inclusions fluides (présentent dans les évaporites naturelles et analogiques) combine une étude pétrologique et microtectonique fine et une étude isotopique des inclusions fluides qui pourra être complétée par une étude micro thermométrique et des analyses à la sonde RAMAN.

*** Etude pétrologique et microstructurale**

Cette étude permettra de contraindre la part des processus secondaires (diagenèse, altération, déformation) susceptibles d'affecter les minéraux. La validité des données d'inclusions fluides dans les minéraux en général et dans les évaporites (halites) en particulier, est toujours sujette à débat (Roedder & Skinner, 1968 ; Goldstein & Reynolds 1994). En effet certaines caractéristiques de ces minéraux, comme par exemple leur solubilité ou leur aptitude à se déformer laissent les géologues assez septiques quant à la préservation de leurs inclusions fluides. L'exposition à des conditions de température même basses peut par exemple modifier la nature des inclusions dans la halite. Cependant, certains travaux expérimentaux (Wilcox, 1968 ; Petrichenko, 1979) ont démontré que lorsqu'elles sont surchauffées seules les inclusions de plus grande taille vont perdre leur fluides. D'autres travaux (Petrichenko, 1979, Roedder 1984b) montrent que si les halites subissent des déformations postérieures à leur croissance seul les bords externes seront affectés. Il en résultera des minéraux aux bordures limpides et altérées et au cœur trouble inaltéré riche en inclusions primaires. En conséquence, si une étude pétro structurale fine est menée permettant d'évaluer les processus secondaires d'altération, les inclusions fluides contenues dans des Halites même très anciennes peuvent être considérées comme représentatives de la nature des fluides parents des évaporites. Des travaux récents (Benison et Goldstein, 1999) montrent qu'il est possible de reconstituer des paléoclimats Permien à partir de l'étude d'inclusions fluides dans la halite. Cette étude pétro structurale fine permettra aussi une distinction entre les différents types d'inclusions (primaires, pseudosecondaires et secondaires).

* Les analyses isotopiques implique l'extraction des fluides par décrépitation thermique des IF pour NaCl, les analyses isotopiques de l'eau de constitution pour CaSO₄.H₂O, les analyses du rapport ¹⁸O/¹⁶O de H₂O par micro-équilibre avec CO₂ et les analyses du rapport D/H de H₂O par réduction au Cr à 1000°C.

Lors d'une évaporation, la vapeur d'eau est moins 'concentrée' en H₂¹⁸O que le liquide dont elle est issue. Inversement, lors d'une condensation, les précipitations sont plus 'concentrées' en H₂¹⁸O que la vapeur. La vapeur formée au-dessus des océans est dite "appauvrie" (en H₂¹⁸O par rapport à H₂¹⁶O) par rapport à l'eau de mer. De plus la température de surface de l'eau dans un contexte d'évaporation est très proche de la température locale de l'air. L'étude des inclusions fluides contenues dans ces évaporites peut donner des informations sur la température et la chimie de l'eau à partir de laquelle elles précipitent et sur les conditions atmosphériques sous lesquelles elles se sont formées. Etudier ces fluides nous renseigne donc sur les fluctuations locales de la température à l'échelle d'une journée ou d'une année.

La méthode de décrépitation thermique est une méthode efficace pour extraire les fluides contenus dans les inclusions pour des analyses d'isotopes stables. En l'absence de matière organique, la décrépitation thermique devrait libérer l'eau des inclusions des halites sans fractionnement isotopique. La méthode que nous allons utiliser est celle mise au point par Lecuyer et O'Neil (1994). De façon schématique, cette méthode consiste à broyer les minéraux (< mm), les traiter pour éliminer la phase organique, puis les laver et les écher avant d'en extraire les fluides par décrépitation thermique en les chauffant 20 minutes à une température supérieure à 200°C (explosion des inclusions). Une quantité de 300 µmoles d'H₂O environ est extraite à l'aide d'une ligne d'extraction purifiée. L'eau est ensuite analysée par un spectromètre de masse et les valeurs de ¹⁸O sont calculées en utilisant des équations de bilan de masse.

* Etude microthermométrie :

Cette méthode consiste à observer sous le microscope des inclusions individuelles dans une platine chauffante réfrigérante pour une gamme de températures comprises entre -180°C (avec de l'azote liquide) et +600°C. Elle permet une identification des différentes phases du système gazeux qu'est l'inclusion

L'étude des inclusions à l'aide d'une platine chauffante de type LINKAM est très adaptée pour reconstruire les paléo températures des eaux de surface. En effet, la température d'homogénéisation d'une l'inclusion contenant un liquide et un minéral fils donne la température minimum de l'eau de surface. Lowenstein et Spencer (1990) utilisent la température d'homogénéisation solide-liquide de la sylvite (minéral fils) dans de la halite issue d'une formation dévonienne pour estimer la température de l'eau au Dévonien.

* La spectroscopie Raman

Elle permet de déterminer la composition et la concentration de certains constituants par le phénomène de changement de longueur d'onde caractéristique d'un milieu matériel qui accompagne la diffusion de la lumière. C'est une méthode non destructive et ponctuelle qui permet de connaître la composition de la phase volatile (CH₄, CO₂, N₂, H₂S).

5) L'interprétation des données et la modélisation:

La base de données que nous fournira l'expérimentation nous permettra de modéliser les compositions isotopiques de l'eau en fonction du taux d'évaporation et de la température.

Nous pourrons donc relier les compositions isotopiques des inclusions aqueuses à la composition initiale de l'eau en fonction de la température de l'eau, du taux et de la vitesse d'évaporation.

6) Résultats escomptés :

Ce projet de recherche inclus les analyses des échantillons de roches sédimentaires, et les analyses isotopiques de fossiles ou de fragments (dents) de fossiles que nous possédons déjà et ceux que nous obtiendrons dans les mois à venir. Le groupe de travail dirigé par E. Piovano en Argentine sera en charge de la description détaillée des roches sédimentaires. L'expérience et la reconnaissance internationale des chercheurs impliqués dans ce projet garantissent une excellente résolution des problèmes sédimentologiques, paléontologiques et microstructuraux, qui sont la base fondamentale pour valider l'utilisation des inclusions fluides comme indicateurs paléo environnementaux. Les échantillons de roches sédimentaires seront ensuite étudiés suivant la méthodologie décrite ci dessus. Pour cela nous utiliserons les moyens humains et techniques de l'UMR 5125 de l'Université de Lyon et en particulier de l'équipe CET (Climat Environnement et Tectonique). La grande expérience et la réputation internationale de cette équipe dans l'étude des paléoclimats seront les piliers fondamentaux pour arriver aux objectifs que nous avons fixé. Les deux laboratoires impliqués possèdent déjà les installations nécessaires: microscope électronique; RAMAN; platine chauffante; ligne d'extraction; ICP-MS pour les analyses isotopiques.

Les moyens dont nous disposons:

En France, à l'Université Lyon 1 :

Cette étude se fera au sein de l'équipe CET (Climat Environnement Tectonique de l'UMR 5125) en collaboration avec C. Lecuyer , J.M. Mazin, F. Martinot, Jean Pierre Suc, P Moissette, Jean Jacques Cornée.

Cette UMR possède les moyens humains et techniques pour mener à bien ce projet. En effet Les membres de cette équipe sont connus nationalement et internationalement pour leur expertise dans ce domaine.

Le laboratoire est muni d'une ligne d'extraction purifiée et d'une ICP-MS pour les analyses isotopiques. Au sein de l'UFR des Sciences de la Terre nous possédons une platine chauffante de type LIMKAM (en commun avec l'UMR 5562), un MEB et un spectromètre RAMAN en commun avec l'UMR 5570).

En Argentine, à l'Université de Cordoba

E. Piovano et D Gaiero du Centre d'Investigation Géochimique et des Processus Superficiels de l'Université de Cordoba, Avenida Velez Sarsfield 299, 5000 en Argentine possèdent une parfaite connaissance du terrain et en particulier de conditions de dépôts des évaporites.

Références bibliographiques utilisées dans le texte:

- Benison K.C. and Goldstein R., 1999, Permian paleoclimate data from fluid inclusions in halite. *Chemical Geology*. **154**, 113-132.
- Bertoldi de Pomar 1953- Contribucion al Conocimiento del origen de la Laguna Mar Chiquita de la Provincia de Cordoba. Unpublished PhD Thesis. Universidad Nacional de Cordoba. Argentina, 149pp.
- Colin J.P., A El Albani, F Fürsich, C. Martin-Closas, A. Meunier, J.M. Mazin, J.P. Billon-Bruyat, 2004, Le gisement Purbeckien de vertebraes de Cherves-de Cognac, Charente (SW France): nouvelles données biostratigraphiques. *C.R. Paleoveol.*, **3**, 9-16.
- El Albani A, F Fürsich, J.P. Colin, A. Meunier, P. Hochuli, C. Martin-Closas, J.M. Mazin, J.P. Billon-Bruyat. 2004, Palaeoenvironmental reconstruction of the basal Cretaceous vertebrate bearing beds in the northern part of the Aquitaine Basin (SW France): sedimentological and geochemical evidence. *Facies*, **50**: 195-215.
- Frank H. 1915- Contribucion al conocimiento de las salinas Grandes y la Mar Chiquita. Provincia de Cordoba. *Rev. Centro. Estud. Ingen.* **3**, 91-107.
- Lecuyer C. and O'Neil J.R. 1994, Stable Isotopes compositions of fluid inclusions in biogenic carbonates. *Geochemica Cosmochemica Acta*. **58**, 353-363.
- Martinez D.E. 1991- Caracterizacion Geoquimica de la Laguna Mar Chiquita, Provincia de Cordoba, Argentina, 274 pp.
- Petrichenko I.O., 1979, Methods of study of inclusions in minerals in saline deposits. *Fluid Inclusions Research*, **12**: 114-274.
- Piovano, E. & Ariztegui, D., 2003, Hydrological balance reconstruction beyond instrumental data in subtropical South America: Laguna Mar Chiquita, central Argentina. *Science Highlights*, PAGES Newsletter (www.pages.unibe.ch/shighlight/archive03)
- Piovano, E., Ariztegui, D. & Damatto Moreira, S., 2002, Recent environmental changes in Laguna Mar Chiquita (Central Argentina) : A sedimentary model for a highly variable saline lake. *Sedimentology* **49**, 1371-1384.
- Piovano, E., Ariztegui, D., Bernasconi, S. M. & McKenzie, J. A., 2004, Stable isotopic record of hydrological changes in subtropical Laguna Mar Chiquita (Argentina) over the last 230 years. *The Holocene* **14**/3.
- Roedder E., 1984, The fluids in salts. *American Mineralogist*, **69**: 413-439.
- Von Grumbkow J.B. 1890- Exploracion de Mar Chiquita. *Bol. Inst. Geogr. Argentino*, **XI**, 113-115.